



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA
SOLUBILIDADE DOS ÁCIDOS BÓRICO, BENZÓICO E SALICÍLICO
EM MISTURAS ELETROLÍTICAS**

MSc. RICARDO FRANCISCO PIRES

Uberlândia – MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA
SOLUBILIDADE DOS ÁCIDOS BÓRICO, BENZÓICO E SALICÍLICO
EM MISTURAS ELETROLÍTICAS**

Ricardo Francisco Pires

Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química, área
de concentração em Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

- P667c Pires, Ricardo Francisco, 1982-
Contribuição ao estudo do comportamento da solubilidade dos ácidos
bórico, benzóico e salicílico em misturas eletrolíticas / Ricardo Francisco
Pires. - 2011.
176 p. : il.
- Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Solubilidade - Teses. 3. Solução
eletrolítica - Teses. 4. Ácido benzóico - Teses. 5. Ácido bórico - Teses.
6. Ácido salicílico - Teses. I. Franco Júnior, Moilton Ribeiro. II. Uni-
versidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO
DE RICARDO FRANCISCO PIRES, APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA EM 23/08/2011.**

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Mosilon Ribeiro Franco Junior
(Orientador-PPG-EQ/UFU)


Prof. Dra. Erika Otta Watanabe
(Professor Adjunto UFU)


Prof. Dra. Sandra Cristina Dentias
(Professor Adjunto UFRJ)


Prof. Dra. Taissa Shimomakai de Lira
(PPGEN/CEUNES/UFES)

Dedicatória

Aos meus pais que são meus exemplos de caráter, companheirismo e amor pelo próximo e aos meus irmãos que sempre me acompanharam e me ampararam nos momentos de queda.

AGRADECIMENTOS

É chegado o momento de expressar sinceros agradecimentos:

A Deus, que por sua presença, luz e força sempre me abençoa.

Aos adorados familiares e amigos – tanto aos ‘velhos’ e queridos quanto aos que se revelaram ao longo desse tempo.

Ao Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior, meu muito obrigado pela amizade, carinho, paciência e orientação ao longo de todos estes anos.

À querida Prof^a. Dr^a. Miriam Maria Resende pela paciência em me orientar e contribuir de forma significativa na elaboração desta tese.

Ao Prof. Ubirajara Coutinho Filho que sempre me recebeu de braços abertos e com muita paciência para dar contribuições pertinentes neste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Taísa Shimosakai de Lira pelas excelentes contribuições para eleboração deste trabalho.

Aqui tenho que agradecer duas vezes à mesma pessoa: À amiga desde os tempos de graduação Sandra Cristina Dantas, sempre companheira, e à Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina Dantas que também muito contribuiu nesta tese.

Ao amigo Ricardo Corrêa de Santana, não só pela amizade e auxílio , mas, principalmente, pelo sorriso e bom humor constantes.

Às minhas queridas amigas da pós-graduação Ana Flávia, Leandra Toledo, Beatriz Silvério, Carol Bortolotti, Cássia, Mariana “Onça”, o meu muito obrigado. Sempre levarei vocês dentro do coração.

Aos colegas do laboratório de Catálise pelo companheirismo.

Às minhas adoradas amigas e alunas de iniciação científica Carol Cidrão, Monique Bonito e Rosiane Rocha que muito me ajudaram na parte experimental deste trabalho.

Aos amigos Davi Leonardo, Marcos Roberto, Thiago Padovani, Leandro e José Alberto agradeço de coração por tudo.

Aos técnicos administrativos pelos excelentes serviços prestados.

À Universidade Federal de Uberlândia, em especial à Faculdade de Engenharia Química que está me proporcionando a realização do sonho de ser doutor.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. SOLUBILIDADE.....	5
2.1.1 Solubilidade de sólidos iônicos	5
2.1.2. A natureza dos solventes empregados	7
2.2. ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO	10
2.3 O EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E AS EQUAÇÕES RACIONAIS	14
2.3.1 Equações Racionais.....	15
2.4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE SOLUBILIDADE.....	17
2.5 A CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS.....	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1. APARATO EXPERIMENTAL	39
3.2. REAGENTES QUÍMICOS EMPREGADOS	42
3.3. SISTEMAS ESTUDADOS.....	42
3.4. PREPARO DAS CÉLULAS.....	43
3.5. METODOLOGIA	43
3.6. A ANÁLISE DAS AMOSTRAS	44
3.6.1 A análise das amostras contendo vitaminas	44
3.6.1.1 Escolha dos comprimentos de onda para análise das vitaminas.....	45
3.6.1.2 Curvas de calibração para espectrofotometria das vitaminas	45
3.6.2 A análise das amostras contendo sais	46
3.7. A ESCOLHA DOS TEMPOS DE AGITAÇÃO E DECANTAÇÃO.....	46
3.8. TESTES DE INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DE FUNGOS CONTAMINANTES DE CITROS	49
3.8.1. Preparação do meio de cultura	49
3.8.2 Preparação das soluções inibidoras e do fungo	50

3.9. A CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	51
3.9.1. Ajuste de dados de solubilidade através do uso de equações empíricas.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1. REPRODUÇÃO DE DADOS DA LITERATURA	55
4.2. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BÓRICO ASSOCIADO AO ÁCIDO ASCÓRBICO	57
4.3 SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BÓRICO ASSOCIADO A SAIS	61
4.4. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BÓRICO ASSOCIADO À TIAMINA.	63
4.5. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BENZÓICO ASSOCIADO A SAIS...	67
4.6. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO SALICÍLICO ASSOCIADO A SAIS.	71
4.7. AJUSTES COMPUTACIONAIS.	75
4.7.1. Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido bórico.	75
4.7.2. Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido benzóico	85
4.7.3. Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido salicílico	95
4.8. TESTES MICROBIOLÓGICOS.	103
4.8.1 Resultados dos testes de inibição.	104
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	111
5.1. CONCLUSÕES.....	111
5.2. SUGESTÕES	113
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
APÊNDICE A	123
APÊNDICE B.....	130
APÊNDICE C.....	162
APÊNDICE D	167
APÊNDICE E	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A dissolução de um sólido iônico na água mostrando a hidratação de íons positivos e negativos pelas moléculas muito polares da água (extraído de SOLOMONS, 1996).....	6
Figura 2. A distribuição de cargas na molécula de tetracloreto de carbono.....	8
Figura 3. A orientação tetraédrica na molécula do tetracloreto de carbono provê a ela o caráter apolar.....	8
Figura 4. Aparato experimental - 1. Célula de vidro encamisada, 2. Solução, 3. Excesso do sal, 4. Agitador Magnético, 5. Isolante, 6. Banho Isolado, 7. Bomba e banho termostático, 8. Termômetro, 9. Septo, 10. Camisa, 11. Seringa Termostatizada.....	17
Figura 5. Aparato experimental usado - 1. Solução, 2. Excesso de sal, 3. Agitador Magnético, 4. Camisa, 5. Isolante, 6. Termômetro, 7. Septo, 8. Entrada de água de termostatização, 9. Saída de água de termostatização, 10. Seringa Termostatizada.....	18
Figura 6. Laranja com a doença bolor verde em alto estágio de deterioração.....	37
Figura 7. Laranja sadia e em boas condições de consumo.....	38
Figura 8. Esquema da unidade Experimental: 1, 3 e 5. Células de Equilíbrio; 2, 4 e 6. Agitadores Magnéticos; 8, 9 e 10. Termômetros; 7. Mangueiras de látex; 12. Indicador de temperatura; 13. Septos; 11. Banho Termostático.....	39
Figura 9. Foto de uma das células de equilíbrio: 1. entrada de água; 2. saída de água; 3 e 4. pontos de amostragem; 5. Ponto de inserção da rolha e fixação do termômetro.....	40
Figura 10. Foto de uma das células de equilíbrio durante o experimento-Em detalhe: (1 e 2) pontos de amostragem; (3) rolha (4) termômetro.....	41
Figura 11. Foto das células de equilíbrio utilizadas.....	41
Figura 12. Esquema do preparo experimental para realização dos testes de inibição do crescimento dos fungos.....	50
Figura 13. Solubilidade do ácido benzóico em água em função da temperatura.....	56
Figura 14. Solubilidade do ácido bórico em água em função da temperatura.....	57
Figura 15. Solubilidades para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	58
Figura 16. Solubilidades para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).....	59
Figura 17. Solubilidades para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).....	61
Figura 18. Solubilidades para os sistemas sal(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	62
Figura 19. Solubilidades para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	64
Figura 20. Solubilidades para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3)	65

Figura 21. Solubilidades para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).....	67
Figura 22. Solubilidades do ácido benzóico para sistemas do tipo sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	70
Figura 23. Solubilidades do ácido benzóico para sistemas do tipo sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	71
Figura 24. Solubilidades do ácido salicílico para sistemas do tipo sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	73
Figura 25. Solubilidades do ácido salicílico para sistemas do tipo sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	74
Figura 26. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 1	82
Figura 27. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 2	82
Figura 28. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 1	83
Figura 29. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 2	83
Figura 30. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 1	84
Figura 31. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 2	84
Figura 32. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1	86
Figura 33. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2	87
Figura 34. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1	87
Figura 35. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2	88
Figura 36. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1	89
Figura 37. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2	90

Figura 38. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema CaCl ₂ (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1	91
Figura 39. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema CaCl ₂ (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2	92
Figura 40. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1	93
Figura 41. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2	93
Figura 42. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1	94
Figura 43. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2	94
Figura 44. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1	96
Figura 45. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2	96
Figura 46. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1	97
Figura 47. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2	98
Figura 48. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1	99
Figura 49. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2	99
Figura 50. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1	100
Figura 51. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2	101
Figura 52. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1	101
Figura 53. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2	102
Figura 54. Esquema mostrando a disposição das placas contendo diferentes concentrações de solução inibidora	103

Figura 55. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3): (a) foto do primeiro dia; (b) foto do quarto dia.....	104
Figura 56. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3). (a) foto do primeiro dia; (b) foto do quarto dia.....	105
Figura 57. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3). (a) foto do primeiro dia; (b) foto do quarto dia.....	106
Figura 58. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3). (a) foto do primeiro dia; (b) foto do quarto dia.....	107
Figura 59. Testes de inibição no quarto dia de acompanhamento do crescimento dos fungos testando NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3). (a) foto do primeiro dia; (b) foto do quarto dia.....	108
Figura 60. Testes de inibição no quarto dia de acompanhamento do crescimento dos fungos testando NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3). (a) foto do primeiro dia; (b) foto do quarto dia.....	108
Figura 61. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3). (a) foto do primeiro dia; (b) foto do quarto dia.....	109
Figura 62. Curva de calibração para o sistema ácido ascórbico(1) + água(2) + ácido bórico(3).....	124
Figura 63. Curva de calibração para o sistema ácido ascórbico(1) + água(2) + ácido bórico(3)+ etanol (4).....	125
Figura 64. Curva de calibração para o sistema ácido ascórbico(1) + etanol(2) + ácido bórico(3).....	126
Figura 65. Curva de calibração para o sistema tiamina(1) + água(2) + ácido bórico(3).....	127
Figura 66. Curva de calibração para o sistema tiamina(1) + água(2) + ácido bórico(3) + etanol(4).....	128
Figura 67. Curva de calibração para o sistema tiamina(1) + etanol(2) + ácido bórico(3). ...	129
Figura 68. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 3 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4). ..	130

Figura 69. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 3 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).....	130
Figura 70. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).	131
Figura 71. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).....	131
Figura 72. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 3 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).....	132
Figura 73. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 3 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).	132
Figura 74. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).....	133
Figura 75. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).	133
Figura 76. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	134
Figura 77. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	134
Figura 78. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	135
Figura 79. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	135
Figura 80. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	136
Figura 81. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3)	136
Figura 82. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	137
Figura 83. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).	137
Figura 84. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	138
Figura 85. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).	138

Figura 86. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	139
Figura 87. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).	139
Figura 88. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	140
Figura 89. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	140
Figura 90. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	141
Figura 91. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	141
Figura 92. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	142
Figura 93. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).	142
Figura 94. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	143
Figura 95. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	143
Figura 96. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	144
Figura 97. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).	144
Figura 98. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	145
Figura 99. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).	145
Figura 100. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema CaCl ₂ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	146
Figura 101. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema CaCl ₂ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	146
Figura 102. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema CaCl ₂ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	147

Figura 103. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema CaCl ₂ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	147
Figura 104. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	148
Figura 105. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	148
Figura 106. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	149
Figura 107. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	149
Figura 108. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	150
Figura 109. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).	150
Figura 110. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	151
Figura 111. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido benzóico(2)+água(3).	151
Figura 112. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	152
Figura 113. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	152
Figura 114. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	153
Figura 115. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	153
Figura 116. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	154
Figura 117. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	154
Figura 118. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	155
Figura 119. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	155

Figura 120. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	156
Figura 121. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3). ..	156
Figura 122. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	157
Figura 123. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3). ..	157
Figura 124. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	158
Figura 125. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	158
Figura 126. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	159
Figura 127. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema Na ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	159
Figura 128. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	160
Figura 129. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3). ..	160
Figura 130. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	161
Figura 131. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 6 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3). ..	161
Figura 132. Fotografia do aparato experimental utilizado na calibração dos termômetros utilizados nos experimentos-(1, 2 e 3) termômetros; (4) suporte e garras; (5) banho termostático.....	162
Figura 133. Curva de calibração do termômetro 1.....	165
Figura 134. Curva de calibração do termômetro 2.....	165
Figura 135. Curva de calibração do termômetro 3.....	166
Figura 136. Dimensões e cotas em mm de uma das células de equilíbrio.	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das constantes dielétricas dos solventes empregados no preparo das misturas eletrolíticas iniciais.....	10
Tabela 2. Especificação dos reagentes utilizados.....	42
Tabela 3. Sistemas estudados neste trabalho.....	43
Tabela 4. Concentrações dos sais e vitaminas usadas nas misturas iniciais de solventes.....	47
Tabela 5. Valores das variáveis tempo de agitação e tempo de decantação (em min) que foram avaliados no planejamento de experimentos juntamente com as molalidades do ácido bórico.....	48
Tabela 6. Composição do meio Czapek utilizado para cultura dos fungos.....	50
Tabela 7. Solubilidade do Ácido Benzóico para o sistema Ácido Benzóico(2)+água(1).....	55
Tabela 8. Solubilidade do Ácido bórico para o sistema Ácido bórico(2)+água(1).....	56
Tabela 9. Solubilidades do ácido bórico, em molalidades, para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3), obtidas em cada experimento isotérmico.....	57
Tabela 10. Solubilidades do ácido bórico para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).....	58
Tabela 11. Solubilidades do ácido bórico para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).....	60
Tabela 12. Solubilidades do ácido bórico para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).61	
Tabela 13. Solubilidades do ácido bórico para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) ..62	
Tabela 14. Solubilidades do ácido bórico para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).62	
Tabela 15. Solubilidades do ácido bórico para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3).....	63
Tabela 16. Solubilidades do ácido bórico para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).....	65
Tabela 17. Solubilidades do ácido bórico para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).....	66
Tabela 18. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	68
Tabela 19. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	68
Tabela 20. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	68

Tabela 21. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema $\text{CaCl}_2(1)+$ ácido benzóico(2)+água(3).....	69
Tabela 22. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+$ ácido benzóico(2)+água(3).....	69
Tabela 23. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+$ ácido benzóico(2)+água(3).....	69
Tabela 24. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema $\text{NaCl}(1)+$ ácido salicílico (2)+água(3).....	71
Tabela 25. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema $\text{KCl}(1)+$ ácido salicílico(2)+água(3).....	72
Tabela 26. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema $\text{NaBr}(1)+$ ácido salicílico(2)+água(3).....	72
Tabela 27. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+$ ácido salicílico(2)+água(3).....	72
Tabela 28. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+$ ácido salicílico(2)+água(3).....	73
Tabela 29. Resultados dos parâmetros dos ajustes 3 e 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).	75
Tabela 30. Resultados do ajuste 4 para os sistemas ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4)	75
Tabela 31. Resultados do ajuste 3 para os sistemas ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4)	77
Tabela 32. Resultados dos parâmetros dos ajustes 3 e 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).....	78
Tabela 33. Resultados dos parâmetros dos ajustes 3 e 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).....	78
Tabela 34. Resultados do ajuste 4 para os sistemas tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4)	79
Tabela 35. Resultados do ajuste 3 para os sistemas tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4)	80
Tabela 36. Resultados dos parâmetros dos ajustes 1 e 2 para os sistemas sal(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+água(3).....	81
Tabela 37. Resultados dos parâmetros dos ajustes 1 e 2 para todos os sistemas do tipo sal(1)+ ácido benzóico(2)+ água(3)	85

Tabela 38. Resultados dos parâmetros reestimados do ajuste 2 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	89
Tabela 39. Resultados dos parâmetros reestimados do ajuste 2 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).....	91
Tabela 40. Resultados dos parâmetros dos ajustes 1 e 2 para os sistemas tipo sal(1)+ ácido salicílico(2)+ água(3).....	95
Tabela 41. Resultados dos parâmetros reestimados do ajuste 2 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).....	97
Tabela 42. Resultados dos parâmetros reestimados dos ajustes 1 e 2 para o sistema K ₂ SO ₄ (1)+ácido salicílico(2)+água(3).	102
Tabela 43. Concentrações de ácido ascórbico nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.....	123
Tabela 44. Concentrações de ácido ascórbico nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.....	124
Tabela 45. Concentrações de ácido ascórbico nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.....	125
Tabela 46. Concentrações de vitamina B1 nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.	126
Tabela 47. Concentrações de vitamina B1 nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.	127
Tabela 48. Concentrações de vitamina B1 nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.	128
Tabela 49. Dados experimentais para a calibração dos termômetros-1 ^a temperatura.....	163
Tabela 50. Dados experimentais para a calibração dos termômetros-2 ^a temperatura.....	164
Tabela 51. Dados experimentais para a calibração dos termômetros-3 ^a temperatura.....	164
Tabela 52. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1.	168
Tabela 53. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2.	168
Tabela 54. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 1.	169
Tabela 55. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 2.	169

Tabela 56. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1	169
Tabela 57. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2	170
Tabela 58. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1	170
Tabela 59. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2	170
Tabela 60. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1	170
Tabela 61. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2	171
Tabela 62. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 1	171
Tabela 63. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 2	171
Tabela 64. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de CaCl ₂ e molalidades calculadas pelo ajuste 1	172
Tabela 65. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de CaCl ₂ e molalidades calculadas pelo ajuste 2	172
Tabela 66. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de Na ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 1	172
Tabela 67. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de Na ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 2	173
Tabela 68. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de K ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 1	173
Tabela 69. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de K ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 2	173
Tabela 70. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1	174
Tabela 71. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2	174
Tabela 72. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1	174

Tabela 73. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2	175
Tabela 74. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 1	175
Tabela 75. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 2	175
Tabela 76. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de Na ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 1.....	176
Tabela 77. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de Na ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 2.....	176
Tabela 78. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de K ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 1.....	176
Tabela 79. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de K ₂ SO ₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 2.....	177

LISTA DE SÍMBOLOS

a_i	- atividade do componente i
ϵ	- constante dielétrica
μ_i	- potencial químico do componente i
R	- Constante universal dos gases
T	- Temperatura absoluta
μ_i^0	- Potencial químico do componente i em estado padrão
μ_i^*	- Potencial químico do componente i em estado padrão independente da composição
ζ_i	- Alguma concentração definida
γ_i	- Coeficiente de atividade do componente i
$\gamma_i^{(c)}$	- Coeficiente de atividade expresso em termos de molaridade
$\gamma_i^{(m)}$	- Coeficiente de atividade expresso em termos de molalidade
m_i	- molalidade do componente i
$M_{v+}X_{v-}$	- Eletrólito eletricamente neutro
v_+	- número de íons positivos
v_-	- número de íons negativos
z_+	- Carga do íon positivo
z_-	- Carga do íon negativo
m_+^-	- molalidade iônica média
γ_+^-	- Coeficiente de atividade iônica médio
a_+^-	- Atividade iônica média
μ_{MX}	- Potencial químico do eletrólito MX
$\mu_i^\circ(M^{z^+})$	- Potencial químico do íon M, em solução que a concentração de M seja 1
m_{MX}	- Molalidade do eletrólito MX
C_1	- Concentração do eletrólito secundário
m_2	- Molalidade do eletrólito principal
t	- tempo
DP	- Desvio padrão das amostras
$m_2^{\text{Eq } i}$	- Molalidade do eletrólito principal ajustada pela equação i.
m_2^{Sat}	- Molalidade experimental do eletrólito principal
$D.R.$	- Desvio relativo entre a molalidade experimental e a molalidade ajustada
$D.A.$	- Desvio absoluto entre a molalidade experimental e a molalidade ajustada

RESUMO

O conhecimento da solubilidade de um eletrólito em um solvente, ou numa mistura de solventes, é de extrema importância para a indústria química, alimentícia ou farmacêutica e também no projeto de alguns equipamentos industriais. Além disso, este conhecimento é importante para os estudos de modelagem para a predição de dados de solubilidade. Neste trabalho foram determinadas experimentalmente as solubilidades dos ácidos benzóico, bórico e salicílico num solvente puro ou numa mistura solvente+eletrólito (sal ou vitamina). Foram avaliados vinte e dois sistemas, sem que houvesse formação de duas fases líquidas. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 293,0 a 313,0K à pressão atmosférica constante. Um método direto foi empregado na obtenção dos dados experimentais. O equipamento experimental utilizado, consistiu de vasos encamisados de vidro pyrex conectados em série, denominados de células, interligados por uma mangueira de látex e conectados a um banho termostático. As amostras foram retiradas apenas da mistura líquida sobrenadante por meio de seringa de vidro e analisadas através de gravimetria e espectrofotometria ou por titulação. Como resultados deste trabalho, foram obtidos valores experimentais de solubilidade dos ácidos benzóico, bórico e salicílico em misturas eletrolíticas à temperatura constante e pressão atmosférica. Além dos estudos experimentais, também foi possível correlacionar os dados experimentais estimando parâmetros de equações racionais disponíveis na literatura e convenientemente modificadas para adequação aos dados do presente trabalho. Os resultados dos ajustes foram comparados com os dados obtidos experimentalmente para as solubilidades dos ácidos. Resultados de solubilidade eletrólito-solvente puro mostraram boa concordância com valores fornecidos pela literatura, apresentando desvios relativos máximos da ordem de 11,5%. Dados inéditos de solubilidade foram obtidos. Alguns valores de solubilidade dos ácidos bórico e benzóico em misturas eletrolíticas foram utilizados no preparo de soluções para testar a inibição do crescimento de fungos contaminantes de laranjas. Em geral, os ácidos estudados nesta tese mostraram resultados satisfatórios na inibição do crescimento do fungo testado sendo o ácido benzóico o que apresentou melhores resultados dentre os ácidos testados.

PALAVRAS-CHAVE: Solubilidade; Misturas eletrolíticas; Solventes, Ácidos.

ABSTRACT

The Knowledge of the solubility of an electrolyte in a solvent or a mixture of solvents is extremely important for the chemical, pharmaceutical and food industry and also in the design of some industrial equipment. Moreover, this knowledge is important for modeling studies for the prediction of solubility data. In this work the solubility of benzoic, boric and salicylic acid in a pure solvent or a mixture of solvent + electrolyte (salt or vitamin) was determined experimentally. It was evaluated twenty-two systems, with no formation of two liquid phases. Measurements were performed in the temperature range from 293.0 to 313.0 K at atmospheric pressure constant. A direct method was employed to obtain the experimental data. The experimental equipment used consisted of Pyrex glass jacketed vessels connected in series, called cells, connected by a rubber hose and connected to a thermostatic bath. The samples were withdrawn only from the supernatant liquid mixture with a glass syringe and analyzed by gravimetry and spectrophotometry or titration. As results of this study, experimental solubility values of benzoic, boric and salicylic acid in electrolyte mixture were obtained at constant temperature and atmospheric pressure. In addition to experimental studies, it was possible to correlate the experimental data by estimating parameters of rational equations available in literature and conveniently modified to fit the data of this work. The adjusted results were compared with the data obtained experimentally for the acid solubilities. The results of pure solvent-soluble electrolyte showed good agreement with the literature results (maximum deviation of 11.5%). Original data for solubility were obtained in this work. Some solubility values in mixtures of acids were used to prepare electrolyte solutions tested in inhibition of orange's fungi growth. Most of cases, the tested acids showed satisfactory results in inhibiting the growth of the fungus and the benzoic acid presented the best results among the acids tested.

KEY WORDS: Solubility; Electrolyte Mixtures; Solvents; Acids.

1. INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, alguns processos industriais e naturais requerem informações provenientes de misturas que se encontram em equilíbrio de fases contendo, ou não, eletrólitos. Alguns exemplos são: processos de precipitação e cristalização; dessalinização da água; controle da poluição na água; extração e destilação; produção do gás natural de aquíferos de alta pressão em que o gás natural está em equilíbrio com salmouras; processamento de alimentos; produção de fertilizantes entre outros (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

A precisão que se obtém, em projetos de equipamentos para a indústria química, está intimamente relacionada com a qualidade dos dados experimentais utilizados para a obtenção de parâmetros de equações, que serão utilizadas. Um exemplo interessante e ilustrativo é o caso industrial da extração líquido-líquido em que os dados de solubilidade de compostos orgânicos são fundamentais e nem sempre estão disponíveis na literatura (MALAGONI, 2006).

Muito frequentemente, os sistemas de interesse consistem em sais inorgânicos dissolvidos em solventes aquosos ou orgânicos ou ainda em misturas de solventes. Enquanto os dados de solubilidade para a água como solvente estão facilmente disponíveis na literatura para uma quantidade grande de sais (LINKE, 1965; STEPHEN & STEPHEN, 1964), dados para solventes aquosos-orgânicos ou para misturas solventes multicomponentes orgânicos são muito escassos, obsoletos ou não existem para alguns casos (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Este estudo tem como objetivo geral aplicar do método estático, já utilizado no laboratório de Termodinâmica da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) (OLIVEIRA, 2004; MALAGONI, 2006; PIRES, 2007; OLIVEIRA, 2009) visando a determinação experimental da solubilidade dos ácidos benzóico, bórico e salicílico em misturas eletrolíticas, à temperatura constante.

Como objetivos específicos deste trabalho tem-se o ajuste de duas equações, também chamadas de equações ou modelos racionais, aos dados experimentais obtidos em laboratório. Utilização dos dados de solubilidade obtidos em laboratório no sentido de se investigar a utilização dos ácidos bórico e benzóico no preparo de soluções a serem testadas na inibição do crescimento de fungos contaminantes de citros, principalmente o fungo *Penicillium Digitatum*.

Uma revisão a respeito de solubilidade de eletrólitos em solventes puros e em misturas de solventes, apontou este tema, dentro do contexto do equilíbrio sólido-líquido, como um assunto de grande utilidade no âmbito da Engenharia Química. Notou-se que sais

bem como os ácidos benzóico, bórico e salicílico, são solutos de interesse da indústria química. Desta forma, optou-se em contribuir na obtenção de dados experimentais destes ácidos em misturas contendo um eletrólito em concentração conhecida.

Uma busca na literatura, seguida de um planejamento de experimentos inicial, auxiliou a nortear o trabalho experimental no sentido de se obter os tempos de agitação e decantação que seriam adotados para as misturas.

De posse dos valores dos tempos de agitação e decantação, procurou-se reproduzir resultados já publicados na literatura (APELBLAT *et al* (2006), OLIVEIRA *et al* (2006), OLIVEIRA (2009)) que, em linhas gerais, foram dados de solubilidade utilizando técnica semelhante à adotada nesta tese.

Os solutos de interesse foram os ácidos benzóico, bórico e salicílico. Os eletrólitos ácido ascórbico, tiamina, cloreto de sódio, o cloreto de potássio, cloreto de cálcio, brometo de sódio, sulfato de sódio e sulfato de potássio foram empregados como eletrólitos secundários, isto é, foram empregados nas misturas eletrolíticas iniciais em concentração insaturada e previamente conhecida. Os solutos de interesse, os ácidos, foram solubilizados nas misturas água+soluto secundário ou água+etanol+soluto secundário.

Outro aspecto a ser abordado na escolha dos sistemas estudados nesta tese foi a ausência, na literatura pesquisada, de dados de solubilidade de um eletrólito principal (ácido) numa mistura eletrolítica. Somando-se a este fato, deve-se também salientar a possibilidade da aplicação prática tanto dos eletrólitos principais, ácido benzóico e ácido bórico, bem como dos eletrólitos secundários, sais ou vitaminas, como inibidores do crescimento de fungos contaminantes de citros.

No Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, serão apresentadas as técnicas existentes na literatura para se determinar a solubilidade de um soluto, podendo ser um eletrólito, em uma mistura eletrolítica do tipo água+eletrólito secundário ou do tipo água+etanol+eletrólito secundário. Também será apresentado um breve histórico a respeito da conservação de frutas frescas e aumento de tempo de prateleira de frutos.

O procedimento experimental para obtenção dos dados de solubilidade, encontra-se descrito no Capítulo 3. Neste capítulo, serão informadas, detalhadamente, as técnicas de análise adotadas que, via de regra, têm sido uma rotina no laboratório de Termodinâmica da Universidade Federal de Uberlândia.

No Capítulo 4, “Resultados e Discussão”, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para os sistemas de trabalho. Os dados experimentais de solubilidade foram correlacionados em função da temperatura e da concentração do eletrólito secundário

na mistura inicial livre do eletrólito de interesse, no caso, os ácidos benzóico, bórico e salicílico. A correlação consiste no ajuste de parâmetros empregando-se equações empíricas largamente conhecidas na literatura. São também mostrados neste capítulo os resultados dos testes de inibição do crescimento de fungos contaminantes de citros.

Finalmente, as conclusões a respeito do comportamento dos solutos estudados em misturas eletrolíticas no que diz respeito à influência da temperatura e da presença de outro soluto encontram-se no Capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SOLUBILIDADE

Para ANDRADE *et al.* (2004), solubilidade, por definição, é a concentração de soluto dissolvido em um solvente em equilíbrio com o soluto não dissolvido à temperatura e pressão especificadas, ou seja, é a medida da quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em um determinado solvente. O tamanho molecular (ou iônico), a polaridade (ou carga), forças dispersivas e dipolares, ligações de hidrogênio e a temperatura são fatores que se destacam na determinação da solubilidade e devem ser considerados no seu entendimento.

Pode-se colocar como regra geral, que:

- ✓ Substâncias polares dissolvem substâncias polares. As substâncias polares também dissolvem substâncias iônicas;
- ✓ Substâncias apolares dissolvem substâncias apolares.

O termo solubilidade é utilizado tanto para designar o fenômeno qualitativo do processo (dissolução), como para expressar quantitativamente a concentração das soluções. A solubilidade de uma substância depende da natureza do soluto e do solvente, assim como da temperatura e da pressão do sistema. Pode-se, ainda, definí-la como a tendência do sistema em alcançar o valor máximo de entropia (WIKIPEDIA, 2005).

O processo de interação entre as moléculas do solvente e as partículas do soluto para formar agregados é denominado solvatação, e se o solvente for a água, hidratação.

2.1.1 Solubilidade de sólidos iônicos

Segundo SOLOMONS (1996), as forças intermoleculares são de grande importância na explicação das solubilidades das substâncias. A dissolução de um sólido em um líquido é, sob vários aspectos, semelhantes à fusão de um sólido. A estrutura cristalina ordenada do sólido é destruída, e o resultado é a formação de um arranjo mais desordenado das moléculas (ou íons) na solução. No processo de dissolução, as moléculas ou íons também devem-se separar uma das outras e, para que isto aconteça, é necessário fornecer energia. A energia requerida para vencer a energia da rede e as atrações intermoleculares ou interiônicas é a energia liberada na formação de novas forças atrativas entre o soluto e o solvente.

Considere a dissolução de uma substância iônica como um exemplo. Neste caso, tanto a energia da rede como as atrações interiônicas são grandes. Verifica-se que somente a água e alguns poucos solventes polares são capazes de dissolver compostos iônicos. Estes

solventes dissolvem compostos iônicos por hidratação ou solvatação dos íons. A Figura 1 apresenta a dissolução de um sólido iônico na água.

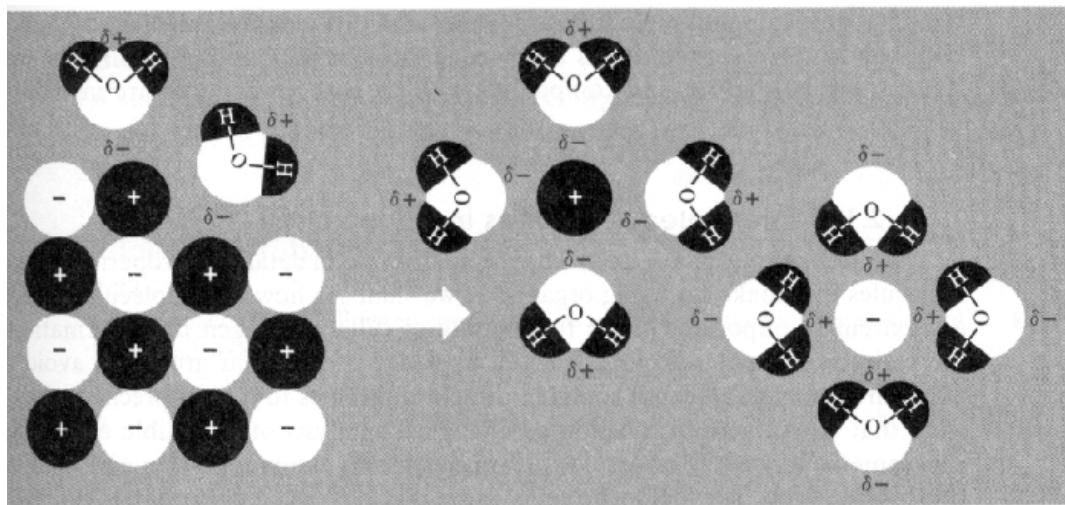


Figura 1. A dissolução de um sólido iônico na água mostrando a hidratação de íons positivos e negativos pelas moléculas muito polares da água (extraído de SOLOMONS, 1996).

As moléculas da água, em virtude da sua alta polaridade, bem como de sua forma compacta, podem circundar efetivamente os íons, à medida que estes saem da superfície do cristal. Íons positivos são circundados por moléculas de água em que a extremidade negativa do dipolo da água fica voltada para o íon positivo; os íons negativos são solvatados de maneira exatamente oposta à descrita para os íons positivos. As forças de atração dipolo-íon são muito fortes, já que a água é altamente polar e é capaz de formar fortes pontes de hidrogênio. A energia liberada na formação destas é suficiente para superar tanto a energia da rede, como as atrações interiônicas no cristal.

A regra que permite prever solubilidades estabelece que “os semelhantes dissolvem-se nos semelhantes”. Compostos polares e iônicos têm tendência a se dissolverem em solventes polares. Líquidos polares são geralmente, miscíveis entre si, em todas as proporções. Sólidos apolares são, em geral, solúveis em solventes apolares. Por outro lado, sólidos apolares são insolúveis em solventes polares. Líquidos apolares são, geralmente, mutuamente miscíveis, mas líquidos apolares e líquidos polares são “como o óleo e a água”, não se misturam.

Pode-se compreender a razão deste fato, se compreender que, quando duas substâncias de polaridades semelhantes se misturam, as “novas” forças intermoleculares que se formam na solução são muito semelhantes àquelas que já existem em cada uma das

substâncias em separado. A miscibilidade do tetracloreto de carbono apolar com um alcano apolar é um exemplo. As moléculas da água, muito polares, são provavelmente capazes de induzir polarizações em moléculas de alcanos, polarizações estas suficientemente fortes para gerar forças de atração entre elas. Entretanto, água e alcanos não são miscíveis entre si, porque a dissolução do alcano em água requer a separação das moléculas de água que tem, entre si, grandes forças de atração. Já o etanol e a água são miscíveis em todas as proporções. Neste exemplo, ambas as moléculas são polares e as novas forças de atração são tão fortes quanto as que já existem, pois, neste caso, ambos os compostos são capazes de formar pontes de hidrogênio.

Segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), a solubilidade é uma forte função das forças intermoleculares entre o soluto e o solvente, e a regra "semelhante dissolve semelhante" não é mais do que uma declaração empírica. Mostra também que, na ausência de efeitos químicos específicos, as forças intermoleculares entre espécies quimicamente similares conduzem a uma menor entalpia da solução do que aquelas espécies quimicamente diferentes. Sabendo-se que a dissolução é acompanhada por uma diminuição na energia de Gibbs, uma entalpia baixa é mais favorável à solubilização.

2.1.2 A natureza dos solventes empregados

Segundo SOLOMONS (1996), o momento de dipolo é uma propriedade física determinante da natureza polar ou não das moléculas, podendo ser medida experimentalmente e é definida como o produto da magnitude das cargas em unidades eletrostáticas (esu) e a distância que as separa em centímetros (cm).

$$\text{Momento de dipolo} = \text{carga (em esu)} \times \text{distância (em cm)}$$

$$\mu = e.d$$

As cargas são tipicamente da ordem de 10^{-10} esu e as distâncias são da ordem de 10^{-8} cm. Dessa forma, os momentos de dipolo são tipicamente da ordem de 10^{-18} esu.cm. Esta unidade 10^{-18} esu.cm é definida como 1 debye e abreviada como D.

As direções da polaridade das ligações são determinadas pelas diferenças de eletronegatividade dos elementos químicos envolvidos. Ligações entre átomo de elementos químicos diferentes serão sempre polares, sendo apolares apenas as ligações entre elementos químicos iguais. A polaridade de uma molécula tem a ver com a geometria molecular, isto é, com a disposição espacial dos elementos formadores da molécula.

Considerando, por exemplo, a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4). Devido à eletronegatividade do cloro (Cl) ser maior que a do carbono (C), cada ligação C-Cl na

molécula de CCl_4 é polar. Cada átomo de cloro tem uma carga negativa parcial e cada átomo de carbono é considerado positivo. Considerando que a molécula de CCl_4 apresenta geometria tetraédrica, os centros de carga positiva e negativa na molécula são coincidentes o que mostra que a molécula como um todo é apolar. A Figura 2 mostra esquematicamente a distribuição de cargas na molécula de CCl_4 .

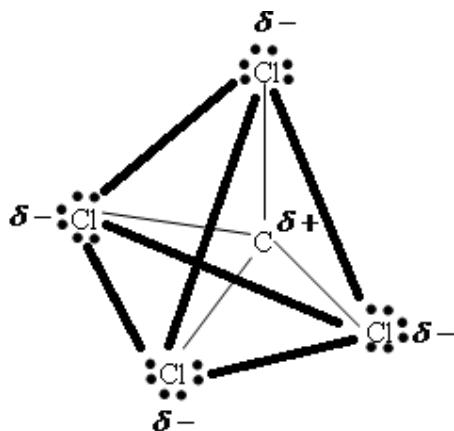


Figura 2. A distribuição de cargas na molécula de tetracloreto de carbono.

Este resultado pode ser ilustrado por uma maneira um pouco diferente. Se forem usados vetores para representar a direção das polaridades de cada ligação, o arranjo dos elementos formadores da molécula fica como o mostrado na Figura 3. Sendo os momentos de dipolo vetores de mesma magnitude e arranjados em disposição de tetraedro, seus efeitos se cancelam e o momento de dipolo resultante da molécula é zero. Portanto esta é uma molécula apolar.

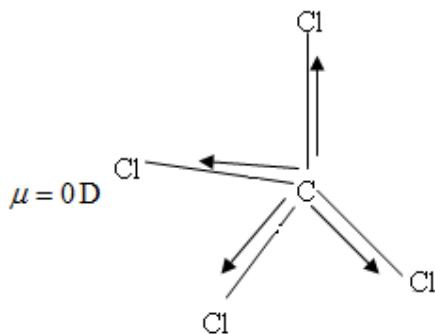


Figura 3. A orientação tetraédrica na molécula do tetracloreto de carbono provê a ela o caráter apolar.

No caso de uma molécula polar, apresenta-se como exemplo, a molécula de clorometano (CH_3Cl) que tal qual a molécula de CCl_4 também tem geometria tetraédrica. A

diferença porém, é que a ligação C-Cl é altamente mais polar que a ligação C-H. Tal fato ocorre devido a diferença de eletronegatividades dos átomos de carbono e hidrogênio na ligação C-H ser muito inferior à diferença de eletronegatividades na ligação C-Cl. Diante disso, o momento de dipolo resultante nesta molécula não é nulo e tem valor de 1,87D.

Diante do exposto, em se tratando dos solventes empregados neste trabalho, água (H_2O) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), os dois são solventes compostos por moléculas que possuem geometrias que inviabilizam o momento de dipolo resultante ser nulo. Dessa forma, percebe-se que estes solventes possuem, os dois, a mesma natureza (solventes polares). Os valores dos momentos de dipolo da água e do etanol são respectivamente 1,8 e 1,7.

Uma outra variável que pode caracterizar os solventes (ou misturas destes) empregados neste trabalho bem como explicar a maior ou menor solubilização dos eletrólitos de interesse deste estudo nas misturas eletrolíticas empregadas é a constante dielétrica dos solventes.

A constante dielétrica (ϵ) de um solvente é uma propriedade física que é influenciada pelas atrações interatômicas e intermoleculares. É uma medida da eficiência do solvente para a separação e estabilização dos eletrólitos em seus respectivos íons em solução (JOUYBAN *et al.*, 2004). DAY & UNDERWOOD (1991) reportam que solventes com constantes dielétricas elevadas promovem a dissociação completa dos eletrólitos ao passo que em solventes de constante dielétrica baixa, a dissociação de íons não é alta.

O comportamento de eletrólitos em solução pode ser fortemente afetado pela constante dielétrica do meio e esta propriedade pode ser usada, na prática, como uma ferramenta para comparar a solubilidade de um eletrólito em dois ou mais solventes.

A constante dielétrica (ϵ) pode ser determinada por oscilometria, em que a frequência de um sinal é mantida constante pela mudança da capacitância entre as duas placas paralelas. O líquido para o qual a constante dielétrica será medida é colocado num recipiente de vidro entre as duas placas durante a experiência (MARTIN *et al.*, 1993).

Misturas de solventes têm sido empregadas em diferentes campos do conhecimento incluindo ciências farmacêuticas e química analítica. O conhecimento da constante dielétrica de misturas de solventes é necessário, por exemplo, para correlacionar/prever a solubilidade de uma droga e da estabilidade química da mesma, numa mistura água+co-solvente. A solubilidade de um fármaco em misturas de solventes (DUMANOVIC *et al.*, 1992), a dissociação de drogas (NEWTON *et al.*, 1982), a estabilidade química de produtos farmacêuticos (SINGH & GUPTA, 1988; SANYUDE *et al.*, 1991) poderiam ser explicados considerando a constante dielétrica do solvente do sistema. O efeito da constante dielétrica

pode ser avaliado sobre a conversão ácida da sacarose (Amis e Holmes, 1949), taxa de sedimentação de suspensões concentradas (Alexander *et al.*, 1992) até mesmo em reações de fotoisomerização (IKEDA *et al.*, 2002). Constantes dielétricas têm sido utilizadas como variáveis independentes para explicar mobilidade eletroforética de analitos em tubos capilares (SCHWER & KENNDLER, 1991; SALIMI-MOOSAVI & CASSIDY, 1996). As aplicações de constantes dielétricas de solventes e misturas destes em sistemas farmacêuticos foi publicada por CRAIG (1995).

O método mais comum utilizado para o cálculo de constantes dielétricas de uma mistura ideal de solventes é a média das constantes dielectricas dos componentes da mistura ponderada pela concentração desses componentes na mistura (CHIEN, 1984; DUMANOVIC *et al.*, 1992). No entanto, a maioria das misturas de solventes, farmacêuticos por exemplo, exibem um alto grau de interações intermoleculares e seus comportamentos são altamente não ideais (AMIRJAHED & BLAKE, 1975). Portanto, as constantes dielétricas de tais sistemas de solventes não é de se esperar que obedeçam a esta regra aditiva.

Os valores das constantes dielétricas para o etanol e para a água nas temperaturas de trabalho deste estudo estão reportados na Tabela 1. Nota-se então que os valores para as constantes dielétricas da água são bem maiores que os valores das constantes para o etanol nas mesmas temperaturas.

Tabela 1. Valores das constantes dielétricas dos solventes empregados no preparo das misturas eletrolíticas iniciais.

T(K)	$\epsilon(\text{H}_2\text{O})$	$\epsilon(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$
293,15	80,37	25,00
303,15	76,73	23,55
313,15	73,12	22,20

2.2. ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO

Para discutir solubilidade de solutos não voláteis, segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), deve-se primeiramente observar a termodinâmica das soluções que contêm um soluto não volátil em um solvente volátil. Como mostrado abaixo, para um componente i a temperatura, pressão e composição conhecidas, a atividade a_i coeficiente de atividade c são relacionados ao potencial químico μ_i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (2.1)$$

em que μ_i^0 representa o potencial químico de i em algum estado padrão convenientemente definido e ξ_i é alguma concentração convenientemente definida. Para misturas de líquidos voláteis e não eletrólitos, define-se μ_i^0 como potencial padrão do líquido i puro a temperatura e pressão do sistema. Nesse caso as frações molares (ou volumétricas) são tipicamente usadas para ξ_i .

Para uma mistura contendo um soluto não volátil dissolvido num solvente, usa-se a equação 2.1 para o solvente com a definição convencional de μ_i^0 . Entretanto, para um soluto não volátil, um líquido i puro a temperatura e pressão do sistema não é o estado padrão conveniente porque para a maioria dos casos, em temperaturas e pressões normais, um soluto não volátil puro não pode existir como um líquido.

Para o soluto dissolvido, o potencial químico é escrito como

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (2.2)$$

em que μ_i^* é o potencial químico de i no estado padrão, independente da composição, mas dependente da temperatura, da pressão, e da natureza do soluto e do solvente. Uma escolha conveniente para μ_i^* é o potencial químico de i em uma solução ideal hipotética de i no solvente, na temperatura e pressão do sistema e com concentração unitária ($\xi_i=1$). Nesta solução ideal, $\gamma_i = 1$ para todas as composições. Na solução real, se $\gamma_i \rightarrow 1$ também $\xi_i \rightarrow 0$.

É um erro comum dizer que o estado padrão para o soluto é o soluto a temperatura e pressão do sistema na diluição infinita. Isso não é correto; na diluição infinita, o potencial químico do soluto é ∞ . O potencial químico do soluto i no estado padrão, deve ser em uma concentração fixa (não zero). Essa concentração é unitária. A concentração unitária é usada porque tem logaritmo zero.

Quando fazemos $\xi_i = c_i$, a equação anterior fica:

$$\mu_i = \mu_i^\diamond + RT \ln(\gamma_i^{(c)} \xi_i) \quad (2.3)$$

onde o $\gamma_i^{(c)}$ é o coeficiente de atividade com a concentração expressa em termos de molaridade. O estado padrão é o estado hipotético, ideal, 1-molar de uma solução do soluto i no solvente j . Porque no comportamento real a solução se comporta como ideal na diluição infinita $\gamma_i^{(c)} \rightarrow 1$ e $c_i \rightarrow 0$.

É mais conveniente usar a escala de molalidade para a concentração porque assim não requer dados de densidade. Quando fazemos $\xi_i = m_i$, obtém-se

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i^{(m)} \xi_i) \quad (2.4)$$

onde $\gamma_i^{(m)}$ é o coeficiente da atividade com a concentração expressa em termos da molalidade. O estado padrão é hipotético de uma solução 1-molal, ideal do soluto i no solvente j. Porque no comportamento real a solução se comporta como ideal na diluição infinita $\gamma_i^{(m)} \rightarrow 1$ e $m_i \rightarrow 0$.

Ainda segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), todo equacionamento matemático até agora utilizado define a atividade e o coeficiente da atividade de um soluto não dissociável. Entretanto, em uma solução eletrolítica, o soluto se dissocia em cátions e ânions. Os cátions e os ânions não são componentes independentes por estarem equilibrando as cargas uns dos outros. Por exemplo, quando um mol de um eletrólito forte como o NaCl é dissolvido em um quilograma da água, tem-se uma solução 1-molal desse sal que dissocia inteiramente numa solução 1-molal de íons positivos sódio e a uma solução 1-molal de íons negativos cloreto.

As medidas termodinâmicas dão as propriedades não da espécie iônica i individual, mas do eletrólito neutro dado formado por cátions e por ânions. Em uma solução de um eletrólito, a eletroneutralidade impõe a circunstância de que o número de mols da espécie iônica individual não pode ser variado independentemente. No NaCl aquoso há três espécies mas somente dois componentes, não três.

Quando dissolvido em um solvente de elevada constante dielétrica como a água, um eletrólito eletricamente neutro $M_{v+} X_{v-}$, dissocia-se em v_+ íons positivos (cátions) cada um com uma carga z_+ , e em v_- íons negativos (ânions) com carga z_- . As cargas são dadas nas unidades normalizadas, sendo $z_+ = 1$ para um próton. A dissociação é representada por



A eletroneutralidade requer que

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0 \quad (2.6)$$

Por exemplo, na dissociação



tem-se $v_+ = 2$, $z_+ = 1$, $v_- = 1$, e $z_- = -2$.

A equação 2.7, de dissociação do ácido, expressa um equilíbrio químico. O critério para o equilíbrio químico é

$$\mu_{M_{v_+}X_{v_-}} = v_+ \mu_{M^{z^+}} + v_- \mu_{X^{z^-}} \quad (2.8)$$

Usando a escala de molalidade para o coeficiente de atividade e fazendo as substituições adequadas, chega-se ao potencial químico do eletrólito:

$$\mu_{M_{v_+}X_{v_-}} = \mu_{M_{v_+}X_{v_-}}^\otimes + v_+ RT \ln(m_+ \gamma_+) + v_- RT \ln(m_- \gamma_-) \quad (2.9)$$

no qual o sobrescrito (m) nos coeficientes de atividade γ_+ e γ_- foi suprimido por questões de simplificação e também o termo $\mu_{M_{v_+}X_{v_-}}^\otimes$ é representado por:

$$\mu_{M_{v_+}X_{v_-}}^\otimes = v_+ \mu_{M^{z^+}}^\otimes + v_- \mu_{X^{z^-}}^\otimes \quad (2.10)$$

sendo o termo $\mu_i^\otimes(M^{z^+})$ o potencial químico do íon M (com carga z_+) em uma solução ideal hipotética na qual a molalidade do íon M seja unitária. Para o termo $\mu_i^\otimes(M^{z^-})$ a definição é análoga.

Reescrevendo a equação 2.9, do potencial do eletrólito, obtém-se:

$$\begin{aligned} \mu_{MX} &= \mu_{MX}^\otimes + v_+ RT \ln(m_+^{v^+} m_-^{v^-}) + RT \ln(\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-}) \\ &= \mu_{MX}^\otimes + v_+ RT \ln(a_+^{v^+} a_-^{v^-}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde, por questões de simplificação, os subscritos no eletrólito MX foram suprimidos.

O coeficiente de atividade iônica médio e a molalidade iônica média, são definidos:

$$\gamma_-^+ = (\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-})^{1/v} \quad (2.12)$$

$$m_-^+ = (v_+^{v^+} v_-^{v^-})^{\frac{1}{v}} m \quad (2.13)$$

onde $v = v_+ + v_-$. Após substituir as equações 2.12 e 2.13 na equação 2.11, obtém-se o potencial químico do eletrólito

$$\begin{aligned} \mu_{MX} &= \mu_{MX}^\otimes + v RT \ln(m_-^+ \gamma_-^{+(m)}) \\ &= \mu_{MX}^\otimes + v RT \ln(a_-^{+(m)}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

com

$$a_-^+ = [(a_+)^{v^+} (a_-)^{v^-}]^{\frac{1}{v}} = m_-^+ \gamma_-^{+(m)} \quad (2.15)$$

na qual, a_-^+ é a atividade iônica média. Para eletrólitos fortes, onde a dissociação está essencialmente completa, $m_+ = v_+ m_{MX}$ e $m_- = v_- m_{MX}$. O coeficiente de atividade iônica médio é

$$\gamma_-^{+(m)} = \frac{a_-^+}{m_{MX} (v_+^{v^+} v_-^{v^-})^{1/v}} \quad (2.16)$$

Dessa forma, de acordo com a equação 2.16 que relaciona coeficiente de atividade do eletrólito com a molalidade do mesmo, percebe-se que pode relacionar a solubilidade do referido componente com o seu coeficiente de atividade, através do termo de concentração m_{MX} .

Cabendo aqui ressaltar a importância da Equação 2.16. Nela, observa-se que os dados de equilíbrio sólido-líquido são essenciais no sentido de se obter os valores das solubilidades do eletrólito MX em molalidades para conseguir estimar parâmetros de modelos para cálculos de $\gamma_{\pm}^{(m)}$. Lembrando que o valor do coeficiente de atividade $\gamma_{\pm}^{(m)}$ é necessário, por exemplo, em projetos de unidades de cristalização; dessalinização da água; controle da poluição na água; extração e destilação (PRAUSNITZ *et al.* 1999).

2.3 O EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO E AS EQUAÇÕES RACIONAIS

Para um eletrólito sólido $M_{v+} X_{v-}$, o equilíbrio de solubilidade, como já foi dito anteriormente, é dado pela equação 2.5. A determinação das concentrações das espécies catiônicas $M z+$ e das espécies aniônicas $M z-$ na fase líquida é feita através do produto de solubilidade K_{sp} . Se a atividade do eletrólito sólido puro é tomada como sendo unitária, o produto de solubilidade fica assim definido (PRAUSNITZ *et al.*, 1999):

$$\begin{aligned} K_{sp} &= (a_+)^{v^+} (a_-)^{v^-} \\ &= (m_+ \gamma_+^{(m)})^{v^+} (m_- \gamma_-^{(m)})^{v^-} \\ &= (m_+)^{v^+} (m_-)^{v^-} \gamma_{\pm}^{(m)} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Sendo que ai, m_i e $\gamma_i^{(m)}$ representam, respectivamente, a atividade, molalidade e coeficiente de atividade dos íons i em solução e $\gamma_{\pm}^{(m)}$ representa o coeficiente de atividade iônica médio em escala molal.

Ainda segundo PRAUSNITZ *et al.* (1999), o produto de solubilidade K_{sp} pode ser calculado se forem conhecidas as energias de Gibbs de formação das espécies sólidas e em solução, na temperatura de interesse. O estado padrão para os íons e os eletrólitos em solução com concentração expressa em termos de molalidade é em pressão e temperatura fixas. Para o sólido e o solvente, o estado padrão é a fase pura na temperatura e pressão de interesse. À temperatura de referência $T_r = 298,15\text{K}$ e pressão padrão, K_{sp} pode ser calculado a partir dos valores tabulados das energias de Gibbs de formação das espécies:

$$\ln K_{sp}(T_r) = -\frac{\Delta g^0(T_r)}{RT_r} \quad (2.18)$$

com

$$\Delta g^0(T_r) = \Delta g_M^0 + \Delta g_X^0 - \Delta g_{MX}^0$$

Usando a equação de Gibbs-Helmholtz, pode-se inferir a dependência de K_{sp} com a temperatura da seguinte forma:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{1}{R} \int_{T_r}^T \left[\frac{\int_{T_r}^T \Delta cp^0(T) dT}{T^2} \right] dT \quad (2.19)$$

Sendo $\Delta h^0(T_r) = \Delta_f h_M^0 + \Delta_f h_X^0 - \Delta_f h_{MX}^0$ obtida dos valores tabelados, em estado padrão, das entalpias de formação.

Na equação 2.19, $\Delta cp^0(T) = cp_M^0(T) + cp_X^0(T) - cp_{MX}^0(T)$. Se a dependência de cp_i^0 com a temperatura não é conhecida ou a diferença entre T e T_r não é muito grande, o termo Δcp^0 pode ser assumido como constante. Neste caso a equação 2.19 pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \left(\ln \frac{T}{T_r} - \frac{T_r}{T} - 1 \right) \quad (2.20)$$

A pressões próximas à de saturação, o efeito desta grandeza na solubilidade de sais pode ser negligenciado. A altas pressões, entretanto, esse efeito é significativo e deve ser levado em conta (PITZER, 1991).

2.3.1 Equações Racionais

Aqui será dado um exemplo de como se obtém uma equação racional para correlação e/ou predição de dados de equilíbrio sólido-líquido aplicada a eletrólitos. Para tanto, desenvolve-se matematicamente a equação 2.17, elevando ambos os membros a $1/v$, em seguida aplicando o logaritmo neperiano aos dois membros da equação para se ter uma expressão do $\ln K_{sp}$ em função da molalidade do eletrólito:

$$\ln K_{sp}(T) = v \ln m_{MX} + v \ln \gamma_{MX} \quad (2.21)$$

Desenvolvendo-se matematicamente o segundo membro da equação de Gibbs-Helmholtz integrada, 2.20, obtém-se:

$$\begin{aligned} \ln K_{sp}(T) &= \ln K_{sp}(T_r) + \frac{\Delta h^0(T_r)}{RT_r} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \ln T - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \ln T_r + \\ &+ \frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Substituindo-se 2.21 em 2.22, tem-se:

$$\begin{aligned} \nu \ln m_{MX} + \nu \ln \gamma_{MX} &= \ln K_{sp}(T_r) + \frac{\Delta h^0(T_r)}{RT_r} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \ln T - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \ln T_r + \\ &+ \frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} \end{aligned}$$

Fazendo as substituições necessárias e agrupando os termos semelhantes, obtém-se:

$$\begin{aligned} \ln m_{MX} &= \frac{\ln K_{sp}(T_r)}{\nu} + \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu RT_r} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R} \ln T_r - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} - \ln \gamma_{MX} + \\ &+ \left(\frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{\nu R} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R} \ln T \end{aligned} \quad (2.23)$$

Pode-se fazer o seguinte artifício matemático:

$$\text{Chama-se de A o termo } \frac{\ln K_{sp}(T_r)}{\nu} + \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu RT_r} - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R} \ln T_r - \frac{\Delta cp^0(T_r)}{R} - \ln \gamma_{MX}$$

$$\text{Chama-se de B o termo } \left(\frac{\Delta cp^0(T_r)T_r}{\nu R} - \frac{\Delta h^0(T_r)}{\nu R} \right)$$

$$\text{Chama-se de C o termo } \frac{\Delta cp^0(T_r)}{\nu R}$$

Ficando a equação 2.23 da seguinte forma:

$$\ln m_{MX} = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (2.24)$$

Dessa forma está demonstrado como se pode obter uma equação racional para a correlação de dados de equilíbrio sólido-líquido aplicada a eletrólitos. A equação 2.24 será modificada neste trabalho para contabilizar os efeitos das concentrações do eletrólito secundário e de etanol, na mistura eletrolítica inicial.

2.4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE SOLUBILIDADE

CHIAVONE FILHO & RASMUSSEN (1993) estudaram a solubilidade de brometo de potássio e cloreto de potássio em misturas de solventes a diferentes temperaturas. Na Figura 4 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

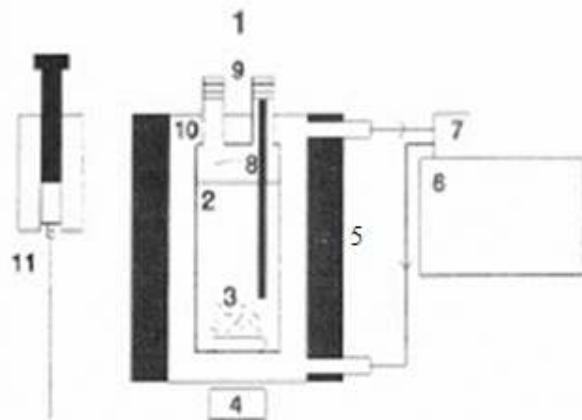


Figura 4. Aparato experimental - 1. Célula de vidro encamisada, 2. Solução, 3. Excesso do sal, 4. Agitador Magnético, 5. Isolante, 6. Banho Isolado, 7. Bomba e banho termostático, 8. Termômetro, 9. Septo, 10. Camisa, 11. Seringa Termostatizada.

A célula de vidro foi carregada com sal seco e com o solvente, gravimetricamente, em composições previamente estabelecidas com precisão de 0.1 mg. A quantidade de sal foi colocada em um pequeno excesso além da quantidade estimada, a fim de garantir o estabelecimento do equilíbrio sólido-líquido. A célula foi então fechada durante o experimento para evitar evaporação do solvente e consequente mudança na composição da mistura. A temperatura foi controlada pela circulação de água, na camisa da célula, advinda de um banho termostático. Depois de estabilizada a temperatura, procedia-se à agitação da mistura por um período de 1½ h, seguido de um período de decantação de ½ h. A amostragem foi então feita com uma seringa termostatizada. As solubilidades dos sais foram determinadas por gravimetria.

PINHO & MACEDO (1996) usaram um aparato experimental muito semelhante ao de CHIAVONE FILHO & RASMUSSEN (1993) para determinar a solubilidade de cloreto de sódio e cloreto de potássio em misturas de solventes a diferentes temperaturas. Na Figura 5 é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

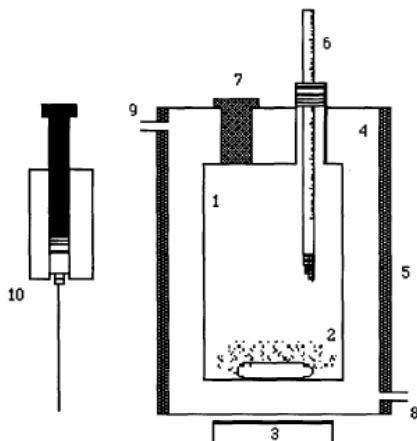


Figura 5. Aparato experimental usado - 1. Solução, 2. Excesso de sal, 3. Agitador Magnético, 4. Camisa, 5. Isolante, 6. Termômetro, 7. Septo, 8. Entrada de água de termostatização, 9. Saída de água de termostatização, 10. Seringa Termostatizada.

O procedimento experimental empregado por PINHO & MACEDO (1996) foi muito semelhante ao procedimento de CHIAVONE FILHO & RASMUSSEN (1993) a diferença estava no tempo de agitação empregado que foi de 2 h. Depois da decantação, foi feita amostragem pelo uso de uma seringa de vidro termostatizada e estas amostras foram analisadas por gravimetria.

GUPTA *et al.* (1997) determinaram a solubilidade do antibiótico cloranfenicol em cinco sistemas aquosos contendo n-hexano, clorofórmio, éter dietílico e etil-acetato. Para determinar a solubilidade, o cloranfenicol foi dissolvido em água destilada até uma concentração de 2 mg/mL. A partir de então foram feitas convenientes diluições até concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 mg/mL. Convenientes volumes da solução de antibiótico foram adicionados ao solvente apropriado ou à mistura de solventes apropriada em frascos transparentes. Formavam-se duas fases líquidas, orgânica e aquosa, que permaneciam em contato por 2 h a 30°C, num banho de agitação mecânica. A concentração do cloranfenicol na fase aquosa foi determinada através de um espectrofotômetro, num comprimento de onda de 278 nm. A concentração do cloranfenicol na fase orgânica foi determinada através de balanço de massa.

TRYPUC & BIALOWICZ (1997) determinaram a solubilidade de metavanato de amônio (NH_4VO_3) em água+amônia preparando-se seis soluções de água+amônia, a concentração de NH_3 foi aumentada aproximadamente a 1 mol. dm^{-3} . A fim de evitar perdas de NH_3 , as soluções preparadas foram armazenadas em garrafas firmemente fechadas com tampas de borracha, equipadas nas extremidades com dois tubos de vidro com tubos de

borracha e prendedores rosqueáveis. Este procedimento assegurou que não ocorresse nenhuma mudança nas concentrações de NH₃ nas soluções preparadas. O tempo de termostatização das amostras foi de 96 h, tendo uma agitação constante para assegurar completa estabilização do equilíbrio entre a solução e a fase sólida à temperatura dada. A concentração de íons VO³⁺ foi determinada pelo método manganométrico. Para concentrações pequenas de íons VO³⁺ o resultado foi confirmado por análise espectrofotométrica. A concentração total de amônia foi determinada por um método de destilação. A identificação das fases sólidas em equilíbrio com a solução foi executada por métodos analíticos e de difratometria de raios-X.

WAGNER *et al.* (1998) estudaram a solubilidade do cloreto de sódio em misturas de solventes. Para tanto, usaram cilindros de vidro que possuíam no fundo acoplada uma placa de vidro sinterizada. Dentro desses cilindros foi pesado o eletrólito, na quantidade que garantisse a saturação da solução e sobrasse uma pequena quantidade de cristais no fundo do cilindro. Uma quantidade de mistura de solventes previamente preparada foi adicionada e então o cilindro foi fechado. Os cilindros a partir deste momento foram colocados dentro de um banho ultrasônico, para facilitar a solubilização, antes de serem transferidos para o banho termostático agitado. O tempo de agitação dentro do banho termostático agitado foi de 48 h. Para separar a solução saturada dos cristais de sal remanescentes, imediatamente após a agitação os cilindros foram evacuados através da conexão dos mesmos a uma bomba de vácuo que foi acoplada ao fundo dos mesmos. A quantidade de sal remanescente foi seca a 240°C e a massa de sal na solução saturada foi determinada pela diferença de massas entre a colocada no cilindro e a remanescente no fundo do mesmo.

PINO-GARCIA & RASMUSON (1998) trabalharam com um método dinâmico para encontrar a solubilidade do sal dissódio lobenzarítico (C₁₄H₈ClNNa₂O₄) em água+etanol a 15, 30 e 50°C. O conjunto experimental consistia de um banho termostático e de agitadores magnéticos em série. Foram colocados sobre os agitadores garrafas de vidro preenchidas com 3 g de soluto e 45 cm³ da respectiva mistura de solventes. Os tubos foram selados com um parafilm para evitar perdas por evaporação. Cada tubo foi imerso na água do banho, e a suspensão foi continuamente agitada a uma dada temperatura. Pelo menos 96 h foram necessárias para assegurar que o equilíbrio fosse alcançado. Então, o resíduo não dissolvido foi deixado em repouso por 12 h à temperatura constante. Uma amostra de 5 cm³ de solução saturada clara foi transferida com uma seringa pré-aquecida através de uma membrana (filtro) de 0,45 µm para o interior de um vaso previamente pesado. A massa do vaso com a solução saturada foi medida, e então, os septos foram removidos para que o solvente evaporasse no ar

a 40°C por 8 dias. Após isto, o sólido foi colocado em um dessecador a vácuo para que a massa ficasse constante e, então, determinou-se a solubilidade do mesmo.

DUBBS & GUPTA (1998) determinaram a solubilidade de vitamina E e vitamina K3 em uma mistura de etanol+água, preparando-se soluções saturadas de vitaminas em misturas contendo etanol e água. Estas soluções foram deixadas em repouso para alcançar o equilíbrio com excesso de vitamina, em um banho termostático a $33 \pm 0,1^\circ\text{C}$. O contato entre os componentes foi promovido por agitação das amostras, utilizando-se um agitador magnético submerso no banho e posteriormente, colocado em repouso. Depois de 24 h em repouso, as amostras foram analisadas usando espectrofotometria UV com um $\lambda_{\text{máx}}$ de 338,3 nm para a vitamina K3 e de 291,6 nm para a vitamina E. Concentrações altas das amostras foram diluídas usando etanol para obter baixas absorbâncias na faixa de calibração linear. De cada célula, em equilíbrio, depois das primeiras 24 h, amostras foram coletadas em intervalos de 4 h, para confirmar que o equilíbrio havia sido atingido. Cada experimento foi repetido três vezes observando-se que os resultados de solubilidade apresentaram um erro relativo menor que 5% em relação à média.

MAEDA *et al.* (2002) determinaram a solubilidade de sais contendo sulfatos e cloreto em água a $313 \pm 0,5^\circ\text{C}$, levando em conta o efeito do íon comum. Através de dados da literatura, foram preparadas soluções insaturadas do segundo sal na mesma concentração. Então foi adicionado o primeiro sal às soluções em diferentes concentrações. Esta mistura foi agitada em um banho termostático por vários dias. Algumas soluções insaturadas do segundo sal e uma solução saturada do primeiro sal foram obtidas. Para determinar a solubilidade do primeiro sal, foi construída uma curva de calibração num refratômetro, usando soluções insaturadas e uma saturada de concentração conhecida do primeiro sal.

STENGER *et al.* (2002) estudaram a solubilidade de bromato de cálcio monohidratado ($\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em água, determinando-se uma curva térmica diferencial, indicando perda de água nas temperaturas de 130 a 150°C e decomposição de bromato de cálcio de 270 a 300°C. A determinação da solubilidade foi feita usando uma geladeira, câmara de temperatura ambiente, banho termostático, ou forno para altas temperaturas. As soluções foram preparadas com 5 mL de água e um excesso de sólido, em vasos de 25 mL. Pelo menos 24 h foram necessárias para a saturação com mistura ocasional e um período de sedimentação de pelo menos 2 h. Precauções foram tomadas para evitar hiposaturação e supersaturação. Amostras de 0,50 ou 1,00 mL foram coletadas com pipetas graduadas de 0,01 mL e medidas em provetas de 20 mL cobertas. A seguir, diluiu-se este volume, e alíquotas foram tituladas

iodometricamente com tiosulfato de sódio 0,1 M. Análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas. Finalmente, os cristais foram pesados em recipientes de cerâmica aquecidos lentamente a uma taxa de $2,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 25 a 400°C em um fluxo de nitrogênio puro.

BOCHOVE *et al.* (2002) estudaram o equilíbrio líquido-líquido-líquido em misturas de água+2-heptanona+caprolactana+sulfato de amônio a diversas temperaturas. O aparato experimental consistia de um vaso de vidro agitado e encamisado com um ponto de amostragem para cada fase líquida. A temperatura foi mantida constante pelo uso de um banho termostático. A mistura a ser estudada foi obtida através da pesagem dos componentes puros de forma se obter uma quantidade mais ou menos igual de cada fase líquida. As misturas foram agitadas por 4 h e em seguida procedia-se a uma tempo de decantação de 12 h. Depois foi feita a amostragem com uma seringa. As concentrações dos componentes orgânicos nas fases foram determinadas por cromatografia gasosa, enquanto as concentrações de água foram determinadas por titulação de Karl-Fischer e as concentrações de sulfato de amônio foram determinadas através de titulação fotométrica.

Ainda em 2002, QING *et al.* obtiveram dados de solubilidade dos ácidos tereftalaldeídico, p-toluênico, benzólico, tereftálico e isoftálico em dimetilformamida a várias temperaturas. Os dados de solubilidade foram obtidos através de um feixe de laser usado para determinar a temperatura da mistura sólido-líquido de composição conhecida. O sistema de monitoramento a laser consistia de um gerador de laser, um conversor fotoelétrico e um indicador de intensidade luminosa. O aparato usado para determinação da solubilidade foi composto de um vaso de vidro, célula de equilíbrio, dotado de uma camisa, pela qual circulava a água advinda de um controlador termoelétrico que mantinha a temperatura da solução no interior da célula de equilíbrio. A célula foi carregada gravimetricamente com os solventes e o soluto de interesse. Procedia-se então, ao lento aquecimento da mistura no interior da célula. Um agitador magnético provia a agitação da mistura no interior da célula e um condensador foi conectado à celula para evitar perdas de solvente por evaporação. A temperatura foi medida através de um termômetro que foi inserido na parte superior da célula de equilíbrio. No instante em que o último cristal do sólido se solubilizava, a intensidade do laser foi máxima, a temperatura foi guardada e determinava-se a solubilidade do sólido no solvente.

Em 2003, BOCHOVE & LOOS estudaram o equilíbrio líquido-líquido-líquido em misturas de água+benzeno+caprolactana+sulfato de amônio a diversas temperaturas. O aparato experimental consistia de uma célula de equilíbrio encamisada, com pontos de amostragem para cada fase. A temperatura foi controlada através da água proveniente de um

banho termostático conectado à camisa da célula de equilíbrio. As misturas líquidas foram preparadas gravimetricamente diretamente dentro da célula de equilíbrio. A partir de então a célula foi apoiada sobre um agitador magnético para proceder-se à agitação que durava um período de 4 h, seguida de um período de decantação de 12 h . A amostragem foi feita através dos pontos de amostragem de cada fase com o uso de uma seringa de vidro. As concentrações dos componentes orgânicos nas fases foram determinadas por cromatografia gasosa, enquanto as concentrações de água foram determinadas por titulação de Karl-Fischer e as concentrações de sulfato de amônio foram determinadas através de titulação fotométrica.

FARELO *et al.* (2004) determinaram a solubilidade de cloreto de sódio e cloreto de potássio em misturas de etanol e água de 298 a 323K. O aparato experimental empregado foi uma célula de vidro de 50mL equipada com um agitador magnético e um ponto de amostragem selado com um septo por onde se inseriria uma seringa de vidro termostatizada para a amostragem. A celula foi carregada com um sal seco ou dois sais no caso de experimentos de saturação dupla em pequeno excesso sobre a composição estimada no equilíbrio. A partir de então acrescentava-se uma solução de composição global conhecida até que ficasse apenas um pequeno volume de fase gasosa (3 a 5 mL) dentro da célula. A temperatura no interior da célula foi medida por meio de termômetros calibrados. Os tempos de agitação variaram de 3 a 48 h e os de decantação de 2 a 7 h, sendo que durante os tempos de agitação e decantação a célula permaneceu imersa em um banho termostático. Pelo menos seis amostras líquidas de aproximadamente 4 mL cada foram coletados por meio de uma seringa. Três das amostras foram pesadas e levadas a estufa e pesadas até massa constante, para determinação da quantidade de solvente nelas contidas. As outras três amostras retiradas e injetadas rapidamente em frascos tampados, contendo uma quantidade conhecida de água destilada para evitar a precipitação. As amostras diluídas foram analisadas por cromatografia iônica para determinação da relação entre a massa de cátions sódio e potássio e ânions cloreto.

JIN *et al.* (2004) determinaram a solubilidade do ácido benzóico em CO₂ supercrítico misturado a um outro solvente a várias temperaturas. Para tanto, usaram uma célula de equilíbrio de alta pressão com um volume útil de 376 mL. A célula foi imersa num banho agitado de água à temperatura constante mantida por um controlador de temperatura. A temperatura foi medida por um termômetro de resistência de platina inserido na célula e a pressão medida por um medidor de pressão calibrado. O CO₂ foi pressurizado por uma bomba, enquanto o outro solvente foi comprimido por uma bomba de alta pressão. A concentração do outro solvente foi controlada por uma bomba do tipo gauge reguladora de

alta pressão. O CO₂ e o outro solvente foram misturados em um vaso aquecido por uma resistência elétrica e então foram colocados na célula de equilíbrio, que já estava previamente carregada com a quantidade apropriada do ácido. No interior da célula de equilíbrio, os solventes e o soluto atingiam o equilíbrio através de transferência de massa em aproximadamente 30 min. O CO₂ saturado fluía através de uma válvula de descompressão e passava no interior de dois tubos em U, deixando soluto no interior dos tubos. O soluto coletado nestes tubos foi pesado e depois seco obtendo-se o dado de solubilidade do ácido no CO₂ em estado supercrítico. O volume total necessário de CO₂ foi medido por um medidor de vazão de gás de fluxo úmido à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

OLIVEIRA (2004) desenvolveu um aparato experimental para coleta de dados experimentais de sistemas binários em fase líquida. As misturas n-butanol e água, metanol e hexano, benzeno e água foram selecionadas para o desenvolvimento do experimental. As três células, conectadas em série a um banho termostático, operavam isotermicamente numa faixa de temperatura que variou de 5 a 80 °C e na pressão atmosférica. As misturas foram preparadas e alimentadas às células. Após atingir-se o equilíbrio, as fases líquidas foram amostradas e analisadas num cromatógrafo gasoso. Curvas de calibração permitiram a determinação da concentração molar de equilíbrio. Os resultados eram analisados e comparados com dados existentes na literatura, mostrando boa concordância e eficiência do aparato experimental.

APELBLAT *et al.*(2005) determinaram a solubilidade de ácidos benzeno policarboxílicos em água. Após a agitação e decantação, estabelecido o equilíbrio sólido-líquido à temperatura desejada, as amostras de soluções saturadas dos ácidos benzenocarboxílicos foram pesadas e então tituladas com soluções de NaOH, de concentração conhecida, obtendo-se o quanto de soluto (ácido) estava presente na amostra através da estequiometria da reação de neutralização do ácido pelo NaOH. Dessa forma, através de um método de análise titulométrico, foram obtidos os dados de solubilidade do ácido. Os resultados obtidos foram, em geral, valores médios de três ou quatro determinações.

Uma linha interessante de estudos experimentais para determinação de solubilidade é o caso da presença de sais inorgânicos em solventes. Particularmente, o trabalho de PINHO & MACEDO (2005) consistia na medida da solubilidade de NaCl, NaBr, e KCl em água, metanol, etanol e em misturas binárias destes solventes. O método consistia da preparação de soluções saturadas submetidas à temperatura constante. A célula de equilíbrio foi carregada com massas conhecidas de todos os componentes. Promoveu-se agitação da solução por 3 horas na temperatura desejada. Deixou-se repousar por ½ h e retirou-se o solvente restante. As

amostras foram colocadas em um forno por 3 dias a 393,15 K para formar cristais. Após o resfriamento que durava 1 dia, foram pesadas. Segundo os autores, a metodologia mostrou-se acurada para o obtenção dos dados de equilíbrio, estando em concordância com aqueles já publicados na literatura. Os gráficos publicados mostraram a veracidade da afirmação dos pesquisadores.

WANG & CHENG (2005) empregaram um método estático para medir a solubilidade de puerarina em água, etanol e acetona na faixa de temperatura de 288,2 a 328,2 K. A puerarina é um importante medicamento utilizado no tratamento de doenças cardiovasculares. A célula utilizada consistia em um frasco selado e encamisado. O soluto foi adicionado em excesso com o respectivo solvente e agitado através de um agitador magnético. Após atingir o equilíbrio deixou-se a solução decantar por 2 h e em seguida as amostras foram filtradas e analisadas por espectrofotometria UV. Eles perceberam que com o aumento da temperatura a solubilidade da puerarina em água aumentava, e por outro lado, decrescia na presença de etanol e acetona. A equação modificada de Apelblat (WANG & WANG, 2004; HAO *et al.*, 2004) foi empregada para correlacionar os dados de solubilidade obtidos para os três solventes.

Uma célula de equilíbrio encamisada e com uma barra magnética foi utilizada por JENNINGS & WESPFENNIG (2005) para medir a solubilidade de oito diferentes n-alcanos variando de tetracosano a tetratetracontano ($C_{24}H_{50}$ - $C_{44}H_{90}$) em solventes químicos. No trabalho também foi determinado dados de solubilidade em tolueno para todos os n-alcanos estudados e dados de solubilidade de n-hexatriacontano ($C_{36}H_{74}$) em vários solventes e sistemas de mistura de solventes, sendo que o ponto de dissolução foi determinado por observação visual e com a ajuda de uma fonte luminosa. Os autores apresentaram tabelas mostrando os efeitos na solubilidade com o aumento do número de carbonos em vários solventes.

OLIVEIRA *et al.* (2006) determinaram a solubilidade do ácido benzóico em água pura e em misturas binárias de solventes, tais como: água-etanol, água-1,4 dioxano e água-DMF na faixa de temperatura de 303,25 até 352,95K. O aparato experimental consistia de um vaso encamisado de vidro pyrex denominado de célula, conectado por uma mangueira de látex a um banho termostático. Esta célula foi apoiada sobre um agitador magnético. A camisa externa, por onde circulava água proveniente do banho termostático, providencia a termostatização da mistura. A célula foi carregada gravimetricamente utilizando balança analítica. A partir do momento em que a temperatura se estabilizava procedia-se a 1,5 h de agitação e 2 h de decantação. A amostragem foi feita através de seringa de vidro e o método

de análise foi titulação com solução de NaOH com concentração conhecida. A quantidade de ácido presente na amostra foi determinada através da estequiometria da reação de neutralização do ácido benzóico, obtendo-se o dado de solubilidade do ácido no solvente.

MALAGONI (2006) utilizou duas células conectadas em série para determinação da solubilidade de orgânicos em água. O equipamento consistiu de dois vasos de vidro pyrex, denominados células, interligados por um tubo de aço inoxidável com dispositivo para manter a temperatura superior à ambiente. O primeiro vaso continha o soluto puro e foi denominado de célula de composto puro. Este vaso possuía uma camisa externa, por onde circulava água proveniente do banho termostático, e uma câmara interna, onde estava o soluto. Uma entrada na base deste vaso possibilitou o escoamento de gás de arraste N₂, que arrastava o soluto para o segundo vaso, denominado de célula de saturação. Parte do soluto era dissolvida em água pura e a outra parte era liberada na atmosfera. Amostragens da fase líquida foram realizadas temporalmente até a condição de saturação. O processo de dissolução era monitorado pelas amostragens feitas através de um septo de silicone que estava na base da célula de saturação. A amostra líquida era injetada num cromatógrafo gasoso, empregando-se para tanto o detector de ionização de chama (DIC) obtendo-se as concentrações das soluções. O experimento finalizava quando a concentração amostrada não mais se alterava. Os resultados obtidos mostraram excelente concordância com os dados da literatura. Os dados de solubilidade em função da temperatura foram empregados na obtenção de parâmetros de equações disponíveis na literatura.

PIRES (2007) fez estudos de solubilidade de um eletrólito em solvente puro e em misturas de solventes. Foram avaliados quatorze sistemas, sendo que em alguns houve formação de duas fases líquidas. A análise da fase líquida foi feita utilizando o método gravimétrico bem como o titulométrico. As medidas foram realizadas a várias temperaturas, à pressão atmosférica. O equipamento experimental consistiu de dois vasos encamisados de vidro pyrex conectados em série, denominados de células, interligados por mangueiras de látex e conectados a um banho termostático, o qual mantinha a temperatura do sistema constante (precisão ± 0,1°C). Cada célula foi apoiada sobre um agitador magnético que era utilizado para agitação da mistura no interior da célula. A camisa externa, por onde circula água advinda do banho termostático, providenciou a estabilização da temperatura da mistura no seio da célula de equilíbrio. Os solventes eram adicionados às células de forma gravimétrica em proporções previamente planejadas. O eletrólito era adicionado em excesso, sobrando uma pequena quantidade dele no fundo, mesmo após agitação intensa da mistura. Os tempos de agitação e decantação empregados foram funções do eletrólito. Para os sais a

agitação foi de 1 h e 30 min e decantação de 2 h. Já no caso do ácido benzóico, o tempo de agitação foi de 1 h e de decantação foi de 3 h. A amostragem foi realizada por meio de uma seringa de vidro de 10 mL. As quantidades amostradas variaram de aproximadamente 3 - 10 cm³. Para os sistemas salinos, a análise era feita através de método gravimétrico. Por outro lado, para os sistemas ácidos a amostra era analisada por meio de titulometria, sendo utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M. Alguns resultados empregando solvente puro mostraram boa concordância com dados da literatura. Os valores de solubilidade em função da temperatura foram empregados na obtenção de parâmetros de equações disponíveis na literatura.

No trabalho de SONG *et al.* (2009) foram medidas as solubilidades do ácido isonicotínico em metanol, etanol, 1- propanol, 2-propanol e 1, 2-propenodiol.

As medidas de solubilidade foram feitas por método dinâmico à pressão atmosférica. A técnica de monitoramento a laser foi empregada para determinar a temperatura de saturação da mistura sólido-líquido. O sistema de monitoramento a laser consiste de um gerador de laser, um transformador fotoelétrico e um sistema para aquisição de dados. Os experimentos foram conduzidos em um vaso de vidro encamisado, denominado célula de equilíbrio, apoiado sobre um agitador magnético que promoveu a agitação da mistura no interior do vaso. A temperatura dos experimentos foi mantida pela circulação de água, vinda de um banho termostático funcionando à temperatura desejada, através da camisa externa da célula. Um condensador foi conectado ao sistema para evitar a evaporação de solventes. A temperatura da mistura dentro da célula de equilíbrio foi aferida pelo uso de um termômetro de mercúrio inserido no seio da mistura. A célula foi carregada gravimetricamente com os solventes e com massas predeterminadas de ácido isonicotínico. Com o intuito de eliminar todo oxigênio solubilizado no solvente, antes do experimento, nitrogênio de alta pureza (99,9% em massa, 50 mL·min⁻¹) foi alimentado ao mesmo por 1 h. O conteúdo no interior da célula foi aquecido lentamente a taxas inferiores a 2K·min⁻¹ com contínua agitação. Na fase inicial do experimento, o feixe de laser foi bloqueado pela turbidez da solução, de modo que a intensidade do feixe de laser que penetrava na célula de equilíbrio foi baixa. A intensidade foi aumentando gradualmente juntamente com o aumento da quantidade de ácido isonicotínico que se solubilizava. Quando a última porção de ácido isonicotínico desapareceu, a intensidade do feixe de laser que penetrava a célula atingiu o máximo então a temperatura foi registrada. Alguns dos experimentos foram realizados duas ou três vezes para verificar a reproduzibilidade.

Recentemente MAURER *et al.* (2010) verificaram a influência de NH₄Cl, NH₄NO₃ e NaNO₃ na solubilidade simultânea de amônia e dióxido de carbono. Para isso, um vaso ou célula de equilíbrio a alta pressão termostatizada foi carregado com uma quantidade conhecida (cerca de 1 kg) de solução aquosa de um sal simples numa concentração 4 m. Esta solução foi cuidadosamente preparada pela dissolução de uma quantidade conhecida do sal em uma quantidade também conhecida de água deionizada, bidestilada e desgaseificada. Depois de carregar a célula com a solução salina, amônia foi adicionada até atingir uma molalidade também cerca de 4 m. A quantidade de amônia foi também conhecida exatamente, haja vista que ela era retirada de um pequeno reservatório, o qual foi pesado antes e após o procedimento. Então, de forma similar dióxido de carbono foi adicionado em várias etapas. Após cada etapa, as fases eram reequilibradas sendo a temperatura, pressão e volume de fase vapor medidos e pequenas amostras da fase vapor foram tomadas e analisadas por cromatografia gasosa. A partir destes dados experimentais diretamente medidos, os valores da solubilidade da amônia e do dióxido de carbono na fase líquida foram determinados por balanço de massa.

JOUYBAN *et al.* (2010) determinaram a solubilidade do antraceno em misturas binárias e ternárias de acetato de etila+cicloexanona, cicloexanona+metanol, acetato de etila+metanol e cicloexanona+acetato de etila+metanol a 298, 15K. As misturas binárias e ternárias de solventes foram preparadas pelas misturas de volumes adequados de solventes para serem determinadas as frações molares dos solventes considerando as densidades dos solventes puros. O antraceno foi colocado no interior da célula numa quantidade que excederia a de equilíbrio com as misturas binárias e ternárias de solvente a 298,2K. Foi utilizado um agitador disposto no interior de uma incubadora equipada com um sistema de controle de temperatura com a incerteza de 0,2K. Testes preliminares foram feitos para obtenção do tempo de decantação, o qual foi confirmado em 72 h. As soluções foram filtradas com filtros hidrofóbicos Durapore (0,45 µM) e em seguida diluídas com 2-propanona. A absorbância dessas soluções foram determinadas no comprimento de onda de 356 nm usando um espectrofotômetro. Investigações preliminares mostraram que o filtro não absorve o soluto ao longo do processo de filtração. As concentrações das soluções diluídas foram determinados a partir de curvas de calibração de absorbância. Os dados de solubilidade obtidos foram obtidos em triplicatas.

GUAN *et al.* (2010)^a determinaram solubilidades do decabromodifenil (deBDE) em propanona, acetato de etila, 1-metil-4-(1-methylethenyl) cicloexeno, methylbenzene e tetraidrofurano no intervalo de temperatura de 283,0 a 323,0K através do uso de

cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As solubilidades foram medidas usando o método estático. O deBDE foi adicionado em excesso em cada um dos experimentos. O soluto e os solventes foram misturados por agitação em tubos de ensaio de vidro tampados imersos num banho termostático a temperatura constante por um período de 24 h. Alíquotas de 1000 µL de solução saturada de deBDE foram amostradas cuidadosamente por pipeta pré-aquecida, transferidas para balões volumétricos para posterior diluição pré-determinada. A análise das amostras foi feita em através de cromatografia e cada medida de solubilidade é resultado da média do valor de solubilidade de três amostras. O processo de amostragem foi tão rápido quanto possível para reduzir a perda de solvente por evaporação principalmente na temperatura de 323,0 K.

Outro trabalho interessante de GUAN *et al.* (2010)^b foi a determinação da solubilidade de sulfato de cálcio dihidratado em sistemas contendo cloreto de magnésio, cloreto de potássio e cloreto de cálcio e água utilizando o método da dissolução. O método da dissolução foi considerado pelos autores mais confiável porque evita complicações decorrentes como a precipitação, por exemplo.

O aparato experimental consistiu de um balão de fundo redondo de três gargalos de 500 mL de volume e um conjunto de filtração. Um banho termostático proveu a termostatização do balão e um termômetro de mercúrio inserido no balão aferiu a temperatura da mistura no interior do mesmo. A suspensão foi agitada por um agitador magnético. Um condensador foi acoplado ao sistema para reduzir as perdas de solventes por evaporação. Todos os ensaios experimentais foram conduzidos à pressão atmosférica.

A solução salina previamente preparada foi pré-aquecida à temperatura de trabalho e mantida nessas condições por 30 min. Em seguida, uma quantia em excesso de sulfato de cálcio foi rapidamente introduzida na solução salina. Em cada experimento, as amostras foram tomadas seqüencialmente a 5, 10, 30, 60, 90, 120, 150 e 240 min. O valor final de solubilidade para cada concentração de sal é resultado da média de três valores medidos. As amostras foram colhidas em seqüência e filtradas rapidamente através de papel de filtro celulósico em seguida quantificadas para análise. A solubilidade foi expressa em equivalente-grama de sulfato de cálcio por 100 mL solvente. Após 4 h, os resíduos sólidos no interior do balão foram lavados rapidamente com água quente em temperaturas superiores a 363,15 K e depois com acetona. Posteriormente foram analisados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial e análise termogravimétrica para determinação de sua composição no equilíbrio.

LI *et al.* (2010) mediram as solubilidades de NaCl, KCl, LiCl e LiBr em metanol, etanol e acetona puros na faixa de temperatura 293,15 a 333,15 K. Além disso solubilidades destes sais foram obtidas também em misturas água+metanol, etanol+água, acetona+água, etanol+metanol, acetona+metanol, acetona+etanol a 313,15 K.

O aparato experimental utilizado contou com uma célula de vidro encamisada. Água advinda de banho termostático circulava pela camisa da célula para controle da temperatura. A célula foi carregada gravimetricamente com pequeno excesso de sal e com o solvente ou mistura de solventes. Em seguida, os solventes orgânicos puros (etanol, metanol e acetona) ou com mistura binária à composição desejada foram adicionados. A célula foi bem vedada durante os experimentos e cuidados foram tomados para evitar evaporação de solventes. A temperatura da solução no interior da célula foi aferida por termômetros de mercúrio com precisão de 0,01 K. As concentrações das misturas iniciais de solventes foram divididas de forma a variar em 10% em massa dos solventes em base livre de sal. Os tempos de agitação foram de 12 h no caso de solventes orgânicos ou misturas de solventes orgânicos e 6 h para sistemas água-orgânico-eletrólito. Já os tempos de decantação foram 24 h, no caso de solvente orgânico ou mistura destes e de 12 h para os sistemas água-orgânico-eletrólito. As amostras foram feitas em triplicatas. Uma seringa de vidro termostatizada a uma temperatura de 5K acima da temperatura da amostra equipada com um filtro foi utilizada para amostragem. As amostras foram analisadas por gravimetria, isto é foi determinada a massa do frasco vazio e a massa do conjunto amostra-frasco. Os frascos contendo as amostras foram secos em estufa a 353K por 2 dias e, em seguida a 433 K, por 24 h. A massa de sólido, juntamente com o frasco foi determinada. A secagem das amostras foi continua até que uma massa constante foi atingida. A partir de então consegui-se os valores das solubilidades.

KUMORO *et al.* (2010) determinaram a solubilidade de 2-(3,4,5-trihidroxifenil) chromenylium-3,5,7-triol (delfinidin) em água, metanol, etanol e acetona entre as temperaturas de 298 e 343 K sob pressão atmosférica.

O experimento foi realizado num tubo de vidro ou célula de equilíbrio imerso em um banho de água a temperatura constante. Um termômetro de mercúrio foi utilizado para a medição da real temperatura no interior da célula. Uma massa, em excesso, predeterminada de delfinidina foi adicionada em 100 mL de solvente já colocado no interior da célula que foi vedada. A mistura foi então agitada com um agitador magnético por 1,5 h. A solução então passou por um período de decantação de 2 h, para permitir que os sólidos não dissolvidos fossem para o fundo. Em seguida, aproximadamente 5 mL de solução sobrenadante foram amostrados para análise da delfinidina utilizando o diferença espectrofotométrica de pH. As

amostras foram condicionadas a pH 1,0 e 4,5 pela adição de tampão solução de cloreto de potássio, $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e sódio acetato de sódio, $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Isto porque os pigmentos antociânicos mudam de cor de acordo com uma mudança do pH. A forma oxônio, que é colorida, existe em pH 1,0, e a forma hemicetal, incolor, predomina em pH 4,5. A diferença da absorbância (A) dos pigmentos em 520 nm e 700 nm é proporcional à concentração de pigmento. A absorbância das amostras também foi medida em 700 nm. A solubilidade da delfnidina foi calculada em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ainda em 2010, YING *et al.* mediram a solubilidade de sucralose em água, metanol, etanol, álcool isopropílico na faixa de temperatura de 283,15 K a 333,15 K através de método isotérmico.

Uma massa em excesso de sucralose foi adicionada a uma certa massa de solvente num vaso de vidro encamisado, denominado célula de equilíbrio mantido à temperatura de trabalho constante e com agitação contínua. A temperatura foi controlada pela circulação da água advinda de um banho termostático acoplado à camisa externa da célula. O tempo de agitação foi de 4 h e o de decantação de 1 h. Em seguida, o sobrenadante foi filtrado e o filtrado foi diluído para posterior análise por cromatografia líquida de alta performance (CLAE). Cada medida foi repetida três vezes.

SONG *et al.* (2010) mediram a solubilidade do ácido isonicotínico em misturas de água+ácido sulfúrico e misturas de água +ácido sulfúrico+4-metilpiridina na faixa de temperatura de 293,55K a 361,45K. A metodologia empregada foi a mesma já empregada anteriormente.

Outro trabalho interessante na determinação de dados de equilíbrio sólido-líquido é o de YANG & RASMUSON (2010). Nele, foi determinada a solubilidade do butilparabeno numa faixa de temperatura de (10-50)°C, em metanol, etanol, propanol, acetona, acetato de etila e acetonitrila pelo método gravimétrico. A temperatura do experimento foi controlada por banhos termostáticos com uma incerteza de 0,01°C e aferida por um termômetro de mercúrio. Um recipiente com cerca de 50 mL de solvente, foi inicialmente resfriado a 10°C e uma quantidade de butil parabeno sólido foi adicionado. A saturação foi alcançada por dissolução de uma massa de butil parabeno sólido suficiente para que houvesse sólido presente no fundo da solução mesmo depois da agitação da mesma para transferência de massa entre as fases em equilíbrio. A solução foi mantida sob agitação a 400 rpm por um agitador magnético por 12 h. Para a amostragem, uma seringa de 10 mL foi colocada em banho-maria por alguns minutos para chegar à mesma temperatura da solução. Em seguida, a seringa com uma agulha acoplada foi utilizado para coleta (2-4) mL de solução em frascos.

Um filtro foi anexado à seringa e as amostras foram transferidas para dois pequenos frascos plásticos previamente pesados(1 a 2 mL de solução por frasco). Cada frasco foi rapidamente coberto para evitar evaporação e pesados com a amostra. Depois disso, a tampa foi retirada, e as amostras foram secas em bancadas ventiladas à temperatura ambiente (cerca de 25°C). A massa de amostra sólida foi medida por aproximadamente trinta dias ao longo do processo de secagem para estabelecer o ponto onde a massa se manteve constante. A massa da amostra final seca foi utilizada para o cálculo da solubilidade.

Ainda em 2010^b, WANG *et al.* mediram a solubilidade de ibuprofeno em etanol, 1-propanol, 1- butanol, 1-pentanol, 2-propanol, 2-metil-1-propanol, 3-metil-1-butanol, acetona e acetato de etila puros, na faixa de temperatura de 283,15 a 318,15K. Para tanto foi usada a técnica de monitoramento a laser. O soluto foi solubilizado numa célula de vidro encamisada, que foi mantida em temperatura constante. A agitação foi promovida por agitador magnético. A temperatura da mistura no seio da célula foi aferida por um termômetro de mercúrio inserido em seu interior. Com o intuito de evitar evaporação do solvente, um condensador foi acoplado à célula. As massas das amostras e solventes foram medidas utilizando uma balança analítica. Durante os experimentos, os solventes predeterminados foram colocadas na célula e esta foi continuamente agitada à temperatura de trabalho. Ibuprofeno foi adicionado simultaneamente. A intensidade do feixe de laser que passava através da solução atingiu um valor máximo quando o soluto dissolveu completamente. Então, uma massa adicional e conhecida de soluto foi introduzida na célula. Este procedimento foi repetido até que a intensidade do laser que penetrava não mais atingia seu valor máximo, ou, em outras palavras, a última adição de soluto não poderia solubilizar completamente, garantindo que o sistema atingira o equilíbrio.

Em 2010, QU *et al.* determinaram a solubilidade do ácido N-(phosphonomethyl)iminodiacético (PMIDA) em água, etanol+água, propan-1-ol+água e propan-2-ol+água na faixa de temperatura de 293 a 333K à pressão atmosférica. A técnica de monitoramento a laser, já usada por WANG *et al.* (2010)^b, também foi utilizada neste trabalho, assim como a aparelhagem e a montagem experimental. O aparato experimental empregado consistia de um vaso de vidro encamisado mantido à temperatura de trabalho através da circulação de água advinda de um banho termostático. A temperatura foi medida no interior da célula através do uso de termômetro de mercúrio calibrado. Os intervalos entre uma adição e outra de soluto usados na técnica de monitoramento a laser foram de pelo menos 90 min. Quando o sistema atingira o equilíbrio, foi anotada toda a massa de soluto adicionada e calculava-se a solubilidade naquele solvente.

Em 2011 QU *et al.* determinaram as solubilidades de florfenicol em água, metanol, etanol, acetona tetrahidrofurano, 1-propanol e misturas de água+acetona na faixa de temperatura de 278 a 318K à pressão atmosférica e expressos em fração molar. A solubilidade do florfenicol foi determinada pelo método a laser. O aparato do laser é constituído de um gerador de laser, um transformador fotoelétrico e um display digital.

O experimento foi realizado em um vaso de vidro cilíndrico encamisado. Este vaso foi mantido a uma temperatura desejada por circulação de água, advinda de um banho termostático, através da camisa externa. Um termômetro de mercúrio foi inserido na câmara interna do vaso para medida da temperatura da mistura no interior da célula. As massas de florfenicol e solventes foram medidas em uma balança analítica. O método do laser é baseado na adição sequencial de massas conhecidas de um sólido a uma solução agitada magneticamente mantida a temperatura constante. Durante os experimentos, a célula foi monitorada por um raio laser. Junto com a dissolução das partículas, a intensidade do feixe de laser aumentou gradualmente. Quando a última porção do florfenicol simplesmente desapareceu, a intensidade do laser atingiu o máximo. Então uma quantidade adicional de massa conhecida de florfenicol foi introduzida na célula. Este procedimento foi repetido até que a intensidade do laser que penetrou não poderia retornar ao máximo, em outras palavras, a última adição de soluto não poderia dissolver completamente o montante total do florfenicol consumido e a temperatura foram registrados. Todos os valores de solubilidades foram estimados em triplicatas.

WANG *et al.* (2010)^a mediram solubilidades do ácido D-aspártico e L-ácido aspártico em soluções aquosas a várias molalidades de cloreto de sódio e cloreto de potássio por uma técnica de laser à pressão atmosférica. O soluto foi solubilizado num vaso de vidro pyrex encamisado que foi mantido à temperatura constante pela circulação contínua de água advinda de um banho termostático (incerteza da temperatura 0,05K) funcionando à temperatura desejada. A célula foi apoiada sobre um agitador magnético que promovia a agitação da mistura em seu interior. Um termômetro de mercúrio calibrado (incerteza de 0,05K) foi inserido na parte interna da célula para medida da temperatura. Um condensador foi conectado à célula para evitar evaporação da água. As massas das amostras e da água foram determinadas em uma balança analítica.

Neste trabalho, empregou-se um método direto para se encontrar a solubilidade dos solutos de interesse. Foram quantificadas, através de pesagem ou titulação, exatamente as massas de soluto contidas nas amostras analisadas em cada experimento.

2.5. A CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS

A conservação de alimentos envolve um conjunto de medidas tomadas para a manutenção das propriedades naturais dos alimentos durante o maior tempo possível. Este processo está deixando de ser uma arte e se transformando numa ciência altamente interdisciplinar. Na maioria dos países, a inovação, sustentabilidade e segurança tornaram-se os principais focos da indústria e economia moderna. A Comissão Mundial das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento definiu desenvolvimento sustentável como "satisfação das necessidades da geração presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem suas próprias necessidades." A inovação é fundamental para manter o progresso em tecnologia e engenharia. A segurança alimentar é hoje a primeira prioridade da produção e preservação de alimentos na indústria, incorporando a inovação e sustentabilidade. O processamento industrial do alimento pode comprometer algumas propriedades como a cor, mas nunca a segurança.

A preservação de alimentos não é tão simples ou fácil como foi no passado. Estão sendo desenvolvidas um grande número de novas técnicas de preservação para satisfazer as atuais demandas econômicas, de preservação e satisfação do consumidor em aspectos nutricionais, sensoriais, segurança alimentar, preço e segurança ambiental. Sendo assim, compreender os efeitos dos métodos de preservação nos alimentos, tornou-se um ponto crucial para a indústria ou para grandes produtores de alimentos.

Alimentos são materiais crus, processados ou formulados, que são consumidos via oral por seres humanos ou animais para crescimento, saúde, prazer e satisfação das necessidades sociais. Geralmente, não há nenhuma limitação sobre a quantidade de alimento que pode ser consumida (como existe para um medicamento, por exemplo, a dosagem correta) (JAMES, 1995). Isso não significa que pode-se comer qualquer alimento o quanto se quer. O excesso pode ser fatal, por exemplo, sal, gordura, e açúcar. Quimicamente, os alimentos são compostos principalmente de água, lipídios, gorduras e hidratos de carbono com pequenas proporções de minerais e compostos orgânicos. Minerais incluem sais, já substâncias orgânicas incluem vitaminas, emulsionantes, ácidos, antioxidantes, polifenóis, pigmentos e flavorizantes (RAEMY, 1991). Os alimentos são classificados em perecíveis, não perecíveis, frescos, processados, conservas, fabricados, formulados e alimentos médicos. Os métodos de conservação baseiam-se principalmente sobre os tipos de alimentos em questão.

Outra questão importante a respeito da preservação de alimentos é: Por que preservar? As principais razões para isso são: superar planejamentos inapropriados na agricultura,

produção de insumos alimentícios com alto valor agregado e fornecer uma variação na dieta em qualquer época do ano (RAHMAN, 2006).

O estilo de vida do homem moderno, aliado ao desejo de consumo de produtos que afirmam ser benéficos à saúde, tem sido responsável pela atual elevação do consumo e produção de frutas. Entretanto, operações mecânicas na colheita dos frutos, por exemplo, podem causar danos à casca desses frutos, o que pode limitar o tempo de prateleira destes (OMS-OLIU *et al.*, 2010).

Agentes antimicrobianos, tais como óleos essenciais de plantas, têm sido introduzidos como novas alternativas para melhorar a estabilidade microbiológica de frutas frescas. Uma grande variedade de compostos voláteis, tais como hexanal, hexanol, 2-(E)-hexenal e 3-(Z)-hexenol, importantes constituintes do aroma de tomates, morangos, óleo de oliva, uvas, maçãs e peras e também óleos essenciais de plantas, constituídos principalmente de terpenóides, têm sido estudados por suas atividades antimicrobianas (LANCIOTTI *et al.*, 2004). Assim, são necessárias investigações para validar o potencial dos óleos essenciais de plantas e seus constituintes como preservantes naturais para aumentar o tempo de prateleira de frutos e a qualidade de produtos deles advindos.

Muitos conservantes legalmente permitidos em alimentos são ácidos orgânicos e ésteres, incluindo sulfitos, nitritos, o ácido acético, ácido cítrico, ácido lático, ácido sórbico, ácido benzólico, diacetato de sódio, benzoato de sódio, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, propionato de sódio (SILLIKER *et al.*, 1980). Quando um ácido fraco é dissolvido em água, o equilíbrio se estabelece entre moléculas de ácido não dissociado e ânions carregados, a proporção de ácido não dissociado aumenta com a diminuição do pH. A teoria atualmente aceita de ação conservante sugere inibição via depressão do pH interno. Moléculas de ácido não dissociado são lipofílicas e passam facilmente através da membrana plasmática por difusão. No citoplasma, aproximadamente em pH 7,0, as moléculas de ácido se dissociam em ânions e prótons carregados. Estes não podem atravessar a bicamada lipídica e se acumulam no citoplasma, reduzindo assim o pH e inibindo o metabolismo (MARRIOTT, 1999). Existem várias limitações para a importância de ácidos orgânicos como inibidores microbianos em alimentos:

- Eles são geralmente ineficazes quando os níveis iniciais de microrganismos são elevados.
- Muitos microrganismos usam ácidos orgânicos como fonte de carbono metabolizável.
- Há uma variabilidade de cepas que podem oferecer resistência.

- O grau de resistência pode também depender das condições (SILLIKER *et al.* 1980).

RAHMAN (2006) diz que a concentração de íons de hidrogênio, como medida do pH, é um fator que regula as reações químicas, bioquímicas e microbiológicas. Microrganismos necessitam de água, nutrientes, temperatura e níveis de pH adequados para o crescimento. Abaixo do pH aproximado de 4,2 a maioria dos microrganismos estão bem controlados, mas microrganismos como bactérias do ácido lático e muitas espécies de leveduras e fungos crescem em valores de pH muito abaixo deste. Muitos ácidos orgânicos agem em pH baixo inibindo o crescimento microbiano. Assim, os ácidos propiônico, sóblico e benzóico são conservantes de alimentos muito úteis. A eficácia dos ácidos depende, em grande medida em sua capacidade de equilibrar, em suas formas não dissociadas, através da membrana celular microbiana e, assim, interferir no gradiente de pH que normalmente é mantido entre o interior (citoplasma) da célula e o alimento que a rodeia. Além de ácidos lipofílicos fracos, outros conservantes utilizados em alimentos incluem os ésteres de ácido benzóico, que são eficazes em maiores valores de pH. Ácidos inorgânicos, como sulfato e nitrato, são mais eficazes em valores de pH reduzido, como ácidos orgânicos. Embora esses conservantes sejam empregados em níveis de ppm, os ácidos utilizados principalmente como acidulantes são frequentemente utilizados em níveis percentuais.

O pH afeta não apenas o crescimento do microrganismo, mas também outros componentes e processos, como a estabilidade de enzimas, a formação de gel, e estabilidade de proteínas e vitaminas (RAHMAN, 1999). Enzimas antimicrobianas também têm aplicações atuais e potenciais futuros principalmente na indústria alimentícia. Elas desempenham um papel importante nos mecanismos de defesa dos organismos vivos contra a infecção por bactérias e fungos. Muitas enzimas líticas agora utilizadas na indústria de alimentos para degradar polissacarídeos indesejados têm potencial para uso como conservantes de alimentos naturais. Uma enzima, a lisozima da clara de ovo de galinha, é conhecida há muitos anos e é usado contra a deterioração pela bactéria *Clostridium* no queijo cozido duro na França (ROLLER, 1995). Quando uma enzima é usada, é muito importante manter a sua atividade para o seu efeito na preservação do alimento. Enzimas com atividade antimicrobiana hidrolítica atacam componentes estruturais das paredes celulares de bactérias e fungos, enquanto oxidorredutases antimicrobianas exercem seus efeitos pela na geração *in situ* de moléculas reativas.

Nitretos e nitratos são usados em muitos alimentos como conservantes. Estes são componentes importantes na cura de carne, e eles são conhecidos por serem aditivos alimentares multifuncionais e potentes antioxidantes. Muitas plantas contêm compostos que

têm alguma atividade antimicrobiana, referidos coletivamente como "preservantes verdes" ou "biopreservantes" (SMID & GORRIS, 1999). O interesse nos sistemas naturais com atividade antimicrobiana tem se expandido nos últimos anos em resposta às exigências dos consumidores por alimentos naturais livres de aditivos (GOULD, 1995). Uma série de ervas e especiarias são conhecidas por possuir atividade antibacteriana como consequência de sua composição química. Agentes antimicrobianos podem ocorrer em alimentos tanto de origem animal quanto vegetal. Ervas e especiarias foram utilizadas durante séculos por muitas culturas para melhorar o sabor e o aroma dos alimentos. Óleos essenciais apresentam propriedades antimicrobianas, e são definidos como um grupo de princípios odoríferos, bem solúvel em álcool e de forma limitada em água, constituído por uma mistura de ésteres, cetonas aldeídios e terpenos. Eles não apenas fornecem o sabor ao produto, mas também as atividades de preservação. Estudos científicos identificaram vários agentes ativos antimicrobianos de muitas ervas e especiarias. Estes incluem eugenol no cravo, a alicina no alho, aldeído cinâmico e eugenol na canela, isotiocianato de alila na mostarda, eugenol e timol em sálvia finalmente, isotimol e timol em orégano (MOTHERSHAW & AL-RUZEIKI, 2001).

Uma grande preocupação relacionada à extensão do tempo de prateleira de frutos é o escurecimento que afeta de sobremaneira a decisão de compra do consumidor final. Tradicionalmente, os sulfitos foram empregados como preventivos ao escurecimento de frutas. Entretanto, o uso destes insumos não é permitido por serem, em potencial danosos à saúde animal (BUTA *et al.*, 1999). Assim, várias alternativas têm sido avaliadas e estudadas a fim de minimizar a deterioração visual em frutas frescas. São alvo de pesquisas como redutores do escurecimento de frutas substâncias como ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico e eritorbato de sódio entre outros.

Outra grande questão para manter a qualidade de frutas frescas e consequentemente aumentar o tempo de prateleira destas é a firmeza e a crocância da fruta. Para este problema, os tratamentos com soluções de sais de cálcio podem melhorar. O cloreto de cálcio tem sido o sal mais frequentemente testado para este fim. Porém, o uso de outros sais como lactato de cálcio, propionato de cálcio ou ascorbato de cálcio têm sido investigados como alternativas ao uso do cloreto de cálcio.

Tratamentos de superfície envolvendo mergulhar as frutas frescas em soluções contendo agentes antimicrobianos, antioxidantes, sais de cálcio ou ingredientes funcionais como minerais e vitaminas são amplamente praticados para melhoria da qualidade destas frutas.

A conservação dos frutos para evitar as podridões pós-colheita e aumentar o tempo de prateleira destes é extremamente necessária. Para tanto, a colheita e o manuseio dos frutos devem ser feitos com maior cuidado a fim de evitar ferimentos de qualquer natureza. Faz-se necessário um tratamento químico com alguma substância que iniba o surgimento de doenças e a embalagem dos frutos deve ser feita em locais assépticos. Grande parte das doenças que atacam alguns tipos de frutos no pós-colheita é causada por fungos. Dessa forma, os fungicidas são os insumos mais utilizados para a inibição.

Mais precisamente, no caso de laranjas, FRANCO & BETTIOL (2000) escreveram que a exportação brasileira de laranja *in natura* não atinge 0,5% da produção nacional, sendo, portanto, marginal. Mesmo assim, lidera em volume, tendo alcançado 99,2 mil toneladas, que renderam ao país 20,4 milhões de dólares em 1996. Problemas com variedades, doenças, etapas pós-colheita e embalagens contribuem para resultados pouco expressivos (FRANCO & BETTIOL, 2000).

Entre as doenças mais importantes na deterioração da laranja em pós-colheita destaca-se o bolor verde, causado por *Penicillium digitatum*. Como forma de controlar esse patógeno vêm sendo utilizados o tratamento químico, a irradiação, a termoterapia, filmes plásticos e práticas culturais para reduzir o inóculo no campo. Entretanto, os tratamentos químicos têm sido os mais utilizados, em pré e pós-colheita.

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, uma laranja com a doença bolor verde em alto estágio de deterioração e uma laranja em bom estado de conservação e própria para o consumo.

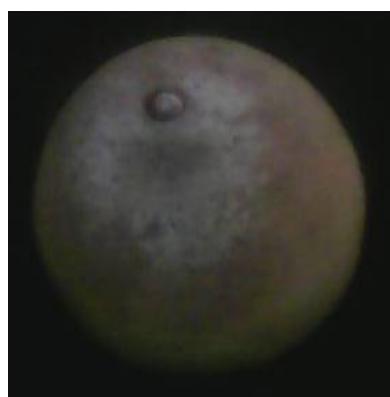


Foto do autor.

Figura 6. Laranja com a doença bolor verde em alto estágio de deterioração.



Foto do autor.

Figura 7. Laranja sadia e em boas condições de consumo.

Os fungicidas do grupo dos benzimidazóis são os mais utilizados no Brasil. Entretanto, possuem várias restrições de uso, como a de selecionar estirpes de *Penicillium* resistentes ao fungicida. Dessa forma, novos fungicidas vêm sendo estudados, mas ainda não possuem registro para uso em pós-colheita no Brasil. A situação se agrava no caso de frutos para exportação, uma vez que existem diferenças entre as legislações dos países consumidores na aceitação de determinados fungicidas, bem como na concentração de resíduos tolerada.

Alternativas visando a redução do uso de fungicidas vêm sendo pesquisadas e com resultados promissores no controle de vários fitopatógenos, em diversas culturas. Nesta linha de pesquisa, um enfoque particular está sendo dado ao controle biológico, aos extratos de plantas, produtos alimentares, aditivos de alimentos e resíduos da produção de alimentos. Novas alternativas de controle devem ser realizadas visando à redução do uso de fungicidas.

Alguns sais utilizados no processamento de alimentos apresentam propriedades antimicrobianas e podem ser usados no tratamento pós-colheita de frutos para o controle de algumas doenças. Estudos com conservadores alimentares, aminoácidos, extratos e óleos de plantas também têm sido usados para o controle de doenças. Vários produtos como carbonato e bicarbonato de sódio, ácido bórico e sorbato de potássio apresentaram bons resultados no controle de doenças em frutos (FRANCO & BETTIOL, 2000).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, estão registrados os reagentes e materiais utilizados através de Figuras e Tabelas. Além disso, foram desenhadas e fotografadas as células e o equipamento utilizado. Os compostos utilizados neste trabalho foram também especificados segundo informações fornecidas pelo fabricante. Finalmente, uma descrição da metodologia experimental empregada, para obtenção dos valores de solubilidade, foi apresentada.

3.1. APARATO EXPERIMENTAL

Com o intuito de determinar experimentalmente dados de solubilidade dos ácidos benzóico, bórico e salicílico em soluções contendo um eletrólito para sistemas isotérmicos com um ou mais solventes, uma unidade experimental já utilizada por OLIVEIRA (2009) e PIRES (2007) foi adequada para este trabalho conforme a Figura 8.

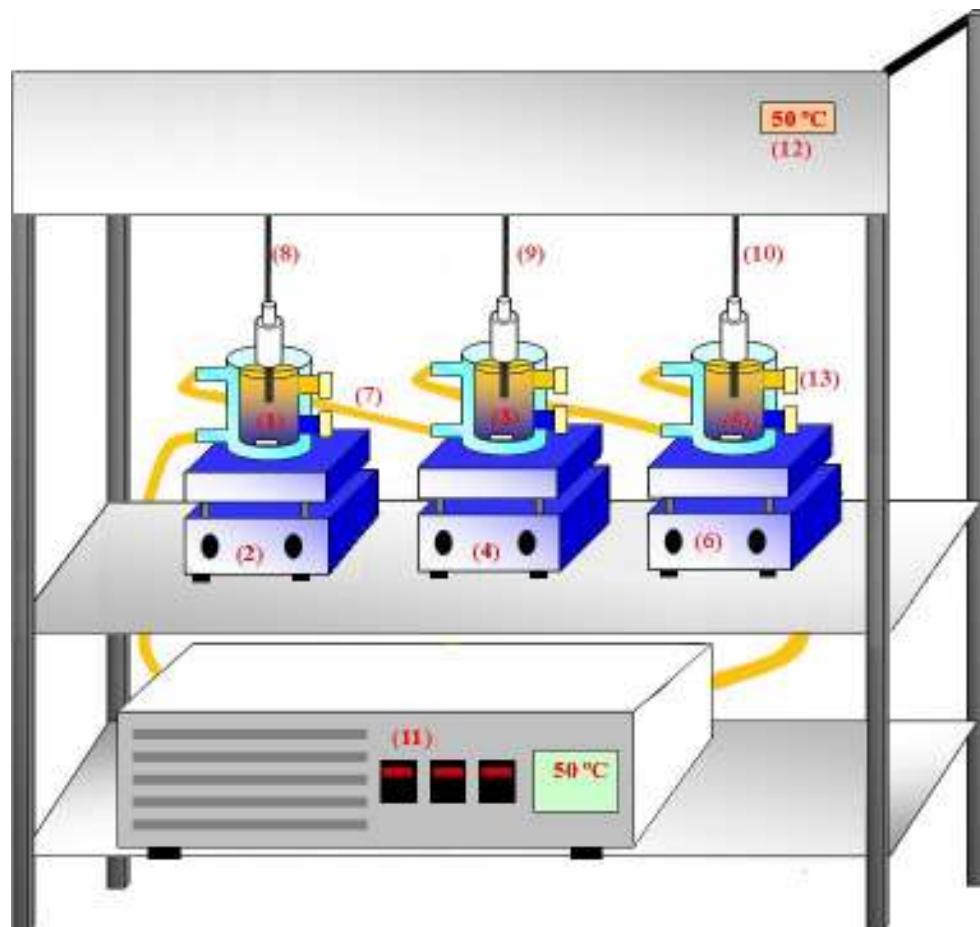


Figura 8. Esquema da unidade Experimental: 1, 3 e 5. Células de Equilíbrio; 2, 4 e 6. Agitadores Magnéticos; 8, 9 e 10. Termômetros; 7. Mangueiras de látex; 12. Indicador de temperatura; 13. Septos; 11. Banho Termostático.

O equipamento experimental empregado neste trabalho, para determinação estática da solubilidade dos ácidos bórico, benzóico e salicílico, em soluções salinas ou contendo vitaminas, consistiu de três vasos encamisados de vidro pyrex, de volume interno de 50 mL, conectados em série, denominados de células, interligados por mangueiras de látex e conectados a um banho termostático da marca Marconi, modelo MA-184, o qual mantinha a temperatura do sistema constante (precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Cada célula foi apoiada sobre um agitador magnético. Para tanto, foram usados três agitadores, marca Fanem, modelo 258, e marca Tecnal, modelos TE-0852 e TE-085. A camisa externa, por onde circulava água proveniente do banho termostático, providenciou a termostatização da mistura.

A Figura 9 permite visualizar, do lado direito, as junções de entrada (1) e saída (2) de água pelas camisas, e do lado esquerdo, os pontos (3 e 4) pelos quais realizou-se a amostragem com uso de uma seringa de vidro pyrex, que foi inserida no interior da célula por septos de borracha previamente introduzidos nas aberturas 3 e 4.



Figura 9. Foto de uma das células de equilíbrio: 1. entrada de água; 2. saída de água; 3 e 4. pontos de amostragem; 5. Ponto de inserção da rolha e fixação do termômetro.

Na parte superior das células, fixaram-se rolhas confeccionadas em PVC (5), que serviam como sistema de vedação e suporte para inserção do termômetro de vidro. Os termômetros de vidro foram fixados num ponto em que ficasse no seio da mistura líquida no interior da célula de equilíbrio. Os termômetros foram calibrados com o auxílio de um banho

termostático, com certificado de calibração, da marca Marconi modelo MA-184. O aparato e a metodologia utilizada para a calibração dos termômetros estão descritos no Apêndice C.

As Figuras 10 e 11 mostram, respectivamente, uma foto, em detalhe, da célula de equilíbrio durante o experimento e uma foto das células utilizadas.

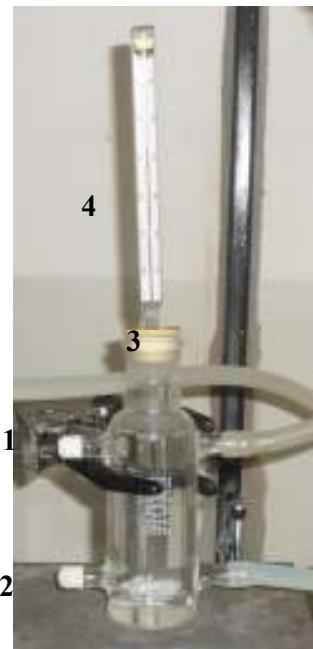


Figura 10. Foto de uma das células de equilíbrio durante o experimento-Em detalhe: (1 e 2) pontos de amostragem; (3) rolha (4) termômetro.



Figura 11. Foto das células de equilíbrio utilizadas.

3.2. REAGENTES QUÍMICOS EMPREGADOS

Os reagentes empregados para obtenção dos dados experimentais foram todos do tipo P.A. e utilizados conforme especificações determinadas pelos fabricantes, sem que houvesse uma purificação adicional. Eles encontram-se relacionados na Tabela 2.

Tabela 2. Especificação dos reagentes utilizados.

Compostos	Fórmula molecular	Fabricante	Pureza (%)
Cloreto de Potássio	KCl	Vetec	99,0
Cloreto de Sódio	NaCl	Vetec	99,5
Brometo de sódio	NaBr	Vetec	99,5
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	Vetec	99,5
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	Vetec	99,5
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	Vetec	99,5
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	Aldrich	99,0
Tiamina	C ₁₂ H ₁₇ N ₄ OS	Aldrich	99,5
Etanol	C ₂ H ₆ O	Isofar	99,5
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	Vetec	99,5
Ácido Benzóico	C ₇ H ₆ O ₂	Nuclear	99,9
Hidróxido de Sódio	NaOH	F Maia Ind & Com	97,0
Púrpura de bromocresol		Vetec	
Ácido Salicílico	C ₇ H ₆ O ₃	Isofar	99,9

A água utilizada, no preparo das misturas de solventes, durante os experimentos, foi destilada por um destilador fabricado pela Quimis, modelo G.341.25, e deionizada através de um deionizador contendo resinas trocadoras de íons, fabricado por E.J. Krieger & Cia Ltda, modelo Permutation.

3.3. SISTEMAS ESTUDADOS

Os eletrólitos (ácidos, sais e vitaminas) estudados foram empregados em 22 sistemas que estão mostrados na Tabela 3. Os experimentos foram conduzidos isotermicamente nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C.

Tabela 3. Sistemas estudados neste trabalho.

	Sistemas
1	Ácido Bórico+Água
2	Ácido Bórico+NaCl+Água
3	Ácido Bórico+NaBr+Água
4	Ácido Bórico+KCl+Água
5	Ácido Bórico+Ácido ascórbico+Água
6	Ácido Bórico+Ácido ascórbico+Água+Etanol
7	Ácido Bórico+Ácido ascórbico +Etanol
8	Ácido Benzólico+Água
9	Ácido Benzólico+NaCl+Água
10	Ácido Benzólico+KCl+Água
11	Ácido Benzólico+NaBr+Água
12	Ácido Benzólico+CaCl ₂ +Água
13	Ácido Benzólico+Na ₂ SO ₄ +Água
14	Ácido Benzólico+K ₂ SO ₄ +Água
15	Ácido Bórico+Tiamina+Água
16	Ácido Bórico+Tiamina+Água+Etanol
17	Ácido Bórico+Tiamina+Etanol
18	Ácido Salicílico+NaCl+Água
19	Ácido Salicílico+KCl+Água
20	Ácido Salicílico+NaBr+Água
21	Ácido Salicílico+Na ₂ SO ₄ +Água
22	Ácido Salicílico+K ₂ SO ₄ +Água

3.4. PREPARO DAS CÉLULAS

Antes do início de um experimento as células de equilíbrio foram lavadas com detergente líquido e solução de sulfocrômica. A seguir, foram enxaguadas sendo que o último enxágüe foi feito com água destilada e deionizada. Logo em seguida, as células foram colocadas em uma estufa de secagem e esterilização (marca Nova Ética) a 75°C, dentro da qual permaneciam por 12 horas. Finalmente, elas foram retiradas e resfriadas à temperatura ambiente do laboratório.

3.5. METODOLOGIA

Septos de silicone foram introduzidos nos pontos de amostragem das células de equilíbrio, limpas e secas, e estas foram finalmente carregadas com os solventes ou mistura de solventes ou solução eletrólito+solvente de forma gravimétrica em proporções previamente planejadas. Posteriormente, as células foram conectadas em série por meio de mangueiras de látex e apoiadas sobre os agitadores magnéticos, para então proceder-se à adição do ácido orgânico no interior da célula contendo a mistura líquida. O ácido orgânico tinha que ser adicionado numa quantidade suficiente para que mesmo depois do tempo de agitação

vigorosa, sobrasse uma pequena quantidade dele no fundo, garantindo que o equilíbrio sólido-líquido tivesse sido atingido.

Os tempos de agitação e decantação foram de 3 h para todos os sistemas estudados. Tais tempos foram escolhidos com base na realização de um prévio planejamento de experimentos.

Durante os experimentos, os sistemas foram mantidos à temperatura constante, uma vez que as células estavam conectadas em série a um banho termostático cujo fluido térmico circulava pela camisa externa. É interessante ressaltar que o tempo de agitação só passava a ser contado a partir da estabilização da temperatura que estava sendo medida no seio da mistura contida nas células.

Depois de intensa agitação e período de decantação nos experimentos, procedia-se à amostragem, a qual foi feita por meio de uma seringa de 10 mL. Lembrando que a amostragem foi feita de forma cuidadosa, uma vez que a seringa foi mantida imersa num banho contendo um fluido com temperatura de 10°C acima da temperatura dos experimentos para que não houvesse precipitação de nenhum eletrólito dentro da seringa. Outro cuidado consistia em não amostrar traços de eletrólitos que estavam no fundo da célula. As quantidades amostradas variavam de 3 cm³ a 5 cm³ em todos os experimentos.

Os intervalos de temperaturas e os sistemas utilizados foram selecionados, baseando-se em interesses de aplicação imediata (por exemplo, aumento do tempo de prateleira de frutos), materiais disponíveis no almoxarifado aliados às necessidades de inovação com observações do que se dispunha na literatura.

3.6. A ANÁLISE DAS AMOSTRAS

3.6.1. A análise das amostras contendo vitaminas

Nos sistemas em que foram medidas as solubilidades do ácido bórico em soluções nas quais havia vitaminas, as amostras foram retiradas da célula e colocadas em tubos de ensaio, os quais foram previamente pesados vazios e em seguida pesados com a amostra, para assim saber a quantidade em massa que foi amostrada. Desta mesma amostra, uma alíquota foi levada ao espectrofotômetro com o objetivo de se determinar a absorbância. Com este valor de absorbância, determinou-se a concentração de vitamina presente na amostra através do uso da curva de calibração previamente determinada para a vitamina de interesse (tiamina ou ácido ascórbico) associado ao ácido bórico. Nestes sistemas contendo vitamina e ácido

bórico, o método para determinar o ácido bórico presente na amostra foi gravimetria e a análise para determinar a vitamina foi espectrofotometria.

De posse da massa da amostra e do valor da concentração de vitamina já determinada por espectrofotometria conseguia-se obter a massa de vitamina contida na amostra. Após a completa evaporação do solvente com o uso de uma estufa, sabia – se que a massa de sólido seco no interior do tubo de ensaio seria de vitamina e ácido bórico. Dessa forma, foi possível inferir a solubilidade do ácido bórico diminuindo o valor da massa de sólido seco da massa de vitamina presente na amostra.

Em todas as pesagens dos tubos para evitar a perda por sublimação de qualquer quantia de ácido bórico presente na amostra, os tubos foram arrolhados com algodão. OLIVEIRA (2009) observou em seus ensaios iniciais de secagem de solução aquosa de ácido bórico a presença de um sólido branco na borda superior do béquer que tinha sido posto para secar tampado apenas por vidro relógio dentro da estufa. Sendo assim, para segurança, o algodão foi utilizado neste trabalho.

3.6.1.1. Escolha dos comprimentos de onda para análise das vitaminas

Nos sistemas contendo vitaminas, a análise destas foi realizada em um espectrofotômetro. Para tanto, fizeram-se necessários testes preliminares nos quais foram feitas varreduras do comprimento de onda de 190 nm até 1100 nm, num espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UVmini-1240, no qual foram determinados os comprimentos de onda intrínsecos aos solutos ácido ascórbico e tiamina. Estes comprimentos de onda foram 265 nm para o ácido ascórbico e 310 nm para a tiamina.

3.6.1.2. Curvas de calibração para espectrofotometria das vitaminas

As vitaminas C (ou ácido ascórbico) e B1 (ou Tiamina) foram, em todos os casos, dosadas pelo uso de um espectrofotômetro previamente calibrado para estes dois solutos.

Para se obter as curvas de calibração visando quantificar a vitamina presente nas amostras, foi adotado o seguinte procedimento.

Quantidades bem determinadas da vitamina de interesse foram solubilizadas em massas conhecidas do solvente ou mistura de solventes que seriam utilizados, formando os padrões ou soluções padrões. Desta forma foi possível conhecer, com segurança, o valor da concentração de vitamina naquela solução. Uma alíquota desta solução padrão foi então levada ao espectrofotômetro que fornecera um valor de absorbância. Este valor de

absorbância foi então associado àquela concentração de vitamina naquele solvente ou mistura de solventes.

O procedimento descrito no parágrafo acima foi feito cerca de 12 vezes e os valores foram anotados. Tais valores corresponderiam aos pontos (x /absorbância; y /concentração) que quando apresentados em gráficos forneceriam uma curva do tipo $y=A+Bx$. Tal curva é chamada de curva de calibração e serviu como instrumento para dosagem da vitamina contida na amostra.

As curvas de calibração utilizadas são reportadas no Apêndice A.

3.6.2. A análise das amostras contendo sais

Para os sistemas contendo ácido e sal, a amostra foi analisada por meio de titulometria. Uma alíquota de cerca de 5 mL foi cuidadosamente amostrada a fim de não serem amostrados traços de ácido sólido no fundo da célula. Esta alíquota foi então pesada em balança analítica e a seguir titulada. Para tanto, foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M. Dessa forma, foram determinadas experimentalmente as solubilidades dos ácidos benzóico, bórico e salicílico em presença de sais.

A Tabela 4 fornece os valores das concentrações dos solutos sais e vitaminas em todos os sistemas estudados.

3.7. A ESCOLHA DOS TEMPOS DE AGITAÇÃO E DECANTAÇÃO

A escolha dos tempos de agitação e decantação para a execução dos experimentos para o estudo em questão se deu de forma cautelosa e cuidadosa.

A primeira atitude tomada foi uma vasta revisão na literatura das faixas de tempos de agitação e decantação empregados em estudos já publicados em periódicos de grande circulação para solutos e solventes semelhantes aos empregados neste trabalho.

Os tempos de duração dos experimentos avaliados nos estudos bibliográficos realizados foram em sua imensa maioria de 360 min. Dessa forma, essa faixa de tempo foi dividida igualmente em 180 min para agitação e 180 min para decantação. Após o conhecimento das faixas de tempos de agitação e decantação a serem testadas nos experimentos preliminares, procedeu-se à realização destes. O sistema escolhido para os testes preliminares foi ácido bórico+ ácido ascórbico+água na temperatura de 303,15 K.

Tabela 4. Concentrações dos sais e vitaminas usadas nas misturas iniciais de solventes.

Sistemas	C_{sal} (g/100g de solvente)	C_{vitamina} (g/L)
Ácido Bórico+água	-	-
Ácido Bórico+NaCl+Água		-
Ácido Bórico+NaBr+Água		-
Ácido Bórico+KCl+Água		-
Ácido Benzólico+NaCl+Água		-
Ácido Benzólico+KCl+Água	30,0; 20,0; 2,0	-
Ácido Benzólico+NaBr+Água		-
Ácido Benzólico+CaCl ₂ +Água		-
Ácido Salicílico+NaCl+Água		-
Ácido Salicílico+KCl+Água		-
Ácido Salicílico+NaBr+Água		-
Ácido Benzólico+Na ₂ SO ₄ +Água		-
Ácido Benzólico+K ₂ SO ₄ +Água	6,0; 4,0; 2,0	-
Ácido Salicílico+Na ₂ SO ₄ +Água		-
Ácido Salicílico+K ₂ SO ₄ +Água		-
Ácido Bórico+Ácido Ascórbico+Água	-	20,0 10,0 5,0
Ácido Bórico+Ácido Ascórbico+Água+Etanol	-	10,0 5,0 1,0
Ácido Bórico+Ácido Ascórbico+Etanol	-	1,0 0, 1 0,01
Ácido Benzólico+Água	-	-
Ácido Bórico+Tiamina+Água	-	20,0 10,0 5,0
Ácido Bórico+Tiamina+Água+Etanol	-	0, 4 0, 2 0, 1
Ácido Bórico+Tiamina+Etanol	-	0, 3 0, 1 0,01

Os ensaios preliminares consistiam no preparo de uma solução de ácido ascórbico em água com concentração de 5 g.L⁻¹. Posteriormente, essa solução foi colocada no interior da célula que já estava conectada ao banho termostático na temperatura de 303,15 K. Estabilizada a temperatura da solução dentro da célula, colocava-se uma quantidade de ácido bórico em excesso, ou seja, sobraria uma quantia de ácido bórico no fundo da célula, mesmo

depois de transcorridos os tempos de agitação e decantação, garantindo o equilíbrio com relação ao soluto ácido bórico.

Um planejamento composto central ortogonal com duas réplicas no centro foi formulado para avaliar as variáveis, tempo de agitação (x_1 , na forma codificada) e tempo de decantação (x_2 , na forma codificada). Os níveis estudados estão apresentados na Tabela 5. O valor encontrado para α de ortogonalidade foi de 1,08. A resposta, solubilidade do ácido bórico para o sistema testado, foi avaliada para cada combinação de tempo de agitação e tempo de decantação.

Com o intuito de testar os tempos de agitação e decantação encontrados, foram feitos experimentos com o ácido benzóico puro e ácido bórico puro em água pura em algumas temperaturas. A média dos valores de solubilidade obtidos em triplicatas foram comparados a dados obtidos por OLIVEIRA *et al.* (2006), PIRES *et al.* (2009) e OLIVEIRA (2009). Os desvios relativos para os sistemas testados não ultrapassaram 11,3% e os desvios absolutos não ultrapassaram 7,1%.

Tabela 5. Valores das variáveis tempo de agitação e tempo de decantação (em min) que foram avaliados no planejamento de experimentos juntamente com as molidades do ácido bórico.

t _{Agitação(min)}	t _{Decantação(min)}	x1	x2	m ácido bórico
60,0	60,0	-1	-1	0,7472
60,0	180,0	-1	+1	0,7223
180,0	60,0	+1	-1	078038
180,0	180,0	+1	+1	0,8586
52,0	120,0	-1,08	0	0,7529
189,0	120,0	1,08	0	0,7764
120,0	52,0	0	-1,08	0,7714
120,0	189,0	0	1,08	0,7539
120,0	120,0	0	0	0,7921
120,0	120,0	0	0	0,7815

Com base na resposta de solubilidade do ácido bórico, nos testes preliminares para o sistema ácido bórico+ácido ascórbico+água na temperatura de 303,15K, os tempos de agitação e decantação escolhidos foram de 180 min para cada. A partir de então foram utilizados esses tempos em todos os ensaios experimentais realizados com todos os solutos. Esta decisão foi tomada com base na natureza dos solventes água e etanol, ambos polares.

Lembrando que em todos os casos trabalhou-se com etanol apenas para os sistemas contendo vitaminas. Para o preparo da mistura inicial de solventes foi feito o seguinte

procedimento: Tomavam-se duas alíquotas, uma de água e outra de etanol em mesmo volume e misturavam-se as duas. Em seguida, foi adicionada uma massa de ácido ascórbico ou de tiamina a depender do eletrólito secundário de trabalho para o preparo da mistura eletrolítica inicial com concentração bem conhecida de ácido ascórbico ou de tiamina.

3.8. TESTES DE INIBIÇÃO DO CRESCIMENTO DE FUNGOS CONTAMINANTES DE CITROS

Com o objetivo de avaliar algumas soluções químicas estudadas neste trabalho, alguns testes de inibição do crescimento de fungos contaminantes de laranjas foram realizados.

Para a realização destes testes foram preparadas soluções dos ácidos e outros solutos com as solubilidades já conhecidas nos experimentos anteriormente realizados. Todas as soluções testadas estão na média da composição da mistura inicial de solventes e da temperatura de trabalho (30°C). A concentração de sal/vitamina a ser utilizada como um segundo soluto na solução foi a concentração intermediária testada nos experimentos preliminares.

3.8.1. O preparo do meio de cultura

O fungo utilizado nos testes de inibição foi retirado de uma laranja pêra adquirida em um sacolão de Uberlândia. O fungo foi cuidadosamente raspado e transferido para uma placa de petri contendo meio de cultura estéril. A partir desta placa, que foi denominada “mãe”, foram feitas várias outras placas contendo o fungo puro para posterior utilização nos testes de inibição de crescimento do fungo.

Para cultura do fungo utilizado nos testes de inibição de crescimento, foi preparado um meio de cultura sólido, chamado de Czapek, com os reagentes e quantidades listados na Tabela 6.

Todos os reagentes foram cuidadosamente pesados e misturados ao volume adequado de água destilada em um bêquer de 2000 mL. Em seguida, essa mistura foi levada ao aquecimento através de bico de bunsen até o ponto de solubilização do ágar. Depois do preparo do meio de cultura, este foi distribuído nas placas de petri.

Paralelamente ao preparo do meio de cultura, foi também preparado num frasco de tampa rosqueada o soro fisiológico, que consistia em uma solução de água destilada e cloreto de sódio na concentração de 0,9 % em massa. Este soro foi utilizado para preparo da solução contendo o fungo puro sem a presença de solução inibidora.

Depois de todos os procedimentos acima, as placas contendo o meio de cultura e o frasco contendo a solução fisiológica foram autoclavados para completa esterilização.

Tabela 6. Composição do meio Czapek utilizado para cultura dos fungos.

Componente	Massas
Glicose	20 g
Nitrito de sódio	2 g
Fosfato dibásico de potássio	1 g
Sulfato de magnésio	0,5 g
Cloreto de potássio	0,5 g
Sulfato ferroso	0,01 g
Ágar-Ágar	20 g
Água	1000 mL

3.8.2. O preparo das soluções inibidoras e do fungo

Para o preparo das soluções, foram utilizadas todas as vidrarias apropriadas em laboratório. O banho termostático foi ligado a 30°C para garantir a temperatura de preparo da solução.

No preparo das soluções, todos os reagentes foram pesados cuidadosamente, em seguida agitados sob temperatura controlada. Depois, foram feitas outras duas diluições da mesma, com água destilada pura, nas concentrações de 1:10 e 1:100. Dessa forma, as concentrações de solução inibidora utilizadas nos testes, foram 1:10, 1:100 e pura ou 1:1.

A Figura 12 mostra esquematicamente a montagem experimental para a realização dos testes microbiológicos.

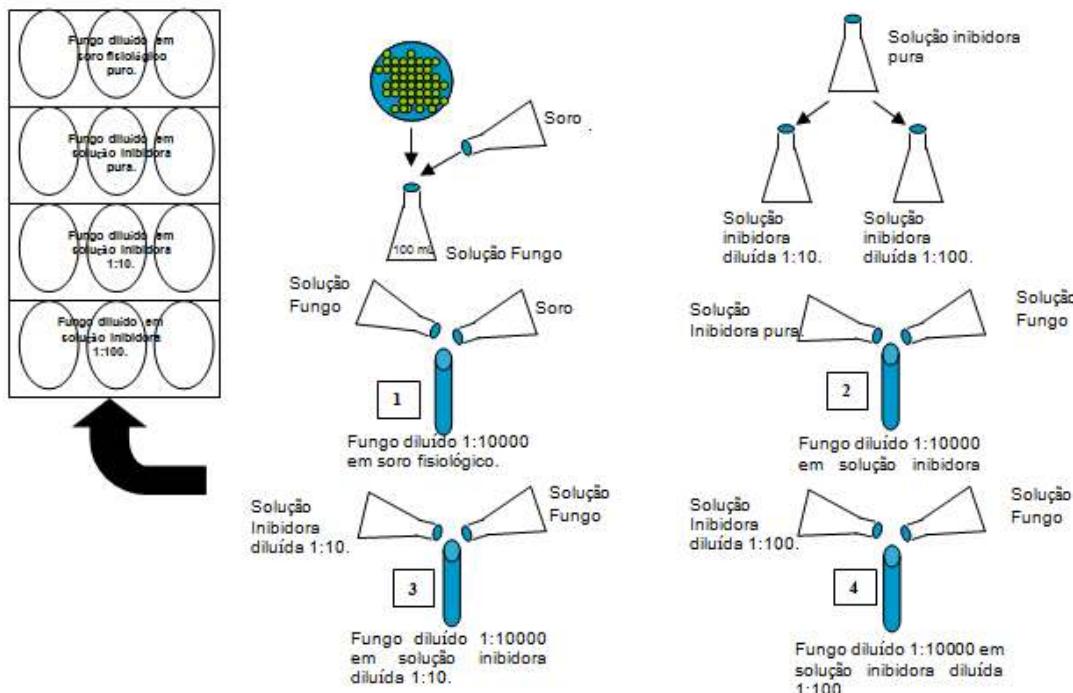


Figura 12. Esquema do preparo experimental para realização dos testes de inibição do crescimento dos fungos.

Depois de cumpridas todas as etapas preliminares, passou-se à realização dos testes de inibição de crescimento do fungo:

Uma capela de fluxo laminar da marca Veco, modelo VLFS 12, foi desinfectada com etanol 99,5%. Depois disso, todos os instrumentos a serem utilizados no teste foram colocados dentro da mesma e em seguida ligou-se em seu interior, por 20 min, uma luz germicida que servia para esterilização do interior da capela e de tudo que ali estava. Só então, no interior do fluxo laminar, uma placa de petri contendo o fungo puro foi completamente raspada com uma alça de platina previamente esterilizada ao rubro em chama. Em seguida, o fungo foi transferido para 100 mL de solução fisiológica já esterilizada. A partir desta solução, foi preparada uma nova solução diluindo-se a solução anterior para a concentração de 1 parte da solução com fungo para 10000 partes da solução inibidora a ser testada.

De cada uma das soluções diluídas, (fungo+inibidor) foi retirada uma alíquota de 1 mL que foi colocada numa placa de petri contendo apenas o meio de cultura estéril. Para cada uma das três concentrações de solução inibidora foram feitas triplicatas e também foram tomadas 3 placas contendo em cada uma 1 mL de uma solução contendo fungo puro sem a presença de solução inibidora, porém na mesma concentração de fungo nos testes de inibição, 1:10000.

As 12 placas foram então dispostas em local seco e à temperatura ambiente para o crescimento dos fungos, como já mostrado na Figura 12. Os testes de inibição tinham a duração de 5 dias, sendo que a partir do segundo dia foi tirada uma foto das placas para verificação e avaliação visual do crescimento ou não do fungo.

3.9. A CORRELAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

3.9.1. Ajuste de dados de solubilidade através do uso de equações empíricas

A fim de verificar a possibilidade da correlação dos dados de solubilidade, a partir de equações empíricas publicadas na literatura para correlacionar dados de solubilidade em função da temperatura, foram utilizadas duas equações racionais empregadas por MALAGONI (2006) em sua dissertação de mestrado. Estas equações, que foram desenvolvidas por HEIDMAN *et al.*(1985) e YAWS *et al.*(1993), foram modificadas e adequados para o ajuste aos dados deste trabalho. As equações originais desenvolvidas por HEIDMAN *et al.*(1985) e YAWS *et al.*(1993) são apresentadas:

$$\ln m = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (3.1)$$

$$\log m = A' + \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2} \quad (3.2)$$

sendo que:

m = molalidade do eletrólito na solução;

T = Temperatura, em Kelvin, da mistura sólido-líquido dentro da célula de equilíbrio.

3.9.2. As modificações nas equações empíricas da literatura

Observando as equações 3.1 e 3.2, nota-se que são ajustes que levam em conta apenas a variável temperatura como fator determinante na solubilidade do soluto em questão. Com o intuito de introduzir nas equações de HEIDMAN *et al.*(1985) e YAWS *et al.*(1993) os efeitos da concentração do eletrólito secundário e do etanol presentes na mistura eletrolítica inicial de solventes, foram feitas modificações. Tais modificações foram baseadas em várias tentativas de se contabilizar o efeito das concentrações dos eletrólitos secundários C_1 (sais ou vitaminas) juntamente com o efeito da temperatura.

- ✓ As constantes A tanto da Equação 3.1 como da Equação 3.2 foram então mudadas;

Equação 3.1: $A = A^h \cdot C_1$;

Equação 3.2: $A = A^y \cdot C_1$;

- ✓ As constantes B passaram a ser tanto da Equação 3.1 como da Equação 3.2;

Equação 3.1: $B = B^h$;

Equação 3.2: $B = B^y$;

- ✓ As constantes C passaram a ser tanto da Equação 3.1 como da Equação 3.2;

Equação 3.1: $C = C^h$;

Equação 3.2: $C = C^y$;

Segundo as modificações feitas nas equações 3.1 e 3.2 obtém-se as equações 3.3, 3.4, que ficaram da seguinte forma:

$$\ln m = A^h C_1 + \frac{B^h}{T} + C^h \ln T \quad (3.3)$$

$$\ln m = A^y C_1 + \frac{B^y}{T} + \frac{C^y}{T^2} \quad (3.4)$$

Para contabilizar conjuntamente os efeitos da temperatura, T, da concentração de eletrólito secundário, C_I e da concentração de etanol, C_{Etanol} , nos sistemas em que este último esteve presente nas misturas eletrolíticas iniciais, as Equações 3.1 e 3.2 foram modificadas e obtidas as Equações 3.5 e 3.6:

- ✓ As constantes A tanto da Equação 3.1 como da Equação 3.2 foram mudadas;

$$\text{Equação 3.1: } A = A^h \cdot C_{Etanol} + B^h \cdot C_I;$$

$$\text{Equação 3.2: } A = A^y \cdot C_{Etanol} + B^y \cdot C_I;$$

- ✓ As constantes B passaram a ser tanto da Equação 3.1 como da Equação 3.2;

$$\text{Equação 3.1: } B = C^h \cdot C_I;$$

$$\text{Equação 3.2: } B = C^y \cdot C_I;$$

- ✓ As constantes C passaram a ser tanto da Equação 3.1 como da Equação 3.2;

$$\text{Equação 3.1: } C = D^h \cdot C_{Etanol};$$

$$\text{Equação 3.2: } C = D^y \cdot C_{Etanol}.$$

$$\ln m = (A^h C_{Etanol} + B^h C_I) + \frac{C^h C_I}{T} + D^h C_{Etanol} \ln T \quad (3.5)$$

$$\ln m = (A^y C_{Etanol} + BC_I) + \frac{C^y C_I}{T} + \frac{D^y C_{Etanol}}{T^2} \quad (3.6)$$

sendo que:

m = molalidade do ácido na solução (eletrólito que se encontra na saturação);

T = Temperatura, em Kelvin, da mistura líquida sobrenadante;

C_I = Concentração do eletrólito secundário (insaturado) na mistura de solventes inicial;

C_{Etanol} = Concentração de etanol (v/v) na mistura inicial de solventes livre de ácido.

As Equações 3.3 e 3.4 (ajuste 1 e ajuste 2, respectivamente) têm três parâmetros e, portanto, necessitam de pelo menos três pontos experimentais do tipo (C_I, T, m) para obtenção dos parâmetros. Estas equações foram empregadas para correlação dos dados de solubilidade de ácidos benzóico, bórico e salicílico em presença de sais.

Já as equações 3.5 e 3.6 (ajuste 3 e ajuste 4, respectivamente) têm quatro parâmetros e, por sua vez, necessitam de pelo menos quatro pontos experimentais do tipo (C_{Etanol}, C_I, T, m) para obtenção dos parâmetros. Estas foram as equações empregadas na correlação dos dados de solubilidades do soluto ácido bórico em presença de uma vitamina (tiamina ou ácido ascórbico) e/ou etanol.

Na obtenção destes parâmetros foi feita uma otimização usando o programa STATISTICA 7.0. A função objetivo empregada foi a minimização dos quadrados dos resíduos

isto é, foram encontrados os valores dos parâmetros do ajuste tal que o somatório dos quadrados residuais foi minimizado e o método utilizado foi levenberg Marquardt.

Os desvios relativos foram calculados pela Equação 3.7, já os desvios absolutos pela equação 3.8.

$$D.R. = \frac{|m_2^{Sat} - m_2^{Eq}|}{m_2^{Sat}} \times 100\% \quad (3.7)$$

$$D.A. = |m_2^{Sat} - m_2^{Eq}| \quad (3.8)$$

sendo que:

D.R. desvio relativo (%) entre a molalidade obtida nos experimentos deste trabalho e a molalidade obtida pelo ajuste considerado;

D.A. desvio absoluto ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) entre a molalidade obtida nos experimentos deste trabalho e a molalidade obtida pelo ajuste considerado;

m_2^{Sat} : molalidade do soluto na fase aquosa obtida experimentalmente;

$m_2^{Eq i}$: molalidade do soluto na fase aquosa obtida pelo ajuste i .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados para todos os sistemas já apresentados no capítulo anterior nas condições de temperatura e composição já reportadas. Em primeiro lugar, serão apresentados os resultados para os experimentos em que tentou-se reproduzir dados já publicados pela literatura. Em seguida serão apresentados dados inéditos de solubilidade de ácidos em misturas eletrolíticas. Depois os resultados de ajustes computacionais de equações empíricas aos dados encontrados. Por último, alguns testes de inibição do crescimento do fungo *Penicillium Digitatum* retirado de uma laranja. Esta última tarefa teve como objetivo dar uma aplicação prática para os dados obtidos neste trabalho.

4.1. REPRODUÇÃO DE DADOS DA LITERATURA

A Tabela 7 apresenta os dados de solubilidade obtidos para o sistema ácido benzóico(2)+água(1), que foi estudado com o intuito de confirmar tempo de agitação e decantação para a unidade experimental montada. Os valores de solubilidade do ácido em água foram obtidos em molalidades (m_2) nas respectivas temperaturas medidas e em seguida foram comparados com os dados da literatura obtidos por OLIVEIRA *et al.* (2006) e APELBLAT *et al.* (2006). Os desvios dos dados desse trabalho com relação aos da literatura também são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Solubilidade do ácido benzóico para o sistema ácido benzóico(2)+água(1).

T/K	m_2 (mol.kg ⁻¹)	Este trabalho		Literatura		Desvios Relativos(%)	
		T/K		m_2 (mol.kg ⁻¹)	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2006)	APELBLAT <i>et al.</i> (2006)	OLIVEIRA <i>et al.</i> (2006)
283,1	0,0207	-	-	-	-	-	-
294,0	0,0247	-	-	-	-	-	-
298,2	0,0313	-	-	-	-	-	-
303,2	0,0334	303,2	0,03	0,0375	11,333	10,933	
313,0	0,0434	313,0	0,0431		0,696	-	

A Tabela 8 apresenta os dados de solubilidade do ácido bórico obtidos para o sistema ácido bórico(2)+água(1), que também foi estudado para a determinação do tempo de decantação para a unidade experimental montada. Os valores de solubilidade estão expressos em molalidades (m_2) nas respectivas temperaturas medidas e mantidas pelo banho termostático e em seguida foram comparados com os dados da literatura obtidos por

OLIVEIRA (2009). Os desvios obtidos em relação à literatura também estão mostrados na mesma tabela.

Tabela 9. Solubilidade do ácido bórico para o sistema ácido bórico(2)+água(1).

Este trabalho		Oliveira (2009)		Desvios Relativos (%)
T / K	m_2 (mol.kg⁻¹)	T / K	m_2 (mol.kg⁻¹)	
283,2	0,4514	-	-	-
293,2	0,6141	293,6	0,6075	1,09
297,7	0,7863	-	-	-
303,7	0,8183	303,6	0,8013	2,13
313,0	0,9787	313,6	0,9755	0,33
-	-	322,3	1,4565	-
-	-	332,6	1,6473	-

As Figuras 13 e 14 apresentam os resultados de solubilidade obtidos neste estudo para os sistemas água(1)+ácido benzóico(2) e água(1)+ácido bórico(2) comparados com os dados de solubilidade obtidos da literatura.

De acordo com as Tabelas 7 e 8, percebe-se que houve boa reprodutibilidade dos dados, com desvios relativos de 0,3% a 2% para o soluto ácido bórico e de 10% a 11% para o soluto ácido benzóico. Percebe-se ainda nas Figuras 13 e 14, a tendência da solubilidade dos ácidos bórico e benzóico aumentar com o incremento da temperatura. Este comportamento também foi observado por CHIAVONE FILHO & RASMUSSEN (1993), QING *et al.*(2002), APELBLAT *et al.*(2006) .

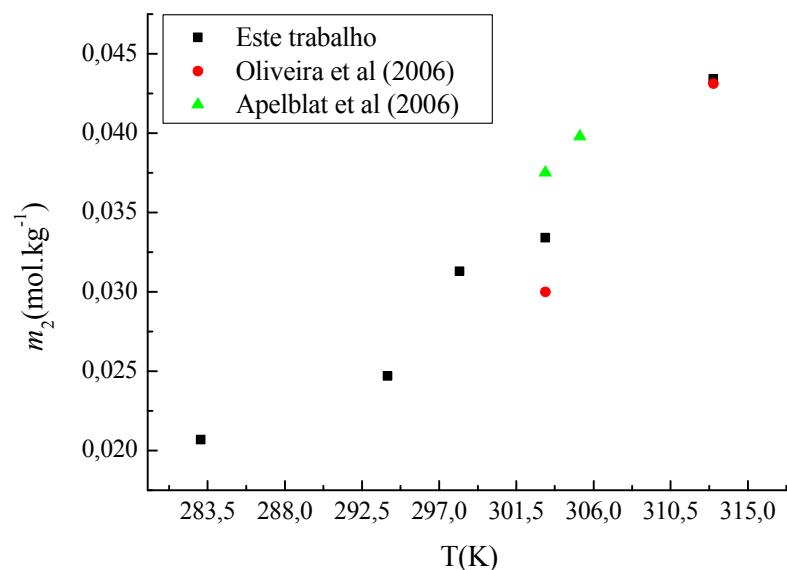


Figura 13. Solubilidade do ácido benzóico em água em função da temperatura.

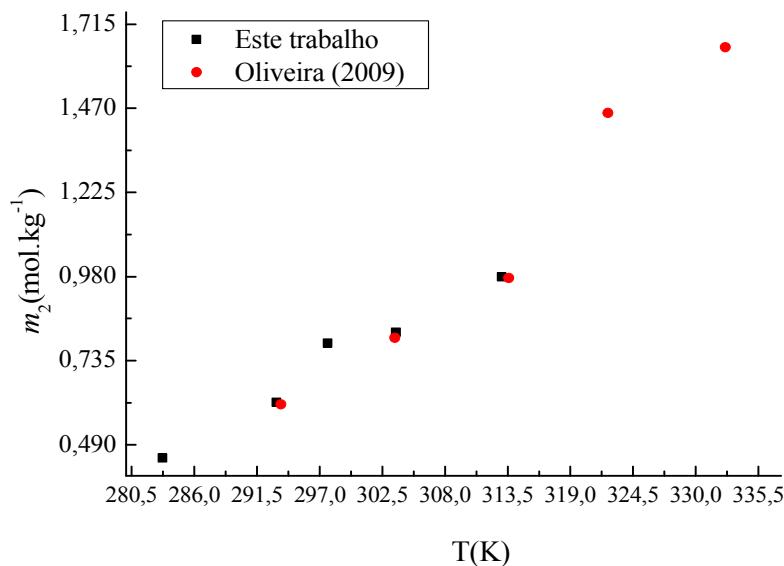


Figura 14. Solubilidade do ácido bórico em água em função da temperatura.

4.2. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BÓRICO ASSOCIADO AO ÁCIDO ASCÓRBICO

Sistema: Ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)

Para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3), em todas as temperaturas e composições estudadas, não ocorreu a formação de uma segunda fase líquida. A Tabela 10 reporta os dados de solubilidade do ácido bórico em molalidades (m), para a fase sobrenadante aquosa (rica em água) do sistema em questão. Nesta tabela, também, encontram-se reportadas as respectivas concentrações de ácido ascórbico e ácido bórico presentes na amostra e os desvios padrões calculados referentes às medidas da solubilidade do ácido bórico.

Tabela 10. Solubilidades do ácido bórico, em molalidades, para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3), obtidas em cada experimento isotérmico.

Ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+Água(3)			
T/K	C₁(g/L)	m_2 (mol/kg)	DP
293,7	20,4149	0,3643	0,0389
	11,0595	0,3928	0,0239
	4,3590	0,4473	0,1217
303,5	19,8120	0,8253	0,0076
	8,4337	0,9287	0,0120
	6,3915	0,8768	0,0165
313,4	17,4812	1,1705	0,0173
	9,5035	1,2374	0,0143
	4,0089	1,2197	0,0119

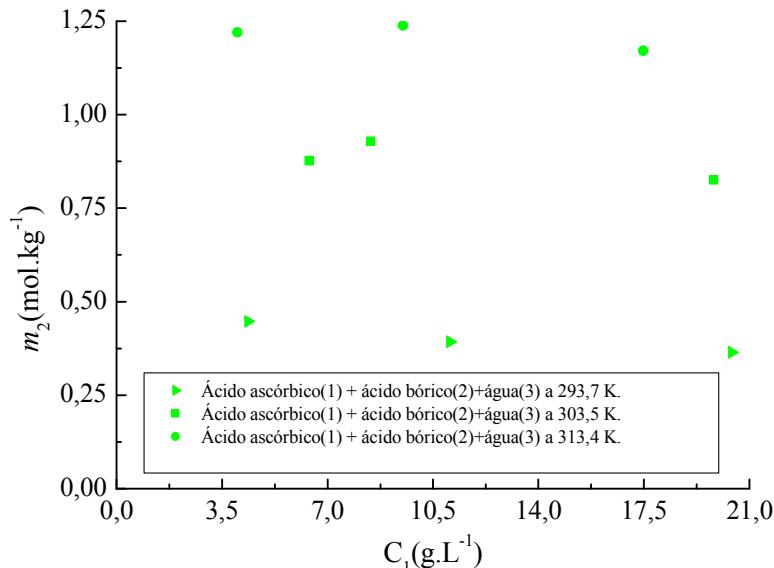


Figura 15. Solubilidades para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3).

Na Figura 15, estão mostrados em forma gráfica, os dados de solubilidade do ácido bórico. Percebe-se que a solubilidade do ácido bórico na fase aquosa sobrenadante fica praticamente constante com o aumento da concentração de ácido ascórbico na composição inicial de solventes livre de ácido bórico. Observa-se também que a solubilidade tem dependência direta da variável temperatura.

Sistema: ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4)

Para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4), a Tabela 11 mostra os dados de solubilidade do ácido bórico em molalidades (m), para a fase aquosa do sistema em questão. Na mesma tabela encontram-se reportadas as respectivas concentrações iniciais de ácido ascórbico (C_1) empregadas nos experimentos isotérmicos.

Tabela 11. Solubilidades do ácido bórico para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4)			
T/K	$C_1 \text{ (g/L)}$	$m_2 \text{ (mol/kg)}$	DP
293,5	0,9731	0,3638	0,0107
	4,8033	0,3595	0,0216
	9,8943	0,2459	0,0640
303,4	0,8638	0,5414	0,0086
	4,7985	0,5709	0,0477
	9,9230	0,4599	0,0649
313,3	0,7827	0,7484	0,0227
	3,9774	0,7695	0,0326
	8,1686	0,7453	0,2806

Na Figura 16 estão mostrados os dados de solubilidade do ácido bórico para a fase líquida do sistema em questão, em função das concentrações de ácido ascórbico presentes na amostra retirada.

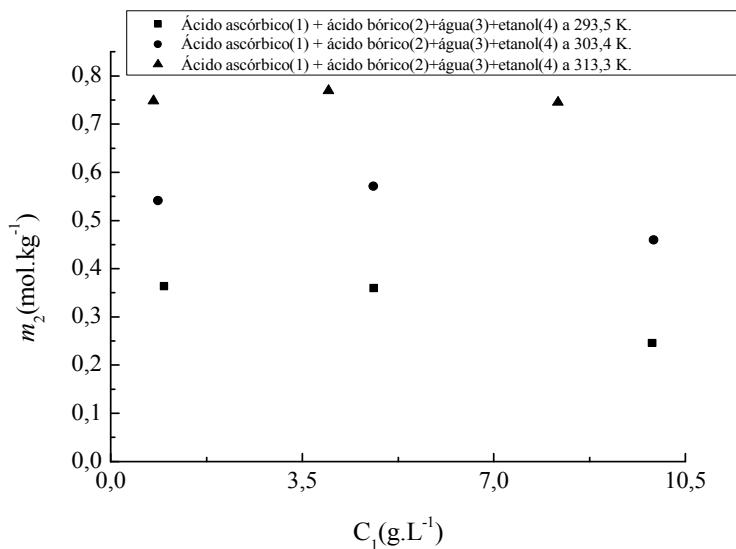


Figura 16. Solubilidades para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

Observando a Figura 16 pode-se afirmar que a solubilidade do ácido bórico foi praticamente constante com o aumento da concentração de ácido ascórbico.

Comparando-se as Figuras 15 e 16, fica evidente também o efeito da adição de etanol à mistura inicial de solventes. Nota-se em todos os casos as maiores solubilidades do ácido bórico obtidas nos sistemas em que se empregou como misturas iniciais de solventes água+ácido ascórbico.

Nos casos em que houve adição de etanol nas misturas iniciais de solventes, as solubilidades do ácido bórico na fase líquida foi menor, o que sugere o comportamento de competição pelo solvente ou seja a partir do momento que o etanol é colocado no meio, este liga-se às moléculas de água, impedindo que elas estabilizem (hidratem) o ácido bórico em solução. Este comportamento, de “competição pelo solvente” também foi observado por GMEHLING *et al.*(2010) que trabalharam com misturas iniciais de solventes água+etanol; água+metanol; água+acetona e outras.

Esta observação ratifica a maior a solubilidade do ácido bórico em água e se esta não estava disponível no meio, pois já estava ligada ao etanol não pôde estabilizar as moléculas de ácido bórico diminuindo a solubilização dele naquele meio.

Uma outra explicação para o fato de a solubilidade do eletrólito ácido bórico ser mais solúvel em água que em etanol pode estar ligada ao fato de a constante dielétrica do etanol ser muito menor que a constante dielétrica da água. Em 1991, DAY & UNDERWOOD observaram que solventes com altas constantes dielétricas tendem a solubilizar mais um eletrólito que solventes com baixas constantes dielétricas.

Sistema: ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3)

O sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3) foi estudado em três temperaturas e três composições da mistura inicial de etanol e ácido ascórbico livre de ácido. Na Tabela 11 estão mostrados os dados de solubilidade do ácido bórico em molalidades (m). Na mesma tabela encontram-se reportadas as concentrações de ácido ascórbico nas misturas iniciais de etanol e ácido ascórbico empregadas nos experimentos isotérmicos, bem como os desvios padrões das amostragens feitas para dosagem do ácido bórico.

Tabela 12. Solubilidades do ácido bórico para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).

ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3)			
T/K	C₁ (g/L)	m₂ (mol/kg)	DP
293,5	0,9885	0,0548	0,0486
	0,1238	0,1015	0,0627
	0,0226	0,1041	0,0288
303,4	0,8584	0,2254	0,0120
	0,0695	0,3856	0,0180
	0,0020	0,4042	0,0138
312,8	1,1643	0,3860	0,2315
	0,0986	0,5393	0,0544
	0,0025	0,6228	0,0651

A Figura 17 apresenta os dados de solubilidade obtidos para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3), em função das concentrações de ácido ascórbico. Conforme a Figura 17, a solubilidade do ácido bórico no sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3) variou numa faixa de 0,055 a 0,662 molal se avaliados o maior e menor valor de molalidade do ácido bórico de todos os valores da Tabela E.3. A solubilidade do ácido em média decaiu 47,4%; 44,2% e 38,1% com o aumento da concentração de ácido ascórbico nas amostras para as temperaturas de 293,5K; 303,4K e 312,8K, respectivamente.

Tal como nos trabalhos de CHIAVONE FILHO & RASMUSEN (1993), percebeu-se que a temperaturas mais elevadas (para uma mesma composição inicial de solventes) a solubilidade do ácido bórico é maior.

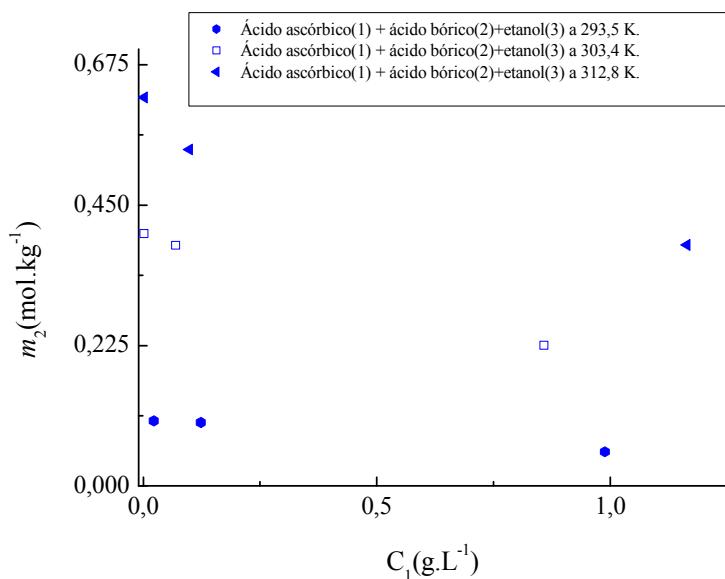


Figura 17. Solubilidades para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).

4.3. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BÓRICO ASSOCIADO A SAIS.

Os sistemas contendo sal(1)+ácido bórico(2)+água(3) foram estudados em três temperaturas e três composições da mistura inicial de água e sal livre de ácido bórico. Os sais empregados nos experimentos foram NaCl, KCl e NaBr. As Tabelas de 12 até 14 mostram os dados de solubilidade do ácido bórico em molalidades (m_2). Nas mesmas tabelas encontram-se reportadas as respectivas concentrações de sal nas misturas iniciais empregadas nos experimentos isotérmicos bem como os desvios padrões das amostragens feitas para dosagem do ácido bórico.

Tabela 13. Solubilidades do ácido bórico para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

T/K	NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3)		
	C_1 (g/100g H ₂ O)	m_2 (mol/kg)	DP
293,2	2,0144	0,8301	0,0385
	19,9620	0,5855	0,0175
	29,9642	0,6031	0,0225
303,5	1,9979	0,8705	0,0240
	19,9658	0,6396	0,0265
	29,9913	0,7285	0,0513
313,5	2,0061	1,2514	0,0593
	20,3973	0,9763	0,0209
	29,9559	0,9831	0,0170

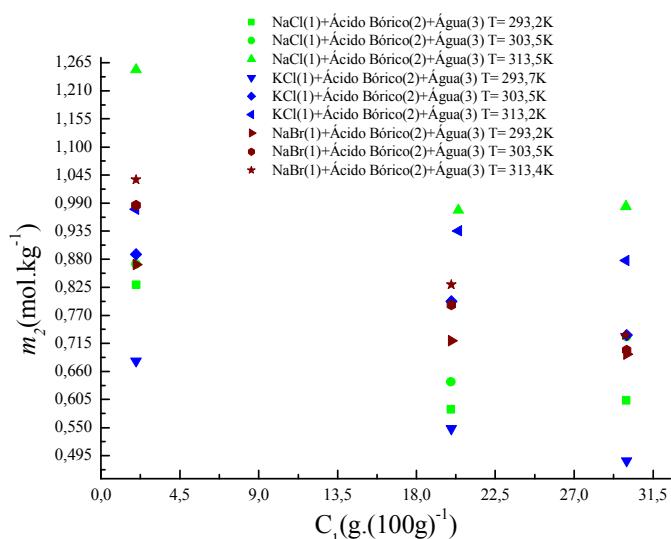
Tabela 14. Solubilidades do ácido bórico para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3)			
T/K	C ₁ (g/L)	m ₂ (mol/kg)	DP
293,7	1,9991	0,6804	0,0338
	20,0003	0,5478	0,0064
	29,9992	0,4850	0,0042
303,5	2,0011	0,8895	0,0184
	19,9995	0,7977	0,1153
	29,9999	0,7310	0,0467
313,2	1,9811	0,9781	0,0524
	20,3973	0,9356	0,0398
	29,9559	0,8775	0,0070

Tabela 15. Solubilidades do ácido bórico para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).

NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3)			
T/K	C ₁ (g/100g H ₂ O)	m ₂ (mol/kg)	DP
293,2	2,0005	0,8695	0,0055
	19,9992	0,7201	0,0310
	29,9984	0,6937	0,0146
303,5	2,0002	0,9856	0,0179
	19,9996	0,7906	0,0300
	29,9998	0,7018	0,0166
313,4	2,0001	1,0359	0,0637
	19,9972	0,8302	0,0380
	29,935	0,7305	0,0589

A Figura 18 apresenta os dados de solubilidade obtidos para o sistema sal(1)+ácido bórico(2)+etanol(3), em função das concentrações de sal presente nas amostras obtidas.

**Figura 18.** Solubilidades para os sistemas sal(1)+ácido bórico(2)+água(3).

De acordo com a Figura 18, a solubilidade do ácido bórico para os sistemas sal(1)+ácido bórico(2)+água(3) apresentou uma forte dependência da temperatura independentemente do sal empregado nos experimentos.

Um importante efeito a ser observado na Figura 18 foi a queda do valor da solubilidade do ácido com o aumento da concentração de sal nas misturas iniciais em base livre de ácido. Neste ponto cabe ressaltar o efeito chamado “salting-out” que segundo PRAUSNITZ et al (1999) consiste na diminuição da solubilidade de um gás ou de um líquido num solvente ou numa mistura de solventes em que um sal já se encontra solubilizado. Uma explicação simples para o “salting-out” está no sentido de que os íons (especialmente os cátions) formam complexos com as moléculas do solvente deixando menos moléculas de solvente “livres” para solubilizar o soluto.

A solubilidade do ácido bórico em presença de NaCl teve variação de 0,586 a 1,251 mol.kg⁻¹ e foi, dentre todos os sistemas contendo sal, a que teve maior variação. Pensando no efeito “salting-out” sugere-se que o cátion Na⁺ é o que forma mais complexos com as moléculas de solvente e consequentemente deixa menos moléculas de solvente “livres” para solubilizar o ácido bórico.

4.4. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BÓRICO ASSOCIADO À TIAMINA.

Sistema: Tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3).

O sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3) foi estudado em três temperaturas e três concentrações de tiamina. Na Tabela 16 encontram-se os dados de solubilidade do ácido bórico em molalidades (m_2). Na mesma tabela encontram-se reportados os respectivos desvios padrões dos valores de solubilidade do ácido bórico obtidos nas amostragens.

Tabela 16. Solubilidades do ácido bórico para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3).

tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)			
T/K	C₁ (g/L)	m₂ (mol/kg)	DP
293,6	4,9197	0,4862	0,0966
	9,9577	0,4741	0,0074
	19,6271	0,4523	0,0176
303,2	4,0090	0,6340	0,0027
	8,7184	0,5513	0,0744
	18,6184	0,5389	0,0637
313,1	4,5460	0,7497	0,1448
	8,6751	0,8417	0,0157
	19,0507	0,8193	0,0280

A Figura 19 apresenta os dados de solubilidade obtidos para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3) em função das concentrações de tiamina.

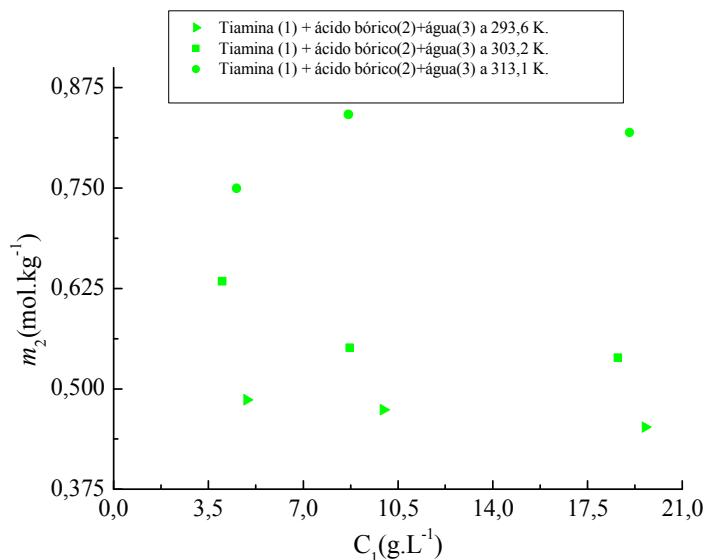


Figura 19. Solubilidades para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3).

Numa primeira observação da Figura 19, pode-se afirmar que a solubilidade do ácido diminuiu em média 11% com o aumento da concentração de tiamina nas amostras nas temperaturas de 20°C e 30°C. Já na temperatura de 40°C houve um comportamento diferente, o aumento de cerca de 9% da solubilidade do ácido bórico com o aumento da concentração de tiamina nas amostras.

Ao examinar com mais cuidado os desvios padrões das amostragens pode-se afirmar, entretanto, que a solubilidade do ácido bórico ficou praticamente constante com o aumento da concentração de tiamina. Como exemplo, tem-se a variação da solubilidade do ácido bórico com o incremento da concentração de tiamina na temperatura de 303,2K. Se forem levados em conta (somando-se os valores dos desvios aos valores de solubilidades) todos os desvios padrões das amostragens feitas observa-se que os valores das solubilidades ficaram todos em torno do valor 0,64 molal.

Uma constatação universal para todas as temperaturas foi o aumento da solubilidade do ácido bórico em todas as concentrações de tiamina com o aumento da temperatura. Tal comportamento pode ser observado, por exemplo, se forem analisados os dados a 313K e 293K. Percebe-se que todas as molalidades a 313 K são maiores que as molalidades a 293K.

Sistema: Tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).

O sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3) foi estudado em três temperaturas e três concentrações de tiamina. Na Tabela 17 encontram-se os dados de solubilidade do ácido bórico em molalidades (m_2). Nesta tabela encontram-se também reportados os respectivos desvios padrões dos valores de solubilidade do ácido bórico obtidos nas amostragens.

Tabela 17. Solubilidades do ácido bórico para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).

tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3)			
T/K	C ₁ (g/L)	m ₂ (mol/kg)	DP
293,4	0,0097	0,0882	0,0073
	0,1191	0,0638	0,0275
	0,2563	0,0778	0,0076
303,4	0,0085	0,3088	0,0206
	0,1456	0,2824	0,0160
	0,3859	0,2886	0,0219
313,5	0,0080	0,3992	0,0014
	0,1494	0,3604	0,0107
	0,2618	0,4211	0,0178

A Figura 20 apresenta os dados de solubilidade obtidos para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3) em função das concentrações de tiamina.

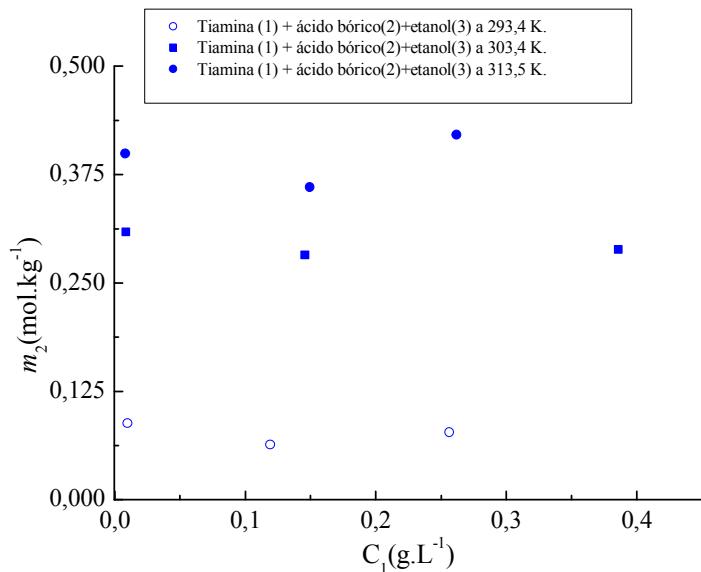


Figura 20. Solubilidades para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3).

De acordo com a Figura 20, fixando-se a temperatura, a solubilidade do ácido bórico no sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+etanol(3) ficou praticamente constante com o aumento da concentração de tiamina na mistura eletrolítica inicial. Esta afirmação pode ser confirmada quando examinam-se os valores das solubilidades juntamente com os valores dos desvios padrões. Somando-se os valores dos desvios padrões aos valores das solubilidades, numa mesma temperatura, nota-se que em todos os casos eles ficam em torno do mesmo valor.

Novamente, tem-se o comportamento de aumento da solubilidade do ácido bórico em todas as concentrações de tiamina com o aumento da temperatura.

Sistema: Tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

O sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4) foi estudado em três temperaturas e três concentrações de tiamina. Na

Tabela 18 encontram-se os dados de solubilidade do ácido bórico em molalidades (m_2). Nesta tabela encontram-se reportados os respectivos desvios padrões dos valores de solubilidade do ácido bórico obtidos nas amostragens.

Tabela 18. Solubilidades do ácido bórico para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4)			
T/K	C₁(g/L)	m₂(mol/kg)	DP
293,7	0,1314	0,3642	0,0443
	0,2522	0,1371	0,1418
	0,4262	0,2698	0,1514
303,5	0,3281	0,9127	0,0294
	0,1916	0,7188	0,1348
	0,0736	0,9730	0,1116
313,6	0,3740	1,0825	0,1448
	0,1660	1,2332	0,0157
	0,0881	1,2273	0,0280

A Figura 21 traz plotados os dados de solubilidade obtidos para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4) em função das concentrações de tiamina nas amostras obtidas.

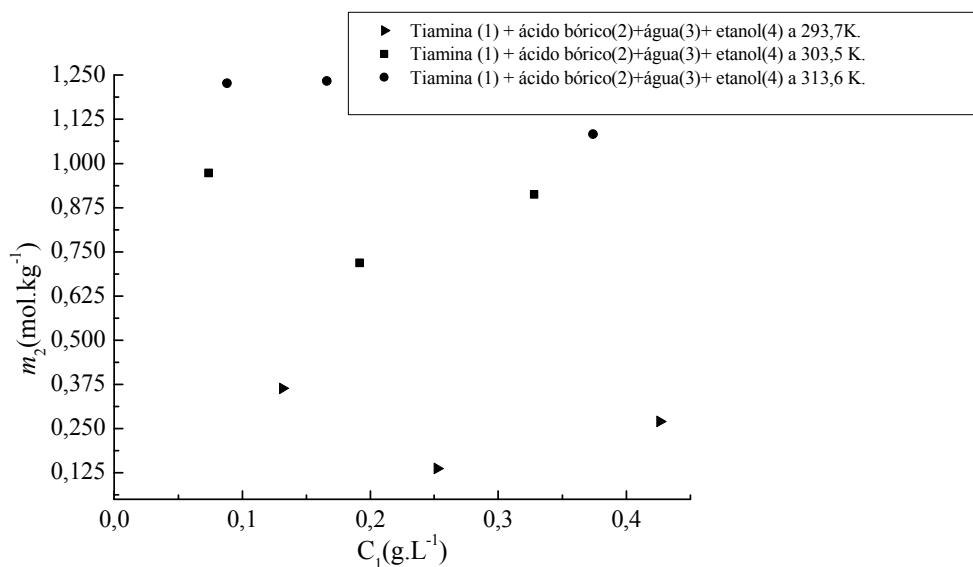


Figura 21. Solubilidades para o sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

Numa primeira avaliação da Figura 21, pode-se afirmar que a solubilidade do ácido bórico no sistema tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4) variou com o aumento da concentração de tiamina na mistura inicial de solventes.

Entretanto, novamente, se forem levados em conta os desvios padrões das amostragens juntamente aos valores das solubilidades do ácido bórico observa-se que houve uma ínfima variação da solubilidade do ácido bórico, os dados praticamente descrevem um patamar, com o aumento da concentração de tiamina na mistura eletrolítica inicial.

No que diz respeito à temperatura, tem-se, novamente, o comportamento de aumento da solubilidade do ácido bórico em todas as concentrações de tiamina (lembrando que, neste sistema foram avaliadas apenas concentrações de tiamina na mistura eletrolítica de até inicial 0,4 g/L de solvente) com o aumento da temperatura.

4.5. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO BENZÓICO ASSOCIADO A SAIS.

Sistema: Sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Os sistemas contendo sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3) foram estudados em três temperaturas e três composições da mistura inicial de água e sal livre de ácido benzóico. Os sais empregados nos experimentos foram NaCl, KCl, NaBr, CaCl₂, Na₂SO₄ e K₂SO₄. Nas Tabelas de 18 até 23 estão mostrados os dados de solubilidade do ácido benzóico em molalidades (m_2). Nas mesmas tabelas encontram-se reportadas as respectivas concentrações

de sal nas misturas iniciais de água e sal empregadas nos experimentos isotérmicos bem como os desvios padrões das amostragens feitas para dosagem do ácido benzóico.

Tabela 19. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3)			
T/K	C₁ (g.(100g)⁻¹)	m₂ (mol/kg)	DP
293,7	1,9995	0,0238	0,0004
	19,9968	0,0071	0,0002
	29,9975	0,0038	0,0001
303,5	2,1808	0,0297	0,0006
	19,8986	0,0088	0,0001
	30,1060	0,0051	0,0002
313,3	2,0002	0,0413	0,0000
	19,9994	0,0132	0,0004
	29,9999	0,0071	0,0002

Tabela 20. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3)			
T/K	C₁ (g.(100g)⁻¹)	m₂ (mol/kg)	DP
293,7	1,9997	0,0268	0,0008
	20,0009	0,0121	0,0004
	30,0005	0,0087	0,0004
303,7	1,9985	0,0317	0,0003
	20,0039	0,0151	0,0002
	29,9425	0,0108	0,0002
313,5	1,9917	0,0424	0,0005
	19,9253	0,0196	0,0003
	29,8972	0,0141	0,0001

Tabela 21. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3)			
T/K	C₁ (g.(100g)⁻¹)	m₂ (mol/kg)	DP
293,5	2,0016	0,0240	0,0005
	20,0000	0,0129	0,0002
	30,2195	0,0095	0,0000
303,5	2,0610	0,0316	0,0019
	20,8281	0,0173	0,0003
	30,0811	0,0099	0,0005
313,8	2,0008	0,0375	0,0008
	20,0004	0,0193	0,0003
	29,9996	0,0148	0,0003

Tabela 22. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema $\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

$\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$			
T/K	$C_1 \text{ (g.(100g)}^{-1}$	$m_2 \text{ (mol/kg)}$	DP
293,5	1,9995	0,0211	0,0003
	19,9993	0,0087	0,0002
	29,9954	0,0064	0,0002
303,5	2,1343	0,0298	0,0001
	19,6222	0,0123	0,0002
	29,9168	0,0074	0,0001
313,4	2,0096	0,0414	0,0001
	20,0158	0,0152	0,0002
	30,0444	0,0071	0,0002

Tabela 23. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

$\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$			
T/K	$C_1 \text{ (g.(100g)}^{-1}$	$m_2 \text{ (mol/kg)}$	DP
293,5	2,0010	0,0227	0,0003
	4,0002	0,0202	0,0004
	6,0007	0,0183	0,0001
303,5	1,9998	0,0310	0,0006
	3,9996	0,0282	0,0001
	6,0007	0,0243	0,0000
313,4	1,9998	0,0432	0,0002
	4,0008	0,0386	0,0002
	5,9996	0,0339	0,0003

Tabela 24. Solubilidades do ácido benzóico para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

$\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$			
T/K	$C_1 \text{ (g.(100g)}^{-1}$	$m_2 \text{ (mol/kg)}$	DP
293,5	1,9879	0,0235	0,0002
	4,0152	0,0165	0,0002
	5,9812	0,0181	0,0007
303,5	2,0126	0,0311	0,0006
	4,0029	0,0231	0,0001
	5,9508	0,0218	0,0002
313,4	1,9934	0,0426	0,0002
	3,9990	0,0386	0,0002
	6,0090	0,0369	0,0001

As Figuras 22 e 23 apresentam, em forma gráfica, os dados de solubilidade obtidos para os sistemas sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3), em função das concentrações de sal nas misturas iniciais de solventes livre de ácido.

De acordo com as Figuras 22 e 23, a solubilidade do ácido benzóico para os sistemas sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3) apresentou uma forte queda, aproximadamente 90%, com o aumento da concentração de sal, independentemente do sal, nas misturas iniciais sal+água em base livre de ácido. Este comportamento, novamente, sugere a ação do já citado efeito “salting-out”. A solubilidade do ácido benzóico em presença de NaCl, por exemplo, variou na faixa de 0,0071 a 0,042 mol.kg⁻¹ na temperatura de 313K e concentração de NaCl de 30,0 g/100g de água na mistura inicial de solventes e na temperatura de 313 K e na concentração de NaCl de 2,0 g/100g de água.

Ainda nas Figuras 22 e 23, observa-se que a solubilidade do ácido benzóico tende a aumentar com o incremento de temperatura. Esta dependência da solubilidade do ácido benzóico em relação à temperatura já foi constatada nos trabalhos de OLIVEIRA *et al* (2006) que, diferentemente deste trabalho, solubilizaram ácido benzóico puro em água e em misturas de solventes alcoólicos. Em todos os sistemas que trabalharam, OLIVEIRA *et al.* (2006) observaram este comportamento de aumento da solubilidade de ácido benzóico com o aumento da temperatura.

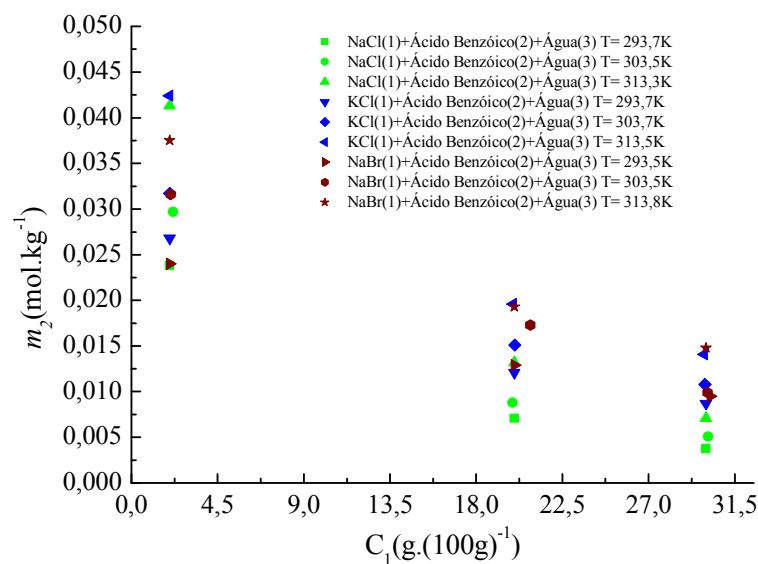


Figura 22. Solubilidades do ácido benzóico para sistemas do tipo sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

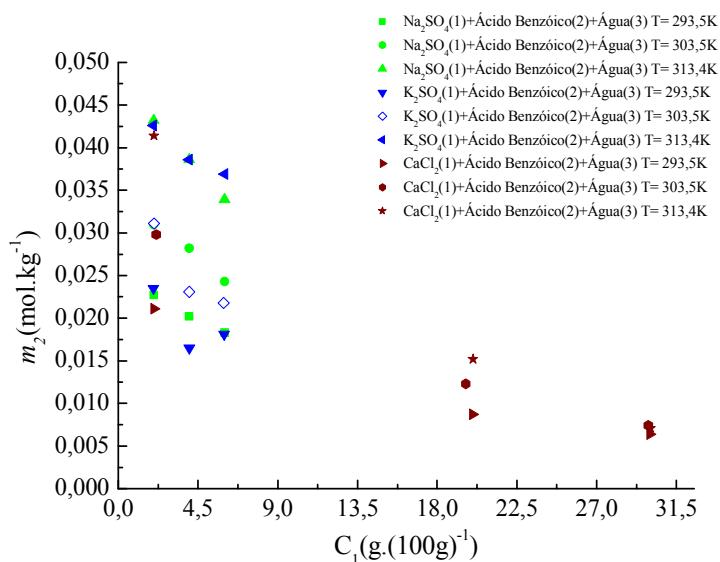


Figura 23. Solubilidades do ácido benzóico para sistemas do tipo sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

4.6. SISTEMAS CONTENDO O SOLUTO ÁCIDO SALICÍLICO ASSOCIADO A SAIS.

Os sistemas contendo sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3) foram estudados em três temperaturas e três composições da mistura inicial de água e sal livre de ácido bórico. Os sais empregados nos experimentos foram NaCl, KCl, NaBr, Na₂SO₄ e K₂SO₄. Nas Tabelas de 24 até 28 estão mostrados os dados de solubilidade do ácido salicílico em molalidades (m_2). Nas mesmas tabelas encontram-se também reportadas as concentrações de sal nas misturas iniciais de água e sal empregadas nos experimentos isotérmicos bem como os desvios padrões das amostragens feitas para dosagem do ácido salicílico.

Tabela 25. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico (2)+água(3).

NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3)			
T/K	C ₁ (g.(100g) ⁻¹)	m_2 (mol/kg)	DP
293,7	1,9942	0,0141	0,0006
	20,0384	0,0052	0,0003
	29,4419	0,0029	0,0000
303,5	2,0264	0,0188	0,0003
	20,1436	0,0073	0,0001
	30,0536	0,0063	0,0005
313,4	2,0321	0,0266	0,0003
	20,0485	0,0097	0,0002
	29,7011	0,0050	0,0001

Tabela 26. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3)			
T/K	C₁ (g.(100g)⁻¹)	m₂ (mol/Kg)	DP
293,7	1,9980	0,0141	0,0001
	19,9837	0,0082	0,0002
	29,9444	0,0061	0,0001
303,5	1,9982	0,0199	0,0002
	19,7770	0,0121	0,0001
	29,8403	0,0092	0,0007
313,3	2,0025	0,0284	0,0004
	19,9747	0,0168	0,0001
	29,8670	0,0128	0,0003

Tabela 27. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3)			
T/K	C₁ (g.(100g)⁻¹)	m₂ (mol/kg)	DP
293,5	2,1267	0,0142	0,0002
	19,9830	0,0088	0,0001
	29,8939	0,0066	0,0001
303,5	2,0254	0,0209	0,0002
	19,8916	0,0122	0,0002
	29,7838	0,0092	0,0002
313,1	2,0324	0,0291	0,0003
	19,8819	0,0172	0,0001
	29,9634	0,0133	0,0002

Tabela 28. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema K₂SO₄(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

K₂SO₄(1)+ácido salicílico(2)+água(3)			
T/K	C₁ (g.(100g)⁻¹)	m₂ (mol/kg)	DP
293,2	2,1163	0,0178	0,0002
	4,0181	0,0186	0,0000
	6,0563	0,0190	0,0005
303,5	2,0230	0,0256	0,0001
	4,0854	0,0264	0,0005
	6,0406	0,0266	0,0001
313,8	2,0804	0,0378	0,0002
	3,9982	0,0379	0,0003
	6,0032	0,0387	0,0003

Tabela 29. Solubilidades do ácido salicílico para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ +ácido salicílico(2)+água(3).

$\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ +ácido salicílico(2)+água(3)			
T/K	$C_1(\text{g.(100g)}^{-1})$	$m_2(\text{mol/Kg})$	DP
293,5	1,9826	0,0164	0,0003
	4,0109	0,0175	0,0004
	5,9545	0,0137	0,0005
303,5	2,0170	0,0284	0,0006
	4,0896	0,0273	0,0005
	6,0585	0,0250	0,0001
313,8	2,0478	0,0392	0,0043
	4,0501	0,0372	0,0008
	6,0253	0,0367	0,0009

As Figuras 24 e 25 apresentam os dados de solubilidade do ácido salicílico obtidos para os sistemas sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3), em função das concentrações de sal nas misturas iniciais de solventes livres de ácido.

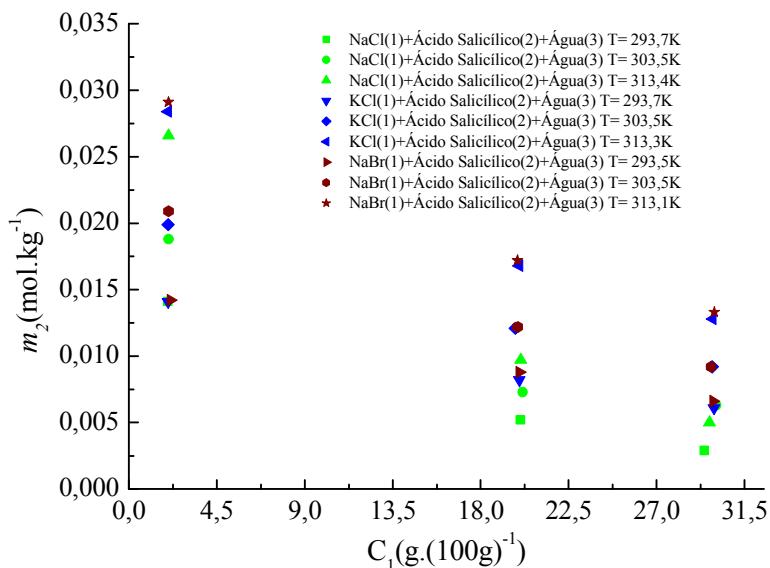


Figura 24. Solubilidades do ácido salicílico para sistemas do tipo sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

A Figura 24, mostra o comportamento dos dados de solubilidade do ácido salicílico para os sistemas sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3). Os sais participantes dos sistemas da figura em questão foram NaCl, KCl e NaBr. De acordo com a Figura nota-se uma forte queda da solubilidade do ácido salicílico com o aumento da concentração de sal, independentemente do sal, nas misturas iniciais sal+água em base livre de ácido. As quedas de solubilidade foram de 55,0%, 76,0% e 55,0% em média para os sais NaCl, KCl e NaBr, respectivamente. Tal

comportamento, que sugere a ação do efeito “salting-out”, pode ser observado analisando-se a solubilidade do ácido salicílico em presença de NaCl: Ocorreu uma queda no valor da solubilidade do ácido salicílico de 0,0266 para 0,0050 mol.kg⁻¹ na temperatura de 313 K o que correspondeu a uma variação de 79,5 %.

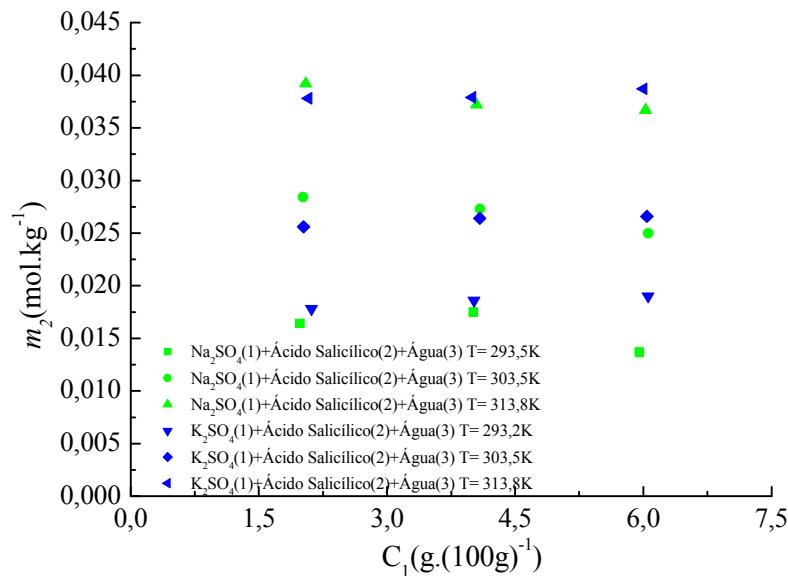


Figura 25. Solubilidades do ácido salicílico para sistemas do tipo sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

Já na Figura 25, observa-se que a solubilidade do ácido salicílico tendeu a um comportamento quase que constante com o aumento das concentrações dos sais Na_2SO_4 e K_2SO_4 , apresentando variações médias de 11,0 % e 4,0 % respectivamente.

Entretanto, a diferença de comportamentos das solubilidades do ácido salicílico com relação ao aumento da concentração de sal na mistura eletrolítica inicial nas Figuras 24 e 25 pode ser atribuída as concentrações de sal na mistura inicial livre de ácido. Para os sistemas contendo os sais NaCl, NaBr e KCl o intervalo de concentrações de sal empregadas foi de 2,0 a 30,0 g/100g de água. Já para os sistemas da Figura 25, contendo os sais de sulfato, o intervalo de concentrações do sal na mistura eletrolítica inicial foi de 2,0 a 6,0 g/100g de água. Cabe salientar que as solubilidades dos sais da Figura 24 são muito maiores que as dos sais da Figura 25 e este foi o motivo da diferença nas concentrações empregadas nas misturas eletrolíticas iniciais para os sais dos sistemas reportados nas duas figuras. Sendo maior o intervalo de concentrações para os sais da Figura 24 fica, então, mais pronunciado nesta figura o efeito “salting out”.

No que tange à temperatura, as duas figuras concordam quando reproduzem o mesmo comportamento de aumento da solubilidade do ácido salicílico, em presença de sais, com o aumento da temperatura.

4.7. AJUSTES COMPUTACIONAIS.

4.7.1. Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido bórico.

Nas

Tabela 30 30 e 31, são apresentados, respectivamente, os valores obtidos para os parâmetros dos ajustes 3 e 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4) bem como os resultados dos valores de solubilidade do ácido bórico em soluções contendo ácido ascórbico na presença ou não de etanol, juntamente com os valores correlacionados pela equação de Yaws modificada.

Tabela 30. Resultados dos parâmetros dos ajustes 3 e 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

Ajuste 3			Ajuste 4		
Parâmetro	Desvio		Parâmetro	Desvio	
A^h	-99,2315	23,854676	A^y	7,4866	2,0296
B^h	1,1000	0,169958	B^y	1,1001	0,1693
C^h	-340,0030	52,461501	C^y	-340,0327	52,2481
D^h	17,1534	4,160998	D^y	-798626,7419	193288,3815
$R^2 = 0,892$			$R^2 = 0,893$		

Nota-se pelos valores reportados na

Tabela 31 que os desvios relativos variaram dentro de uma faixa de 1,5% a 87,0%, que compreende um grande intervalo de variação dos desvios. Vê-se ainda, pelo valor do coeficiente de correlação de 0,892 que o ajuste não foi satisfatório, ficando comprometida a correlação dos dados experimentais através da equação 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

Tabela 31. Resultados do ajuste 4 para os sistemas ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

$T(K)$	C_{Etanol}	C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{Eq\ 4}$	$D.R\ (%)$.	$(D.A.).10^2$ (mol.kg ⁻¹)
293,5	0,5000	0,9731	0,3638	0,3823	5,0917	1,8524
	0,5000	4,8033	0,3595	0,3056	14,9899	5,3889

	0,5000	9,8943	0,2459	0,2407	2,1307	0,5239
	0,5000	0,8638	0,5414	0,5343	1,3097	0,7091
303,4	0,5000	4,7985	0,5709	0,4940	13,4617	7,6853
	0,5000	9,9230	0,4599	0,4722	2,6751	1,2303
	0,5000	0,7827	0,7484	0,7238	3,2921	2,4638
313,3	0,5000	3,9774	0,7695	0,7469	2,9387	2,2614
	0,5000	8,1686	0,7453	0,8539	14,5754	10,8630
	1,0000	0,9885	0,0821	0,1537	87,2694	7,1648
293,5	1,0000	0,1238	0,1015	0,1640	61,6207	6,2545
	1,0000	0,0226	0,1041	0,1747	67,8032	7,0583
	1,0000	0,8584	0,2254	0,2911	29,1336	6,5667
303,4	1,0000	0,0695	0,3856	0,2997	22,2870	8,5939
	1,0000	0,0020	0,4042	0,3177	21,3957	8,6482
	1,0000	1,1643	0,386	0,5181	34,2138	13,2065
312,8	1,0000	0,0986	0,5393	0,5216	3,2776	1,7676
	1,0000	0,0025	0,6228	0,4918	21,0343	13,1002
	0,0000	20,4149	0,3643	0,3096	15,0033	5,4657
293,7	0,0000	11,0595	0,3928	0,5162	31,4107	12,3381
	0,0000	4,3590	0,4473	0,7839	75,2552	33,6616
	0,0000	19,8120	0,8253	0,6575	20,3285	16,7771
303,5	0,0000	8,4337	0,9287	0,8339	10,2037	9,4762
	0,0000	6,3915	0,8768	0,8922	1,7578	1,5412
	0,0000	17,4812	1,1705	1,2759	9,0082	10,5441
313,4	0,0000	9,5035	1,2374	1,1417	7,7378	9,5748
	0,0000	4,0089	1,2197	1,0737	11,9685	14,5980
Somatório dos desvios					591,1741	219,3156

Para o ajuste 3, a Tabela 32 reporta os valores dos desvios relativos. Estes desvios variaram numa faixa de 1,70% a 91,0% de forma aleatória e não tendenciosa. Apesar disso, apresentaram altos valores em muitos casos, o que sugere um ajuste ruim da equação aos dados experimentais. Vê-se ainda, pelo valor do coeficiente de correlação, de 0,893 que o ajuste não foi satisfatório ficando assim, comprometida a correlação dos dados experimentais através da equação em questão.

Para todos os ajustes dos sistemas contendo ácido ascórbico associado ao ácido bórico, observa-se que os maiores desvios ocorreram nos casos em que se tinha o etanol participando da mistura eletrolítica inicial. Suspeita-se que a explicação para tal fato esteja ligada a constante dielétrica da mistura eletrolítica inicial de solventes.

DAY & UNDERWOOD (1991) reportam que solventes com altas constantes dielétricas (ϵ) promovem completa dissociação dos eletrólitos enquanto que em solventes de baixa constante dielétrica a dissociação do eletrólito é menor. Neste caso, as constantes dielétricas do etanol e da água têm valores bastante diferentes, o que sugere que o soluto se solubiliza de forma efetiva nos casos em que a mistura eletrolítica inicial tem apenas o solvente água ($\epsilon_{\text{água}} \gg \epsilon_{\text{etanol}}$) associado ao soluto secundário.

Tabela 32. Resultados do ajuste 3 para os sistemas ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

$T(\text{K})$	C_{Etanol}	C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{Eq\ 3}$	$D.R\ (\%)$	$(D.A.).10^2$ (mol.kg $^{-1}$)
293,5	0,5000	0,9731	0,3638	0,3858	6,0443	2,1989
	0,5000	4,8033	0,3595	0,3083	14,2398	5,1192
	0,5000	9,8943	0,2459	0,2423	1,4726	0,3621
303,4	0,5000	0,8638	0,5414	0,5318	1,7733	0,9601
	0,5000	4,7985	0,5709	0,4917	13,8755	7,9215
	0,5000	9,9230	0,4599	0,4698	2,1543	0,9908
313,3	0,5000	0,7827	0,7484	0,7239	3,2715	2,4484
	0,5000	3,9774	0,7695	0,7467	2,9581	2,2763
	0,5000	8,1686	0,7453	0,8556	14,7944	11,0263
293,5	1,0000	0,9885	0,0821	0,1566	90,7729	7,4525
	1,0000	0,1238	0,1015	0,1670	64,4833	6,5451
	1,0000	0,0226	0,1041	0,1770	70,0632	7,2936
303,4	1,0000	0,8584	0,2254	0,2883	27,9235	6,2939
	1,0000	0,0695	0,3856	0,2968	23,0273	8,8793
	1,0000	0,0020	0,4042	0,3145	22,1880	8,9684
312,8	1,0000	1,1643	0,386	0,5181	34,2351	13,2148
	1,0000	0,0986	0,5393	0,5223	3,1560	1,7020
	1,0000	0,0025	0,6228	0,4910	21,1623	13,1799
293,7	0,0000	20,4149	0,3643	0,3097	15,0009	5,4648
	0,0000	11,0595	0,3928	0,5162	31,4131	12,3391
	0,0000	4,3590	0,4473	0,7839	75,2561	33,6621
303,5	0,0000	19,8120	0,8253	0,6575	20,3312	16,7793
	0,0000	8,4337	0,9287	0,8339	10,2050	9,4774
	0,0000	6,3915	0,8768	0,8922	1,7565	1,5401
313,4	0,0000	17,4812	1,1705	1,2758	8,9991	10,5334
	0,0000	9,5035	1,2374	1,1416	7,7421	9,5800
	0,0000	4,0089	1,2197	1,0737	11,9703	14,6002
Somatório dos desvios					600,2694	220,8093

Ácido bórico associado à tiamina.

Na Tabela 33 estão apresentados os parâmetros e os desvios padrões dos mesmos para os ajustes 3 e 4 quando aplicadas aos sistemas do tipo tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

Tabela 33. Resultados dos parâmetros dos ajustes 3 e 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

Ajuste 3		Ajuste 4	
Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio
A^h	-117,8933	A^y	9,3201
B^h	0,8673	B^y	0,8669
C^h	-276,5280	C^y	-276,4121
D^h	20,4418	D^y	-955102,2923
$R^2 = 0,594$		$R^2 = 0,597$	

Dante dos valores obtidos para os parâmetros com seus respectivos desvios padrões dos ajustes 3 e 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4), notou-se que os desvios padrões ficaram altos para os parâmetros B e C nos dois ajustes. Sendo assim, para os dois ajustes, os parâmetros B e C foram fixados nos valores já obtidos para eles na Tabela 33 e os demais foram reestimados. Estes novos valores de parâmetros e coeficientes de correlação estão reportados na Tabela 34.

Tabela 34. Resultados dos parâmetros dos ajustes 3 e 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

Ajuste 3		Ajuste 4	
Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio
A^h	-117,899	A^y	9,3192
B^h	0,8673	B^y	0,8669
C^h	-276,5280	C^y	-276,4121
D^h	20,443	D^y	-955015,6597
$R^2 = 0,594$		$R^2 = 0,596$	

A Tabela 35 reporta os dados correlacionados pelo ajuste 4 juntamente com os dados de solubilidade do ácido bórico em sistemas contendo tiamina com ou sem etanol bem como os respectivos desvios relativos e absolutos entre o dado experimental e o calculado pela referida equação.

Tabela 35. Resultados do ajuste 4 para os sistemas tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

$T(K)$	C_{Etanol}	C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{Eq\ 4}$	$D.R\ (%)$.	$(D.A.).10^2$ (mol.kg $^{-1}$)
293,7	0,5000	0,1314	0,3642	0,4116	13,0075	4,7373
	0,5000	0,2522	0,2721	0,4001	47,0377	12,7990
	0,5000	0,4262	0,3559	0,4106	15,3611	5,4670
303,5	0,5000	0,3281	0,9127	0,5743	37,0779	33,8410
	0,5000	0,1916	0,7188	0,5799	19,3288	13,8936
	0,5000	0,0736	0,9730	0,6033	37,9955	36,9697
313,6	0,5000	0,37401	1,0825	0,8008	26,0234	28,1703
	0,5000	0,16596	1,2332	0,8215	33,3885	41,1748
	0,5000	0,08808	1,2273	0,8353	31,9424	39,2029
293,4	1,0000	0,0097	0,0819	0,1687	106,0357	8,6843
	1,0000	0,1191	0,0898	0,1648	83,5511	7,5029
	1,0000	0,2563	0,0864	0,1695	96,1513	8,3075
303,4	1,0000	0,0085	0,3088	0,3419	10,7340	3,3147
	1,0000	0,1456	0,2824	0,3352	18,6919	5,2786
	1,0000	0,3859	0,2886	0,3604	24,8629	7,1754
313,5	1,0000	0,0080	0,3992	0,6491	62,5953	24,9880
	1,0000	0,1494	0,3604	0,6599	83,0932	29,9468
	1,0000	0,2618	0,4211	0,6969	65,4956	27,5802
293,6	0,0000	4,9197	0,4862	0,6891	41,7366	20,2923
	0,0000	9,9577	0,4741	0,4722	0,4069	0,1929
	0,0000	19,6271	0,4523	0,2396	47,0278	21,2707
303,2	0,0000	4,0090	0,6340	0,8353	31,7456	20,1267
	0,0000	8,7184	0,5513	0,6761	22,6327	12,4774
	0,0000	18,6184	0,5389	0,4335	19,5663	10,5443
313,1	0,0000	4,5460	0,7497	0,9284	23,8336	17,8681
	0,0000	8,6751	0,8417	0,8699	3,3518	2,8212
	0,0000	19,0507	0,8193	0,7443	9,1535	7,4995
Somatório dos desvios					1011,8290	452,1270

Deve-se examinar cautelosamente os resultados dos desvios relativos e absolutos entre os valores de solubilidade do ácido bórico obtidos experimentalmente e os valores de solubilidade obtidos via correlação, reportados na Tabela 33. Os desvios relativos apresentaram altos valores que variaram de 106,0% a 0,5% nos dois ajustes (principalmente nos sistemas contendo etanol, tal como nos sistemas ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4) inviabilizando a utilização dos dois para correlação dos dados experimentais para estes sistemas.

Na Tabela 36, são apresentados os resultados obtidos, do ajuste 3 para os sistemas do tipo tiamina(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

Tabela 36. Resultados do ajuste 3 para os sistemas tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

<i>T</i> (K)	<i>C</i> _{Etol}	<i>C</i> _I	<i>m</i> ₂ ^{Sat}	<i>m</i> ₂ ^{Eq 3}	<i>D.R</i> (%).	(<i>D.A.</i>).10 ² (mol.kg ⁻¹)
293,7	0,5000	0,1314	0,3642	0,3907	14,2000	5,1717
	0,5000	0,2522	0,2721	0,3797	48,8106	13,2814
	0,5000	0,4262	0,3559	0,3898	16,4132	5,8415
303,5	0,5000	0,3281	0,9127	0,5537	37,4312	34,1634
	0,5000	0,1916	0,7188	0,5592	19,7866	14,2226
	0,5000	0,0736	0,9730	0,5835	38,3752	37,3390
313,6	0,5000	0,37401	1,0825	0,8014	26,0831	28,2349
	0,5000	0,16596	1,2332	0,8248	33,3695	41,1513
	0,5000	0,08808	1,2273	0,8407	31,8657	39,1088
293,4	1,0000	0,0097	0,0819	0,1520	110,7792	9,0728
	1,0000	0,1191	0,0898	0,1484	88,0036	7,9027
	1,0000	0,2563	0,0864	0,1527	100,3130	8,6670
303,4	1,0000	0,0085	0,3088	0,3181	9,4802	2,9275
	1,0000	0,1456	0,2824	0,3114	17,3758	4,9069
	1,0000	0,3859	0,2886	0,3371	23,3392	6,7357
313,5	1,0000	0,0080	0,3992	0,6500	62,3294	24,8819
	1,0000	0,1494	0,3604	0,6627	82,9626	29,8997
	1,0000	0,2618	0,4211	0,7061	65,8692	27,7375
293,6	0,0000	4,9197	0,4862	0,6883	41,7399	20,2939
	0,0000	9,9577	0,4741	0,4710	0,4021	0,1906
	0,0000	19,6271	0,4523	0,2385	47,0216	21,2679
303,2	0,0000	4,0090	0,6340	0,8349	31,7550	20,1327
	0,0000	8,7184	0,5513	0,6755	22,6516	12,4878
	0,0000	18,6184	0,5389	0,4326	19,5398	10,5300
313,1	0,0000	4,5460	0,7497	0,9285	23,8503	17,8806
	0,0000	8,6751	0,8417	0,8701	3,3784	2,8436
	0,0000	19,0507	0,8193	0,7447	9,1016	7,4569
Somatório dos desvios					1026,2275	454,3304

Os valores de solubilidade obtidos via correlação, reportados na Tabela 35 apresentaram altos valores de desvios relativos que variaram dentro da faixa 110,0% a 0,6% nos dois ajustes (principalmente nos sistemas contendo etanol) inviabilizando a utilização dos dois para correlação dos dados experimentais para os sistemas contendo ácido bórico associado a tiamina.

Similarmente ao que ocorreu nos sistemas contendo ácido ascórbico associado ao ácido bórico, nos sistemas tiamina(1)+ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4) os desvios apresentaram altos valores, especialmente nos casos em que o sistema continha etanol na mistura eletrolítica inicial.

Cabe aqui relembrar que este fato poderia ser explicado pela diferença entre as constantes dielétricas do etanol e da água ($\epsilon_{\text{água}} \gg \epsilon_{\text{etanol}}$), como observado em DAY & UNDERWOOD (1991). Desta forma, o soluto ácido bórico tendeu a se solubilizar efetivamente no sistema em que o solvente etanol não estava presente na mistura eletrolítica inicial.

Ácido bórico associado a sais.

Os resultados dos parâmetros, dos desvios padrões dos mesmos e dos coeficientes de correlação para os ajustes 1 e 2 aplicados aos sistemas do tipo sal(1)+ácido bórico(2)+água(3) estão reportados na Tabela 37.

Tabela 37. Resultados dos parâmetros dos ajustes 1 e 2 para os sistemas sal(1)+ ácido bórico(2)+ água(3).

		Ajuste 1		Ajuste 2	
NaCl(1) + ácido bórico(2) +	Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio	
	<i>A^h</i>	-0,01	0,0033	<i>A^y</i>	-0,0107
	<i>B^h</i>	-1990,28	349,2832	<i>B^y</i>	2316,5030
	<i>C^h</i>	1,14	0,1996	<i>C^y</i>	-704835,9960
água(3)		$R^2 = 0,882$		$R^2 = 0,873$	
NaBr(1) + ácido bórico(2) +	Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio	
	<i>A^h</i>	-0,011	0,00081	<i>A^y</i>	-0,0114
	<i>B^h</i>	-525,421	92,54200	<i>B^y</i>	610,9346
	<i>C^h</i>	0,301	0,05333	<i>C^y</i>	-186469,6656
água(3)		$R^2 = 0,973$		$R^2 = 0,974$	
KCl(1) + ácido bórico(2) +	Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio	
	<i>A^h</i>	-0,01	0,0020	<i>A^y</i>	-0,069
	<i>B^h</i>	-1788,31	245,1047	<i>B^y</i>	2014,7815
	<i>C^h</i>	1,00	0,1402	<i>C^y</i>	-625441,8291
água(3)		$R^2 = 0,919$		$R^2 = 0,925$	

Sistema: NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3)

Para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) os resultados dos ajustes 1 e 2, respectivamente, estão plotados em forma gráfica nas Figuras 26 e 27 para se ter uma idéia de comportamento dos dados modelados em relação aos dados experimentais.

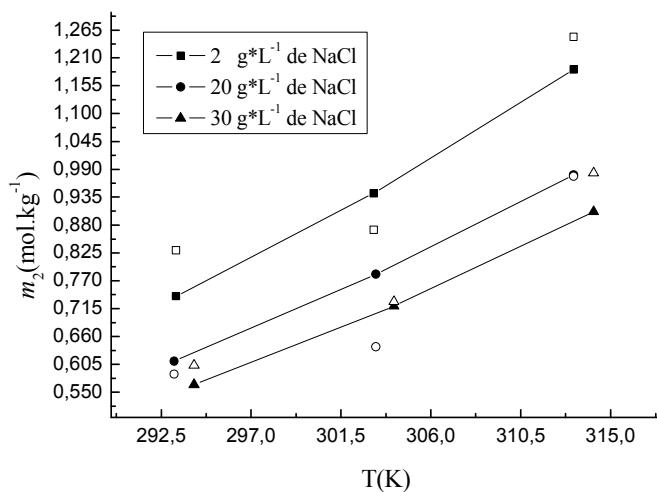


Figura 26. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 1.

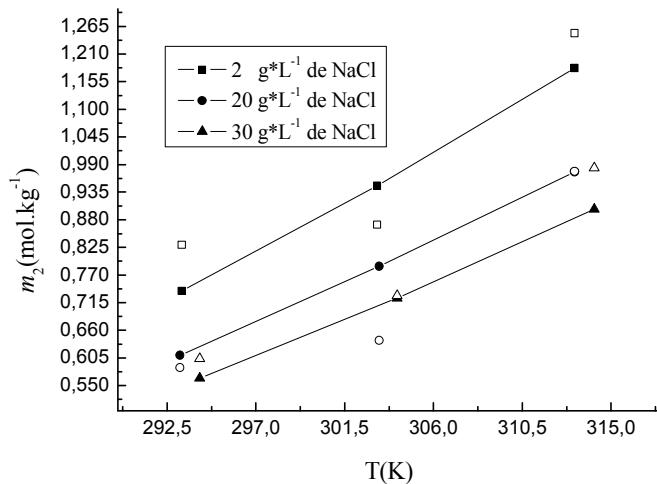


Figura 27. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) os resultados dos desvios relativos calculados entre os valores experimentais e os calculados pelos ajustes ficaram em média de 7,4% e 7,6% para os dois ajustes (Tabelas com os resultados no Apêndice E). Os coeficientes de correlação para os ajustes 1 e 2 mostraram ajustes menores que 90,0 %.

Diante do exposto percebe-se que as duas equações conseguiram se ajustar aos dados experimentais, porém os coeficientes de correlação mostram valores que, na prática, inviabilizam a utilização dos ajustes para correlação/predição dos dados experimentais obtidos em laboratório.

Sistema: NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3)

Os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3) juntamente com os valores experimentais e os respectivos desvios relativos e absolutos se encontram reportados nas Tabelas 53 e 54 do Apêndice E.

Com a finalidade de verificar os ajustes dos dados experimentais visualmente as Figuras 28 e 29 mostram os gráficos contendo os ajustes 1 e 2 respectivamente.

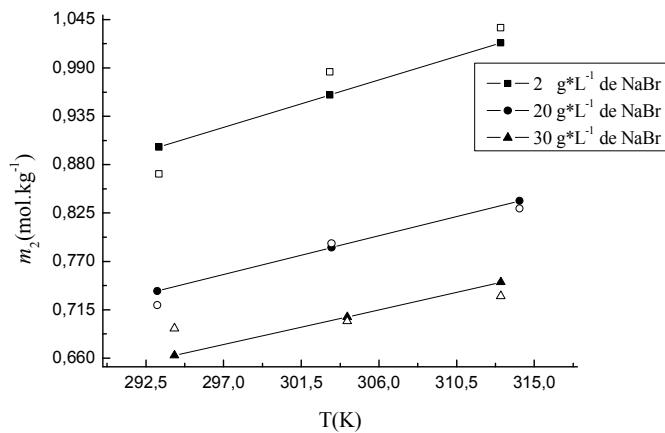


Figura 28. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 1.

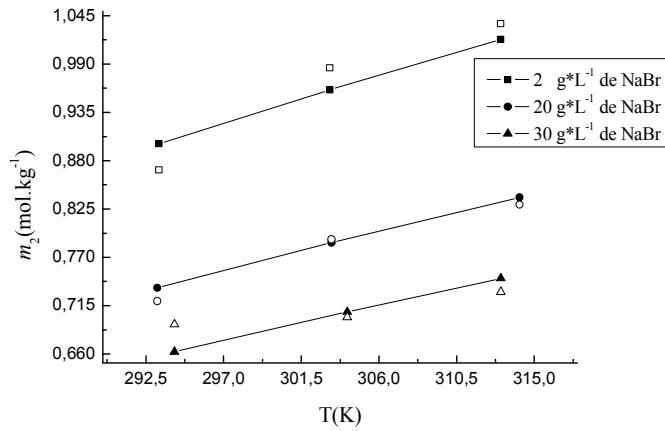


Figura 29. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Os resultados mostrados nas Tabelas 53 e 54 mostram que os dois ajustes apresentaram desvios relativos muito baixos, em ambos os casos apresentaram somatórios de desvios da ordem de 17,0%. Este deve ser considerado um valor baixo, pois foi o somatório dos desvios de nove pontos calculados com base nos nove pontos experimentais obtidos em

laboratório. Deve-se lembrar também que os coeficientes de correlação para os ajustes 1 e 2 foram de 0,973 e 0,974, ou seja houve um ótimo ajuste das equações aos dados experimentais.

Dante do exposto no parágrafo anterior fica claro que para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3) os dois ajustes foram satisfatórios e se prestam igualmente para correlação dos dados experimentais nas temperaturas dadas.

Sistema: KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3)

Os resultados obtidos para os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 bem como os valores experimentais com os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações se encontram nas Tabelas 55 e 56.

Os gráficos contendo os resultados das molalidades experimentais e as calculadas pelos ajustes estão mostrados nas Figuras 30 e 31.

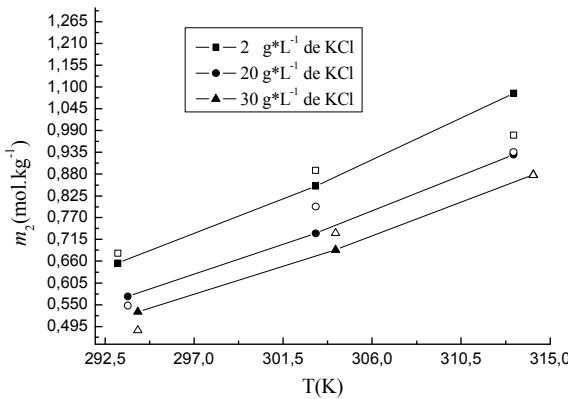


Figura 30. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 1.

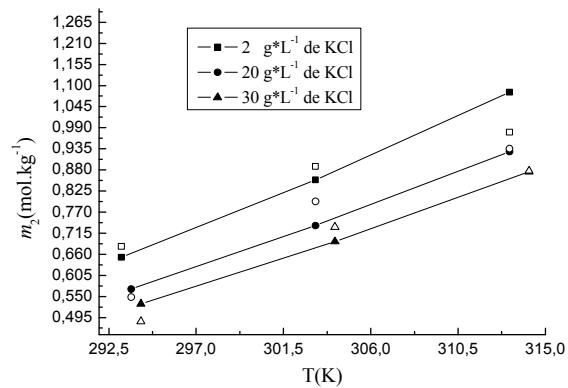


Figura 31. Solubilidade do ácido bórico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Os resultados dos desvios relativos entre os valores de molalidades calculados pelos ajustes 1 e 2 e os valores experimentais foram baixos, oscilando entre 0,2 e 15,0% para os dois

ajustes. Somando-se a isto o fato de os ajustes estarem com coeficientes de correlação maiores que 90,0%, fica estimulado o uso dos dois ajustes para correlação dos dados experimentais obtidos dentro da faixa de temperatura trabalhada.

4.7.2. Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido benzóico.

Ácido benzóico associado a sais.

Os resultados dos parâmetros estimados para os ajustes 1 e 2 aplicados aos sistemas do tipo sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3) são mostrados na Tabela 38.

Tabela 38. Resultados dos parâmetros dos ajustes 1 e 2 para todos os sistemas do tipo sal(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Ajuste 1			Ajuste 2		
	Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio	
NaCl(1) + ácido benzóico(2) +	<i>A^h</i> <i>B^h</i> <i>C^h</i>	-0,07 -2418,42 0,81	0,0019 128,7895 0,0734	<i>A^y</i> <i>B^y</i> <i>C^y</i>	-0,0657 641,4585 -501213,3596
					R ² =0,997
KCl(1) + ácido benzóico(2) +	<i>A^h</i> <i>B^h</i> <i>C^h</i>	-0,04 -2061,53 0,61	0,0014 136,6842 0,0781	<i>A^y</i> <i>B^y</i> <i>C^y</i>	-0,0415 228,7354 -374792,7431
					R ² =0,997
NaBr(1) + ácido benzóico(2) +	<i>A^h</i> <i>B^h</i> <i>C^h</i>	-0,04 -1800,53 0,44	0,0015 153,7764 0,0879	<i>A^y</i> <i>B^y</i> <i>C^y</i>	-0,0358 -124,4964 -275499,0966
					R ² =0,995
CaCl₂(1) + ácido benzóico(2) +	<i>A^h</i> <i>B^h</i> <i>C^h</i>	-0,05 -2626,30 0,92	0,0024 196,7626 0,1120	<i>A^y</i> <i>B^y</i> <i>C^y</i>	-0,0549 865,0253 -573214,4405
					R ² =0,992
Na₂SO₄(1) + ácido benzóico(2) +	<i>A^h</i> <i>B^h</i> <i>C^h</i>	-0,06 -2678,60 0,96	0,00372 64,12013 0,03656	<i>A^y</i> <i>B^y</i> <i>C^y</i>	-0,0635 966,0271 -598513,1486
					R ² =0,994
K₂SO₄(1) + ácido benzóico(2) +	<i>A^h</i> <i>B^h</i> <i>C^h</i>	-0,06 -3063,04 1,18	0,0191 339,1574 0,1929	<i>A^y</i> <i>B^y</i> <i>C^y</i>	-0,0622 1385,6479 -730062,8062
					R ² =0,996
água(3)					R ² =0,940

Sistema: NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Os resultados obtidos para os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 bem como os valores experimentais com os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações se encontram nas Tabelas 57 e 58.

Os dados ajustados para as Equações 1 e 2 se encontram plotados juntamente com os dados experimentais nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

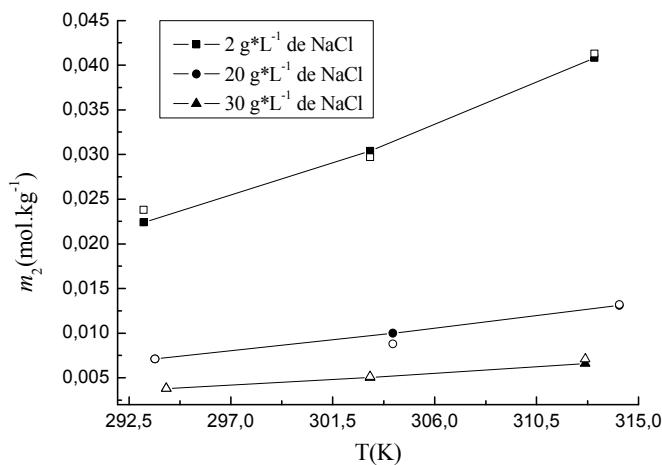


Figura 32. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1.

Os resultados reportados dos desvios dos dados ajustados e os dados experimentais encorajam o uso de qualquer uma das duas equações para a correlação dos dados experimentais obtidos na faixa de temperatura utilizada. Os desvios relativos ficaram muito baixos apresentando apenas um valor máximo de 11,95% no ajuste 1 e 12,42% no ajuste 2 sendo que nos demais valores nos dois ajustes ficaram abaixo de 9,0%. Os coeficientes de correlação mostram também que houve excelente ajuste dos dados calculados pelas equações 1 e 2 aos dados experimentais.

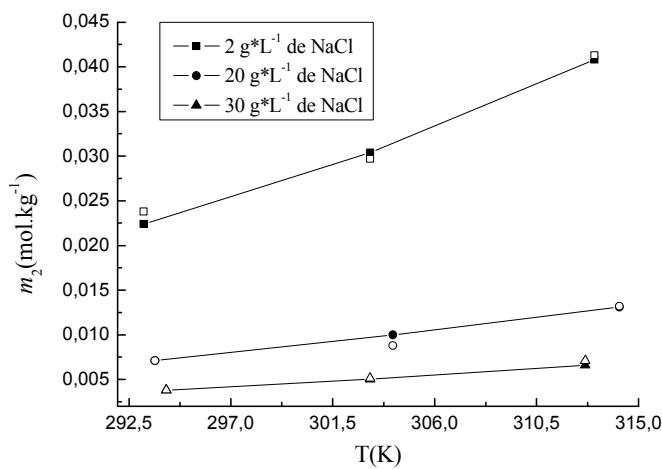


Figura 33. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Sistema: KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Os dados ajustados para as equações 1 e 2 do sistema em questão se encontram plotados juntamente com os dados experimentais nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

Os resultados obtidos para os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 bem como os valores experimentais com os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações se encontram nas Tabelas 59 e 60.

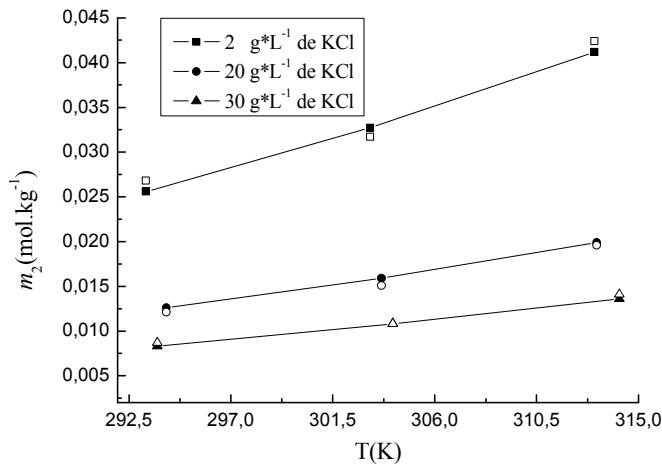


Figura 34. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1.

Analizando apenas os resultados mostrados nas Tabelas 59 e 60 observa-se que os dois ajustes apresentaram desvios relativos muito baixos que não ultrapassaram o valor de

7,0% e em ambos os casos apresentaram somatórios de desvios da ordem de 30,0. Somando-se aos baixos desvios relativos também os altos valores para os coeficientes de correlação dos dois ajustes (0,995, em ambos), seria fácil decidir que utilizar qualquer uma das duas equações para correlacionar os dados experimentais obtidos para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) foi indiferente.

Com o ajuste 2, houve um problema: A equação não se ajustou bem aos dados experimentais. Tal fato é verificado ao se examinar o desvio padrão do parâmetro B^y que tem um valor maior que o próprio valor do parâmetro. Entretanto, examinando a distribuição de resíduos para tal ajuste percebe-se uma boa distribuição de resíduos não tendenciosa e aleatória. O gráfico de distribuição de resíduos se encontra no Apêndice B.

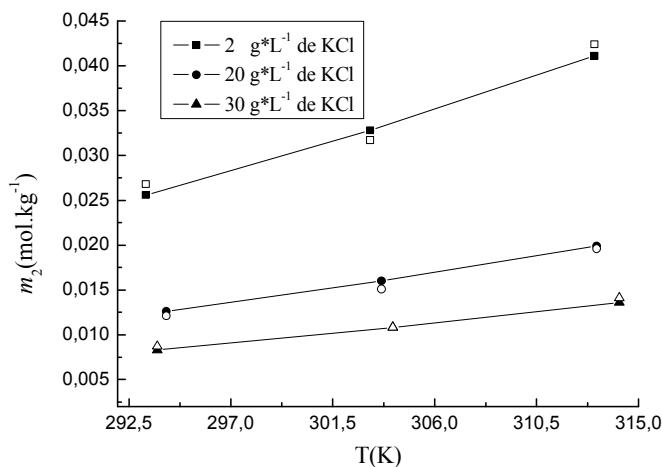


Figura 35. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Diante do impasse de se ter um bom ajuste aos dados experimentais com um parâmetro tendo um alto valor de desvio padrão, foi feito o seguinte: O parâmetro com B^y do ajuste 2 foi fixado no valor encontrado de 228,7354 e os demais parâmetros foram reestimados, obtendo-se novos parâmetros A^y e C^y . Os novos valores de A^y e C^y continuaram praticamente os mesmos, com pequena variação apenas em casas decimais, o coeficiente de correlação continuou o mesmo. Na Tabela 39, estão mostrados os novos valores para os parâmetros do ajuste 2 para o sistema em questão.

Tabela 39. Resultados dos parâmetros reestimados do ajuste 2 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Ajuste 2		
Parâmetro	Desvio	
A^y	-0,0415	0,0014
B^y	228,7354	-
C^y	-374792,7761	1517,3670
$R^2=0,995$		

Depois de reestimados os parâmetros do ajuste 2, este também passou a ser válido para correlacionar os dados experimentais considerados com o uso do parâmetro fixo B^y com valor de 228,7354.

Sistema: NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Os resultados obtidos para os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 bem como os valores experimentais com os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações se encontram nas Tabelas 61 e 62.

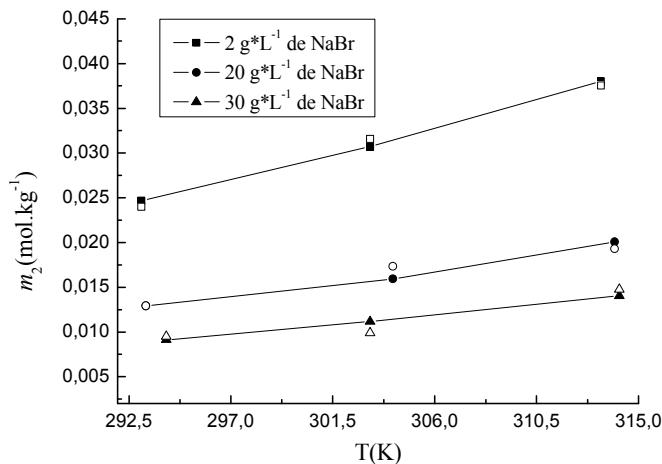


Figura 36. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1.

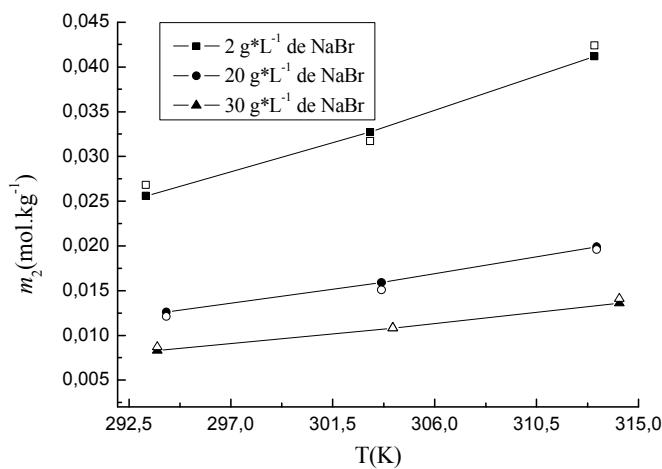


Figura 37. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Os resultados mostrados nas Tabelas 61 e 62 mostram que os dois ajustes apresentaram baixos desvios relativos que não ultrapassaram o valor de 14,0%. Deve-se somar aos baixos desvios relativos também o excelente ajuste das duas equações aos dados experimentais (0,992, em ambos ajustes).

No caso dos parâmetros, há uma ressalva a ser feita no caso do ajuste 2. Para o parâmetro B^y o valor do desvio padrão da mesma ordem de grandeza do valor do próprio parâmetro. Isto inviabilizaria a utilização deste modelo, pois o valor do parâmetro poderia oscilar com amplitude maior do que seu próprio valor e fornecer valores de molalidades que não condizem com as experimentais. Porém, ao avaliar a distribuição dos resíduos, que pode ser conferida no Apêndice B, percebeu-se que estes foram aleatórios e não tendenciosos.

Sendo assim, o parâmetro B^y do ajuste 2 foi fixado no valor encontrado de -124,496 e os demais parâmetros foram reestimados, obtendo-se novos parâmetros A^y e C^y . Os novos valores de A^y e B^y continuaram praticamente os mesmos, com pequena variação apenas na segunda casa decimal, o coeficiente de correlação continuou o mesmo. Na Tabela 40, estão mostrados os novos valores para os parâmetros do ajuste 2 para o sistema em questão.

Tabela 40. Resultados dos parâmetros reestimados do ajuste 2 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Ajuste 2		
Parâmetro	Desvio	
A^y	-0,0358	0,0014
B^y	-124,4964	-
C^y	-275499,1012	1703,5209
$R^2=0,992$		

Depois de reestimados os parâmetros do ajuste 2, este também passou a ser válido para correlacionar os dados experimentais considerados com o uso do parâmetro fixo B^y com valor de -124,496.

Sistema: CaCl₂(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

As molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 juntamente com os valores experimentais e os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações se encontram nas Tabelas 63 e 64.

Para se ter uma idéia de comportamento dos dados ajustados e experimentais, as Figuras 38 e 39 mostram estes dados em forma gráfica para os ajustes 1 e 2 respectivamente.

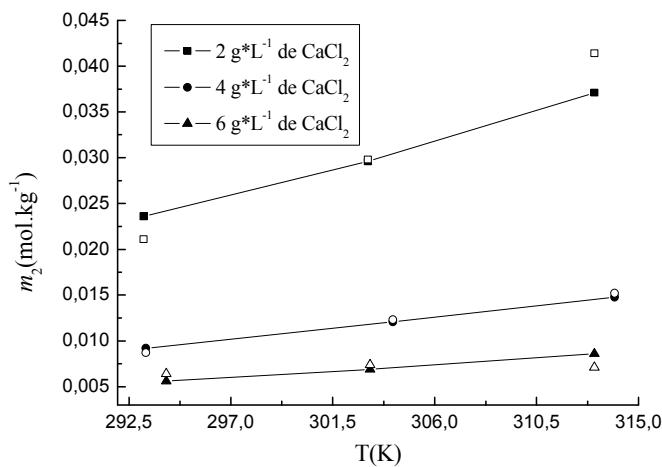


Figura 38. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema CaCl₂(1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1.

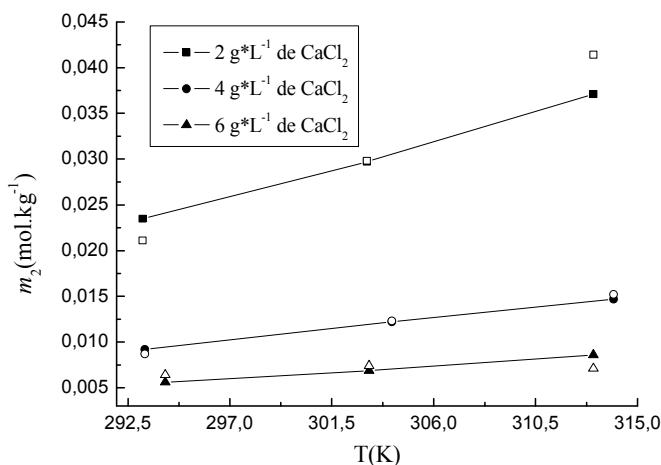


Figura 39. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema $\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$ para o ajuste 2.

Os resultados reportados dos desvios dos dados ajustados e os dados experimentais encorajam o uso de qualquer uma das duas equações para a correlação dos dados experimentais obtidos na faixa de temperatura utilizada. Os desvios relativos apresentaram valores que variaram entre 25,00% e 0,37% nos dois ajustes. Os coeficientes de correlação mostram também que houve excelente ajuste (valores de R^2 de 99,4% para os dois ajustes) dos dados calculados pelas equações 1 e 2 aos dados experimentais.

Sendo assim, fica estimulado o uso de qualquer dos dois ajustes para correlacionar os dados experimentais do sistema $\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$ na faixa de temperatura de trabalho.

Sistema: $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

Os resultados dos ajustes para as duas equações aplicadas aos dados experimentais obtidos para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$ estão reportados nas Tabelas 65 e 66 (Apêndice E).

As Figuras 40 e 41 reportam os dados ajustados juntamente com os dados experimentais com o objetivo de verificar o comportamento do ajuste frente aos dados experimentais.

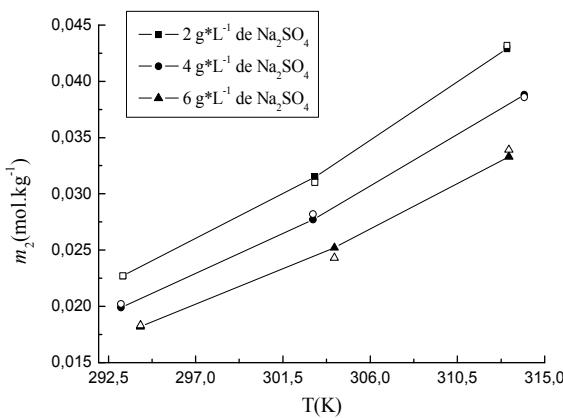


Figura 40. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema Na_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1.

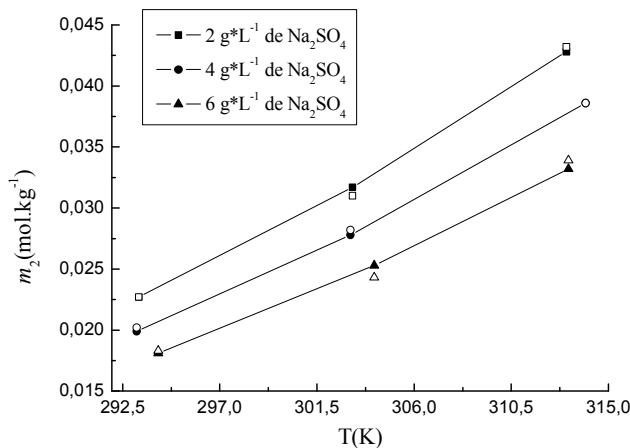


Figura 41. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema Na_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Os baixos desvios relativos entre as molalidades calculadas e experimentais reportados nas Tabelas 65 e 66 acompanhados dos altos e praticamente iguais valores de coeficientes de correlação dos ajustes 1 e 2 mostram que os dois ajustes se prestam igualmente para uma correlação/predição dos dados experimentais do ácido benzóico no sistema Na_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Sistema: K_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Os resultados dos ajustes para as duas equações aplicadas aos dados experimentais obtidos para o sistema K_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3) estão reportados nas Tabelas 67 e 68. As Figuras 42 e 43 mostram os resultados plotados em forma gráfica.

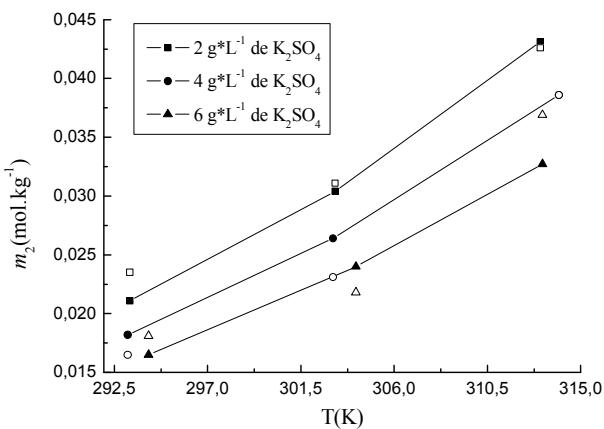


Figura 42. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema K_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 1.

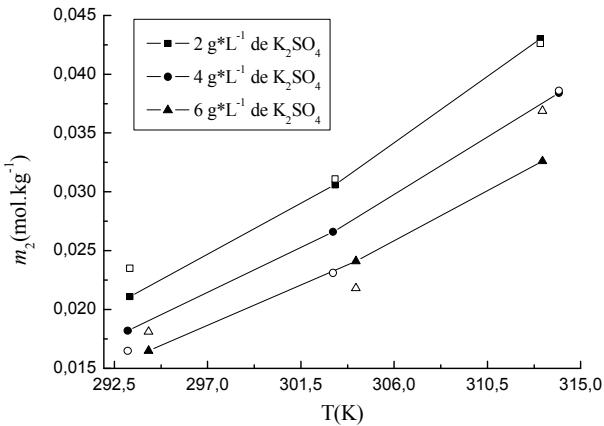


Figura 43. Solubilidade do ácido benzóico em função da temperatura para o sistema K_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Os desvios relativos entre as molalidades calculadas e experimentais reportados nas Tabelas 67 e 68 ficaram variando entre os valores de 0,3% e 15,0%, sendo que nos dois ajustes os somatórios dos desvios relativos ficaram em média 69,0%.

Os valores dos coeficientes de correlação dos ajustes 1 e 2 foram de 0,940 e 0,936, respectivamente e mostram que os dois ajustes se obtiveram valores maiores que 90,0% para explicar a variabilidade dos dados experimentais e fica estimulada a utilização de qualquer um dos ajustes 1 ou 2 para a correlação/predição dos dados experimentais do ácido benzóico no sistema K_2SO_4 (1)+ácido benzóico(2)+água(3).

4.7.3. Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido salicílico.

Ácido salicílico associado a sais.

Os resultados dos parâmetros, desvios padrões dos mesmos e respectivos coeficientes de correlação para os ajustes 1 e 2 aplicados a todos os sistemas do tipo sal(1)+ácido salicílico(2)+água(3) são mostrados na Tabela 41.

Tabela 41. Resultados dos parâmetros dos ajustes 1 e 2 para os sistemas tipo sal(1)+ ácido salicílico(2)+ água(3).

		Ajuste 1		Ajuste 2	
		Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio
NaCl(1)		A^h	-0,0500	A^y	-0,0546
+ ácido salicílico(2)		B^h	-2669,7519	B^y	618,8027
+ água(3)		C^h	0,8700	C^y	-539684,9298
		$R^2 = 0,988$		$R^2 = 0,988$	
KCl(1)		A^h	-0,03	A^y	-0,0295
+ ácido salicílico(2)		B^h	-2967,38	B^y	966,7447
+ água(3)		C^h	1,04	C^y	-646321,0513
		$R^2 = 0,997$		$R^2 = 0,997$	
NaBr(1)		A^h	-0,03	A^y	-0,0291
+ ácido salicílico(2)		B^h	-2935,91	B^y	945,3619
+ água(3)		C^h	1,03	C^y	-637133,5538
		$R^2 = 0,998$		$R^2 = 0,998$	
Na ₂ SO ₄ (1)		A^h	-0,03	A^y	-0,0302
+ ácido salicílico(2)		B^h	-3302,33	B^y	1571,2287
+ água(3)		C^h	1,28	C^y	-802897,6561
		$R^2 = 0,977$		$R^2 = 0,980$	
K ₂ SO ₄ (1)		A^h	0,0041	A^y	0,0042
+ ácido salicílico(2)		B^h	-2954,5962	B^y	1081,0028
+ água(3)		C^h	1,0659	C^y	-663214,0107
		$R^2 = 0,997$		$R^2 = 0,996$	

Sistema: NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

Os resultados obtidos para os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 bem como os valores experimentais com os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações se encontram no Apêndice E. (Tabelas 69 e 70).

Os dados ajustados para as equações 1 e 2 se encontram plotados juntamente com os dados experimentais nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

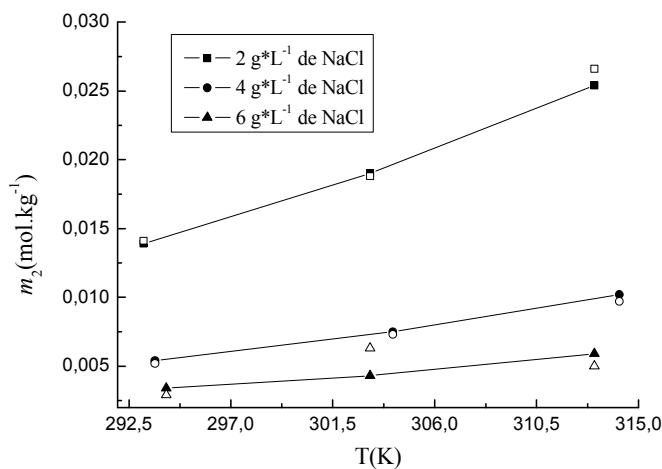


Figura 44. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1.

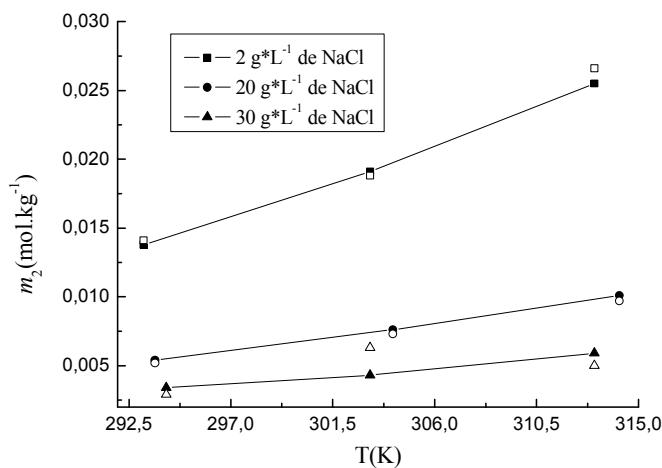


Figura 45. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Os resultados reportados dos desvios dos dados ajustados e os dados experimentais e os valores dos coeficientes de correlação encorajam o uso de qualquer uma das duas equações para a correlação dos dados experimentais obtidos na faixa de temperatura utilizada.

Ao se considerar os desvios padrões dos parâmetros, nota-se que de imediato apenas o ajuste 1 apresenta boas condições para correlação dos dados experimentais, pois apresentou todos os desvios padrões dos parâmetros com valores aceitáveis. Já o ajuste 2 apresentou o parâmetro B^y com alto valor de desvio padrão. Diante disso, o parâmetro B^y foi fixado, no ajuste 2, sendo os outros parâmetros reestimados para este ajuste, obtendo os novos parâmetros da Tabela 42.

Tabela 42. Resultados dos parâmetros reestimados do ajuste 2 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

Ajuste 2		
Parâmetro		Desvio
A^y	-0,0546	0,0031
B^y	618,8027	-
C^y	-539684,9612	2716,6279
$R^2=0,988$		

Após a reestimação dos parâmetros A^y e C^y do ajuste 2 e com o valor fixo do parâmetro B^y , este ajuste passou juntamente com o ajuste 1 a ser igualmente recomendado para a correlação dos dados experimentais na faixa de temperatura considerada.

Sistema: KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

Os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2 estão reportados nas Tabelas 71 e 72, juntamente com os valores das molalidades experimentais e os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações consideradas.

Os dados ajustados para as equações 1 e 2 se encontram plotados juntamente com os dados experimentais nas Figuras 46 e 47, respectivamente.

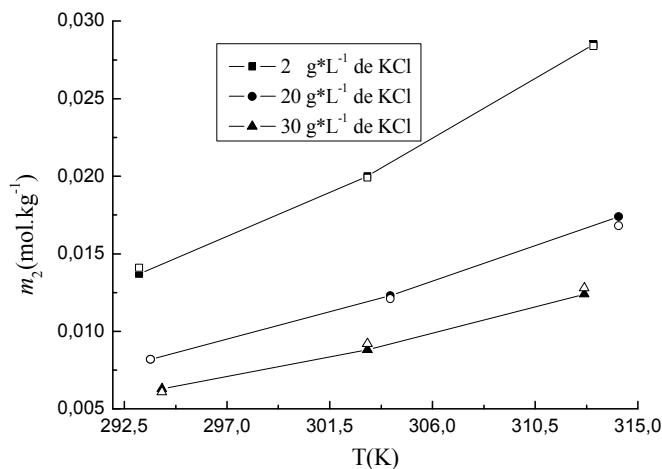


Figura 46. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1.

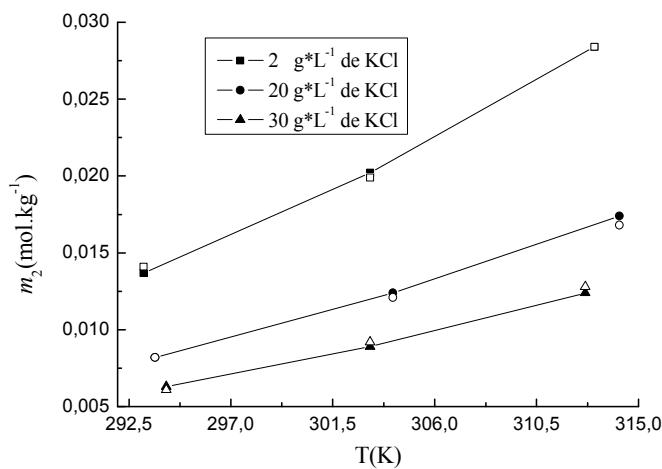


Figura 47. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Considerando os resultados reportados dos desvios relativos dos dados ajustados e os dados experimentais e os valores dos coeficientes de correlação, o uso de qualquer uma das duas equações para a correlação dos dados experimentais obtidos na faixa de temperatura utilizada seria indiferente. Nos dois ajustes os coeficientes de correlação foram maiores que 99,0%, mostrando que nos dois casos as equações conseguem explicar mais de 99,0% da variabilidade dos dados experimentais e com a geração de desvios relativos que não ultrapassaram 4,0% em nenhum dos dois ajustes.

Sistema: NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

Os resultados obtidos pelos ajustes 1 e 2 estão reportados nas Tabelas 73 e 74, juntamente com os valores das molalidades experimentais e os respectivos desvios relativos e absolutos entre os valores experimental e calculado pelas equações consideradas.

Os dados ajustados para as equações 1 e 2 se encontram plotados juntamente com os dados experimentais nas Figuras 48 e 49, respectivamente.

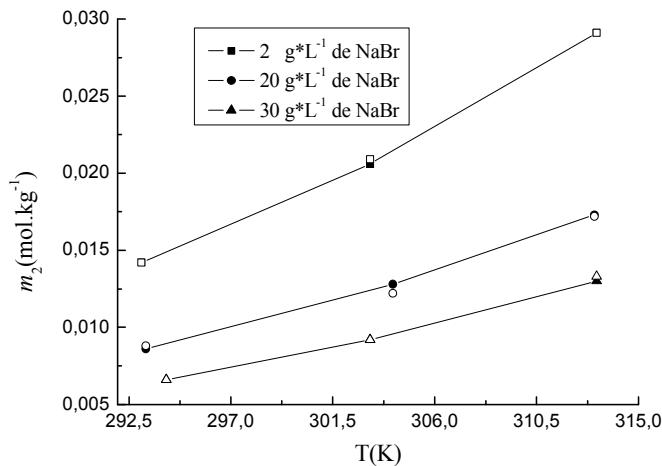


Figura 48. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1.

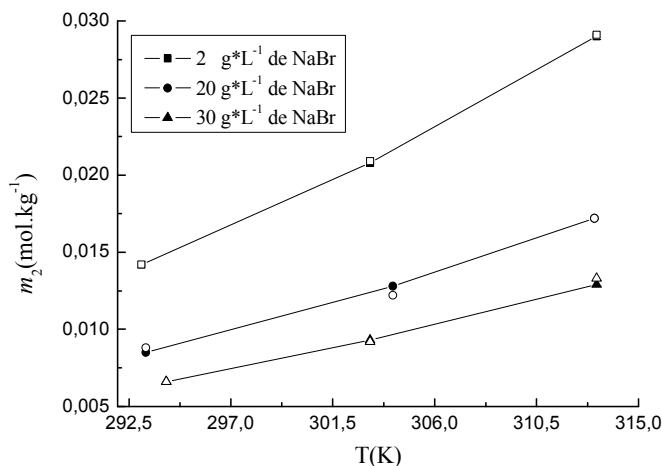


Figura 49. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 2.

Pode-se dizer neste caso que os modelos racionais 1 e 2 se houveram muito bem no ajuste aos dados experimentais para o sistema em questão. Avaliando os desvios dos dados ajustados e os dados experimentais reportados nas Tabelas 73 e 74, nota-se que para os dois ajustes os desvios relativos não ultrapassaram a 5,0%. Somando-se a isto o fato de os valores dos coeficientes de correlação terem sido acima de 99,5% nos dois casos, fica indiferente o uso de qualquer uma das duas equações para a correlação dos dados experimentais obtidos na faixa de temperatura utilizada.

Sistema: $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ +ácido salicílico(2)+água(3)

Os resultados dos ajustes feitos para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ +ácido salicílico(2)+água(3) estão reportados, juntamente com os valores das molalidades experimentais e os respectivos desvios relativos, os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2.

Os dados ajustados para as equações 1 e 2 se encontram plotados juntamente com os dados experimentais nas Figuras 50 e 51, respectivamente.

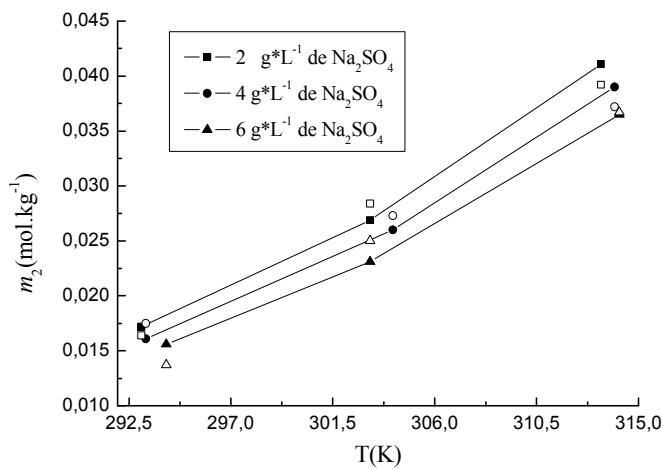


Figura 50. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ +ácido salicílico(2)+água(3) para o ajuste 1.

Ao avaliar os resultados reportados dos desvios padrões dos parâmetros para os dois ajustes, percebe-se que nos dois casos ocorreram desvios padrões aceitáveis, com valores de solubilidade preditos pelos modelos com desvios relativos que não ultrapassaram 20,0%. Os coeficientes de correlação para os dois modelos apresentaram valores maiores que 95,0%.

Sendo assim, conclui-se que as equações 1 e 2 se prestaram bem e igualmente para correlação dos dados experimentais para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)$ +ácido salicílico(2)+água(3) na faixa de temperatura utilizada.

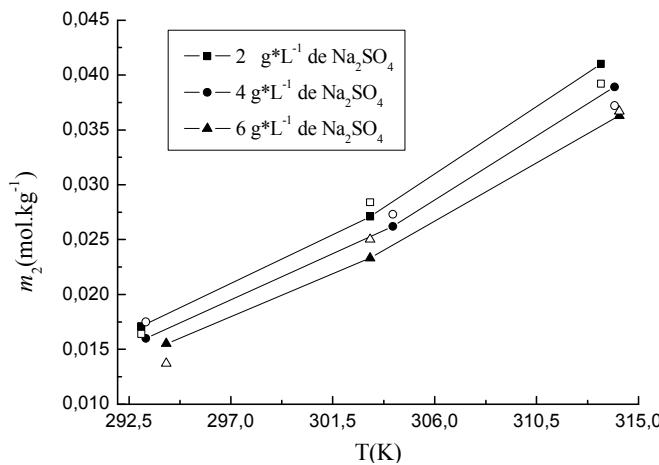


Figura 51. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$ para o ajuste 2.

Sistema: $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

Nas Tabelas 75 e 76, no Apêndice E, estão reportados, juntamente com os valores das molalidades experimentais e os respectivos desvios relativos, os valores das molalidades calculadas pelos ajustes 1 e 2.

Os dados ajustados para as equações 1 e 2 encontram-se plotados juntamente com os dados experimentais nas Figuras 52 e 53, respectivamente.

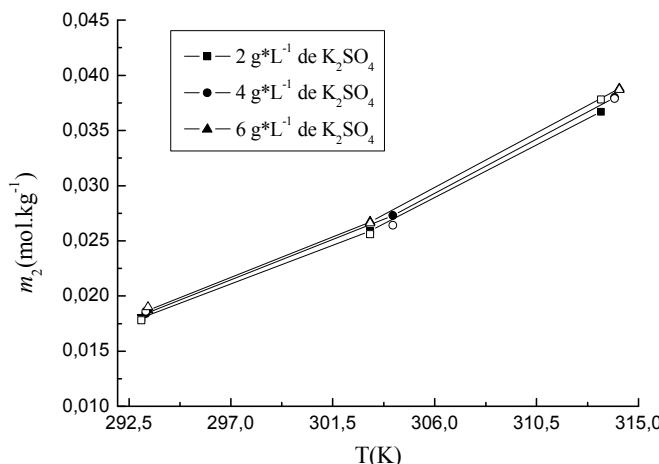


Figura 52. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$ para o ajuste 1.

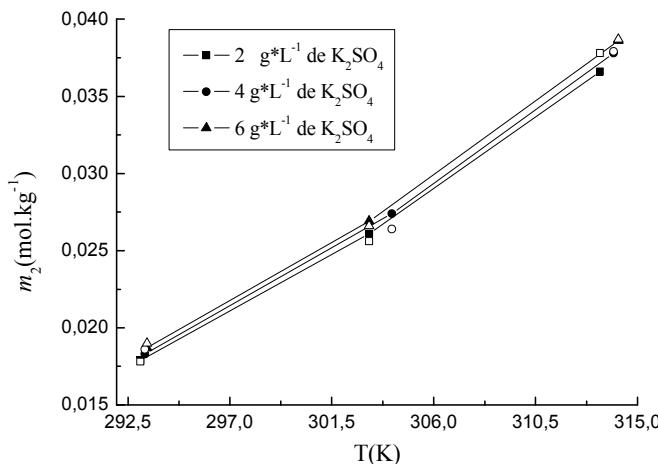


Figura 53. Solubilidade do ácido salicílico em função da temperatura para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$ para o ajuste 2.

No que diz respeito aos desvios relativos e coeficientes de correlação para os dois modelos: Os desvios dos dados ajustados e os dados experimentais foram muito baixos não ultrapassando 3,7% nos dois ajustes, já os valores dos coeficientes de correlação foram nos dois casos maiores que 99,5%. Estes fatores somados levam a caracterizar os dois ajustes como excelentes.

No entanto, a análise dos parâmetros encontrados e dos respectivos desvios padrões reportados na Tabela 41 mostra que o parâmetro A apresentou o desvio padrão da mesma ordem de grandeza do próprio parâmetro nos dois ajustes.

Diante do fato do alto desvio padrão do parâmetro A dos ajustes, foram feitas as distribuições de resíduos dos dois ajustes e percebeu-se que nos dois casos os resíduos foram não tendenciosos e aleatórios.

Assim foram fixados os valores do parâmetro A nos dois ajustes e reestimados os valores dos demais parâmetros. Os resultados dos parâmetros reestimados estão reportados na Tabela 43.

Tabela 43. Resultados dos parâmetros reestimados dos ajustes 1 e 2 para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

Ajuste 1		Ajuste 2	
Parâmetro	Desvio	Parâmetro	Desvio
A^h	0,0041	A^y	0,0042
B^h	-2954,5834	B^y	1081,1320
C^h	1,0659	C^y	-663237,6404
$R^2 = 0,997$		$R^2 = 0,996$	

Depois de feitas as reestimações dos parâmetros e os demais cálculos nos dois ajustes, estes ficaram excelentes e o uso de qualquer um está estimulado para a correlação dos dados experimentais na faixa de temperatura estudada.

4.8. TESTES MICROBIOLÓGICOS.

Com o objetivo de dar uma aplicação prática aos dados experimentais obtidos neste trabalho, foram feitos testes de inibição de crescimento de fungos contaminantes de citros. Para tanto foram preparadas algumas soluções, todas à temperatura de 303,15K e na composição intermediária do eletrólito insaturado, utilizando os dados de solubilidade dos deste trabalho.

As seguintes soluções foram testadas:

- Ácido bórico+NaCl+água
- Ácido bórico+NaBr+água
- Ácido bórico+KCl+água
- Ácido bórico+Ácido ascórbico+água
- Ácido benzóico+NaCl+água
- Ácido benzóico+KCl+água
- Ácido benzóico+NaBr+água
- Ácido benzóico+K₂SO₄+água

Nos resultados dos testes microbiológicos serão apresentadas fotos do último dia de cultura das placas. Para o compreensão das fotos é necessário o seguinte entendimento: Cada foto deve ser encarada como uma matriz em que cada linha é composta de três placas com o mesmo conteúdo, ou seja em cada linha ficam triplicatas, porém de uma linha para outra varia a concentração da solução inibidora a ser testada. O esquema da Figura 54 mostra a organização das placas nas fotos.

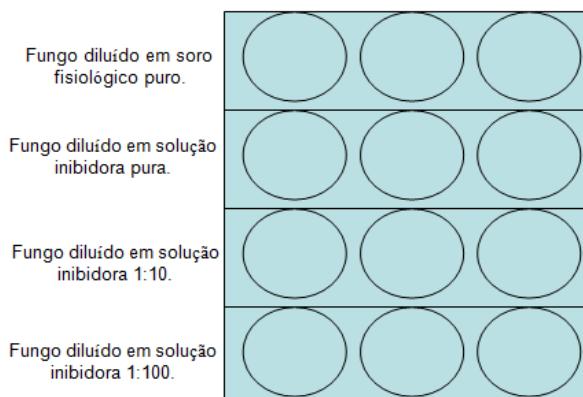


Figura 54. Esquema mostrando a disposição das placas contendo diferentes concentrações de solução inibidora.

4.8.1 Resultados dos testes de inibição.

Solução: NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

Na Figura 55 tem-se o resultado dos testes de inibição para a solução testada de NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) preparada da seguinte forma:

Concentração (C_1) de NaCl na mistura inicial NaCl+água: 20,0 g/100g de H₂O.

Concentração de saturação (m_2) do ácido bórico na mistura inicial NaCl+água: 0,6396 molal.

T = 303,15K.

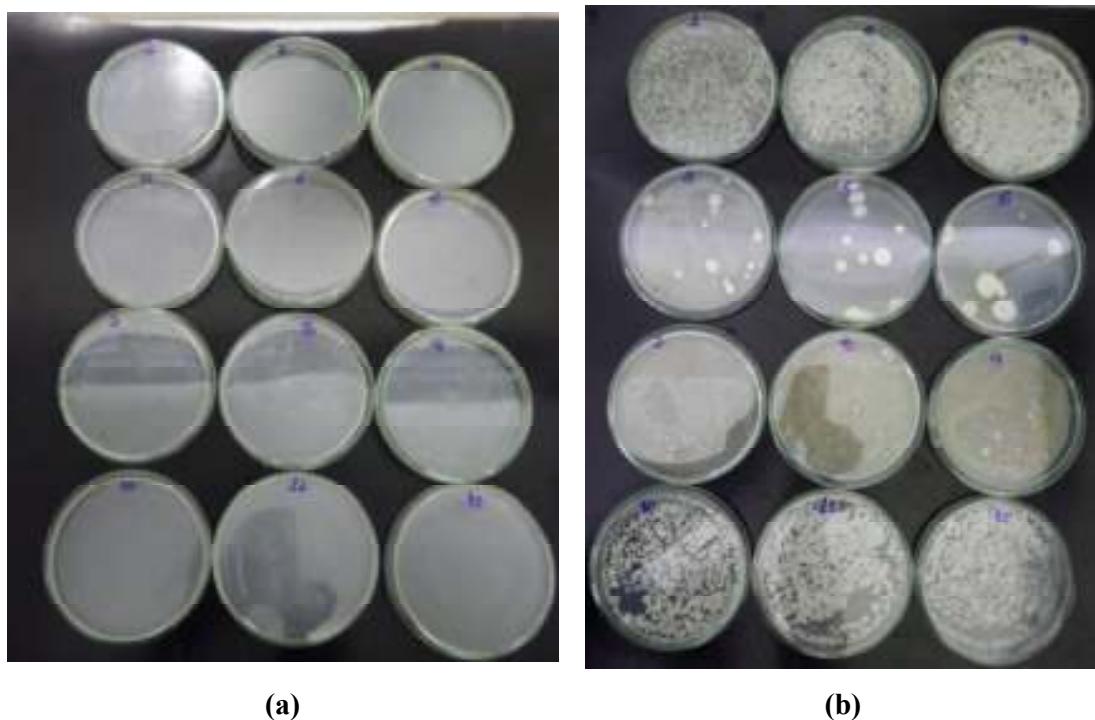


Figura 55. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3): **(a)** foto do primeiro dia; **(b)** foto do quarto dia.

Pela Figura 55 constata-se nas placas 4, 5 e 6 a maior inibição. Nestas placas foi utilizada a solução inibidora pura, sem nenhuma diluição.

Solução: NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

A Figura 56 traz o resultado dos testes de inibição para a solução NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) preparada da seguinte forma:

Concentração (C_1) de NaCl na mistura inicial NaCl+água: 20,0 g/100g de H₂O.

Concentração de saturação (m_2) do ácido benzóico na mistura inicial NaCl+água: 0,0088 molal.

T = 303,15K.

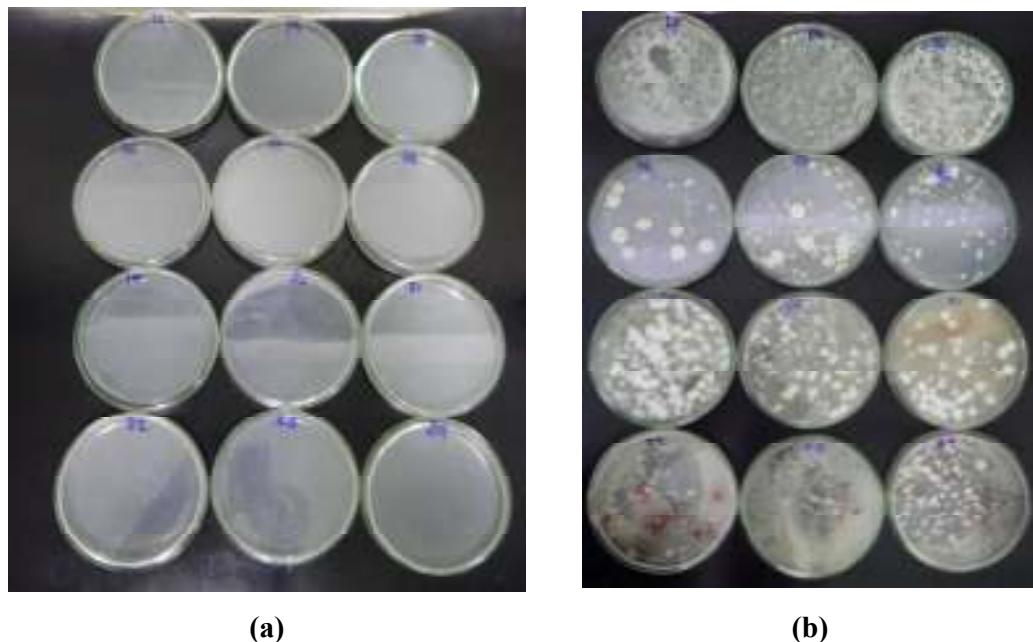


Figura 56. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3). **(a)** foto do primeiro dia; **(b)** foto do quarto dia.

A Figura 56 mostra que também para a solução NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) o uso da solução inibidora pura proveu maior inibição, analisando-se visualmente as placas 16, 17 e 18.

Comparando visualmente as Figuras 55 e 56, pode-se dizer que associado ao NaCl, o ácido bórico teve um maior grau de inibição que o ácido benzóico. Portanto fica indicado o uso do ácido bórico associado ao NaCl para um maior grau de inibição do crescimento do fungo testado.

Solução: KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

A Figura 57 traz o resultado dos testes de inibição para a solução KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3) preparada da seguinte forma:

Concentração (C_1) de KCl na mistura inicial KCl+água: 20,0 g/100g de H₂O. Concentração de saturação (m_2) do ácido bórico na mistura inicial KCl+água: 0,7977 molal.

T = 303,15K.

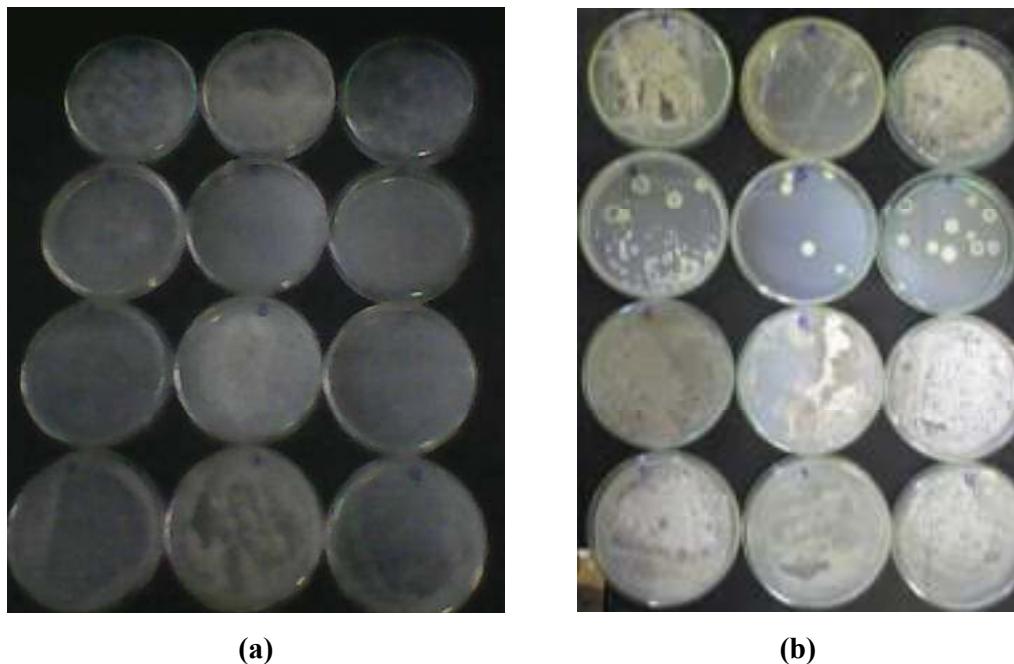


Figura 57. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3). **(a)** foto do primeiro dia; **(b)** foto do quarto dia.

Fazendo uma análise visual da Figura 57 pode-se ver que a maior inibição ocorreu com a utilização de solução inibidora pura. A utilização da solução inibidora diluída não proveu maior inibição do crescimento dos fungos.

Solução: KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

A Figura 58 traz o resultado dos testes de inibição para a solução KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3) preparada da seguinte forma:

Concentração (C_1) de KCl na mistura inicial KCl+água: 20,0 g/100g de H₂O.

Concentração de saturação (m_2) do ácido bórico na mistura inicial KCl+água: 0,0151 molal.

T = 303,15K.

Visualmente a Figura 58 mostra que, novamente, a maior inibição ocorreu com o uso de solução inibidora pura.

Neste caso, com o emprego de ácido benzóico aliado ao KCl reduzida inibição nas amostras contendo solução inibidora diluída. Tal fato pode ser verificado visualmente, quando observadas dentro das placas nas amostras contendo solução inibidora diluída, as colônias fúngicas cresceram sem ocupar toda área coberta pelo meio de cultura.

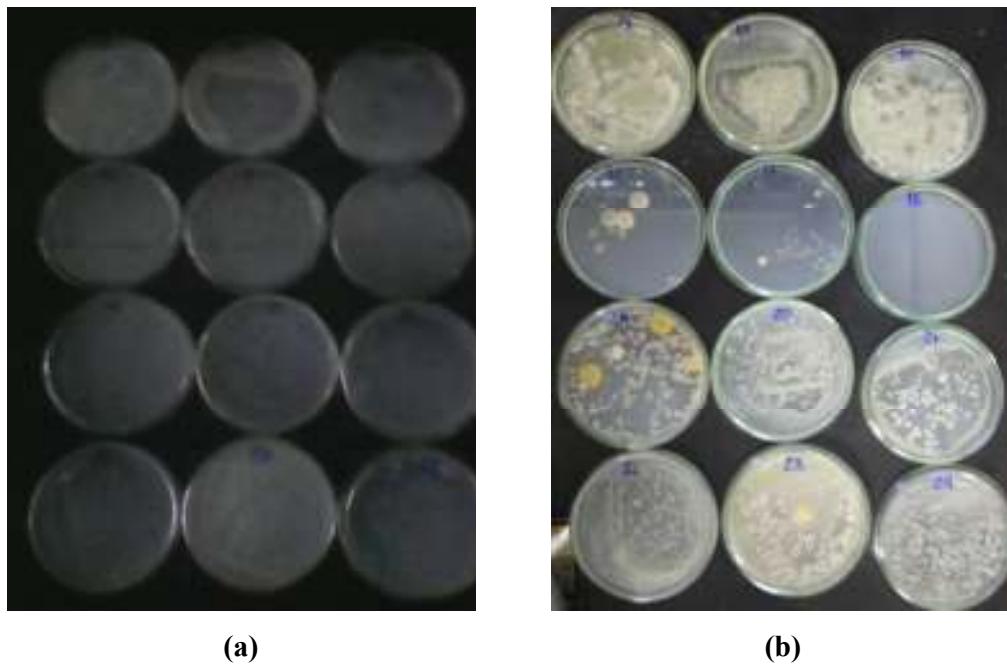


Figura 58. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3). **(a)** foto do primeiro dia; **(b)** foto do quarto dia.

Também, verifica-se ao comparar as Figuras 57 e 58 que nas amostras em que foi empregada a solução inibidora à base de ácido bórico a inibição foi menor que nas amostras contendo solução inibidora à base de ácido benzóico, ficando de tal forma sugerido o uso da solução inibidora à base de ácido benzóico aliado ao KCl no caso de ter que optar por uma das duas soluções.

Solução: NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).

Na Figura 59 estão mostrados os resultados dos testes de inibição para a solução NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3) preparada da seguinte forma:

Concentração (C_1) de NaBr na mistura inicial NaBr+água: 20,0 g/100g de H₂O.

Concentração de saturação (m_2) do ácido bórico na mistura inicial NaBr+água: 0,7906 molal.

T = 303,15K.

Os resultados dos testes de inibição reportados na Figura 59 sugerem que o grau de inibição mesmo da solução inibidora pura foi baixo, pois visualmente observou-se em duas amostras contendo solução inibidora pura (sem diluição) que colônias fúngicas se desenvolveram bem.

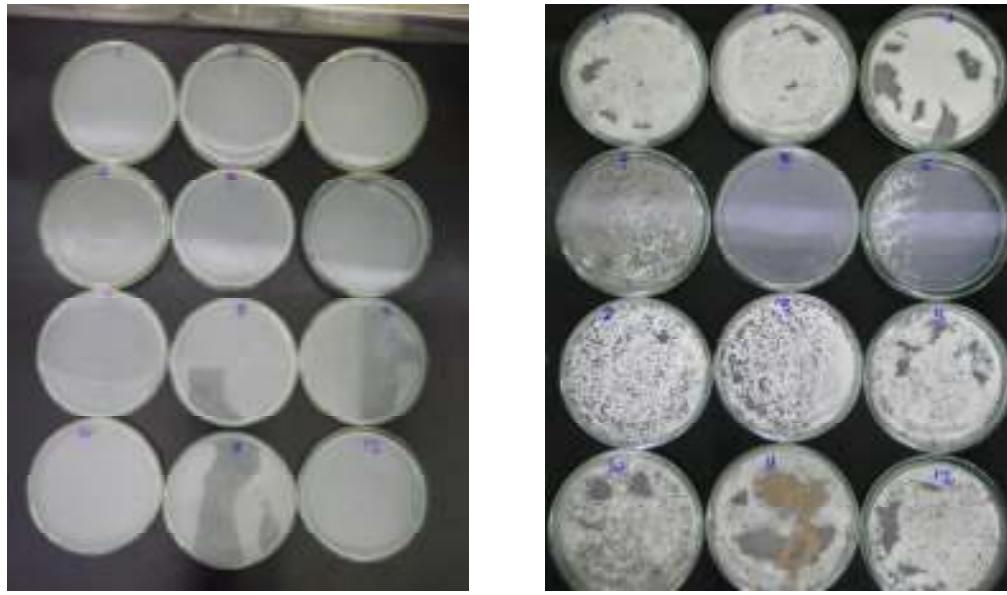


Figura 59. Testes de inibição no quarto dia de acompanhamento do crescimento dos fungos testando NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3). **(a)** foto do primeiro dia; **(b)** foto do quarto dia.

Solução: NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

Na Figura 60 estão mostrados os resultados dos testes de inibição para a solução NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3) preparada da seguinte forma: Concentração (C_1) de NaBr na mistura inicial NaBr+água: 20,0 g/100g de H₂O; Concentração de saturação (m_2) do ácido bórico na mistura inicial NaBr+água: 0,0173 molal; T = 303,15K.

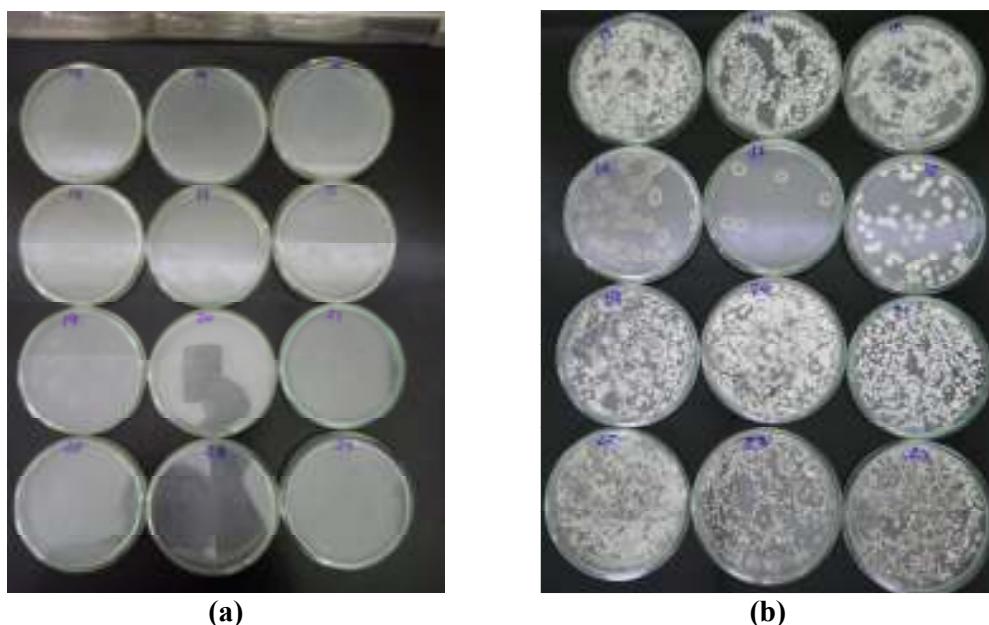


Figura 60. Testes de inibição no quarto dia de acompanhamento do crescimento dos fungos testando NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3). **(a)** foto do primeiro dia; **(b)** foto do quarto dia.

Observando a Figura 60, pode-se constatar visualmente que o uso da solução inibidora sem diluição foi mais eficaz que o uso da solução inibidora diluída.

Comparando as Figuras 59 e 60 nota-se que o uso do ácido benzóico associado ao NaBr foi mais eficaz na inibição do crescimento do fungo testado.

Solução: Ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3).

Na Figura 61 estão mostrados os resultados dos testes de inibição para a solução ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3) preparada da seguinte forma:

Concentração (C_1) de ácido ascórbico na mistura inicial ácido ascórbico+água: 10,0 g/L de H₂O.

Concentração de saturação (m_2) do ácido bórico na mistura inicial ácido ascórbico+água: 0,9287 molal.

T = 303,15K.

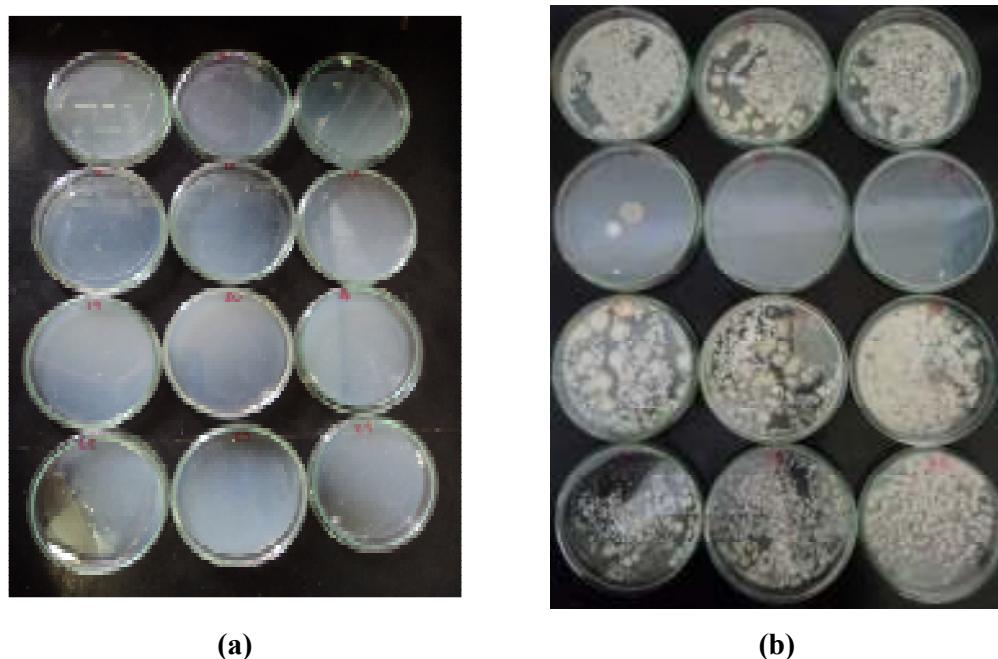


Figura 61. Resultados dos testes de inibição no quarto dia de acompanhamento visual do crescimento das colônias dos fungos testando a solução ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3). **(a)** foto do primeiro dia; **(b)** foto do quarto dia.

Assim como em outros resultados de testes de inibição, os resultados observados na Figura 61 mostram que a maior inibição observada visualmente foi com solução inibidora pura (sem diluição).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

- O método estático utilizado neste trabalho mostrou-se eficiente para a obtenção de dados de solubilidade dos ácidos benzóico, bórico e salicílico em um solvente puro, bem como numa mistura eletrolítica.
- As técnicas de análise utilizadas, gravimétrica e titulométrica, bem mais baratas quando comparadas a cromatografia gasosa ou HPLC, se mostraram suficientes para a dosagem da quantidade de soluto contida nas amostras. Os baixos desvios absolutos encontrados favorecem a continuidade de aplicação da técnica e do método de análise para trabalhos experimentais desta natureza.
- Via de regra, é possível utilizar o equipamento, bem como a metodologia experimental empregada neste trabalho para determinar, experimentalmente, valores de solubilidades para outros solutos. No caso deste trabalho, dados originais de solubilidade dos ácidos benzóico, bórico e salicílico em misturas eletrolíticas foram obtidos, porém é possível utilizar a metodologia para determinar, experimentalmente, solubilidade de outros eletrólitos, tais como sais, vitaminas e outros, em misturas de solventes.
- Cientificamente, uma contribuição na área de desenvolvimento de modelos pode ser dada, onde estudos de modelagem seriam realizados no sentido de ajustar parâmetros de interação de modelos conhecidos e importantes do ponto de vista de processos de separação envolvendo os eletrólitos estudados. Nesta tese, empregaram-se as denominadas equações racionais que não apresentam fundamento teórico, mas que permitem a correlação de solubilidade através do ajuste dos dados experimentais, em função das temperaturas. Os resultados apresentaram baixos desvios quando se comparam os valores de solubilidades correlacionadas pela equação com os obtidos em laboratório.
- Verificou-se ao comparar as fotografias que nas amostras em que foi empregada a solução inibidora à base de ácido bórico e sal, a inibição foi menor que nas amostras contendo solução inibidora à base de ácido benzóico e sal, ficando de tal forma sugerido o uso da solução inibidora à base de ácido benzóico no caso de ter que optar por um dos dois ácidos.

No caso do uso de ácido bórico associado ao ácido ascórbico, esta foi a solução que ofereceu, visualmente, a maior inibição dentre todas as soluções testadas.

- Para os sistemas $\text{NaCl}(1)+\text{ácido bórico}(2)+\text{água}(3)$, $\text{KCl}(1)+\text{ácido bórico}(2)+\text{água}(3)$, $\text{NaBr}(1)+\text{ácido bórico}(2)+\text{água}(3)$, $\text{NaCl}(1)+\text{ácido benzólico}(2)+\text{água}(3)$, $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzólico}(2)+\text{água}(3)$, $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzólico}(2)+\text{água}(3)$, $\text{KCl}(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$ e $\text{NaBr}(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$, as duas equações forneceram bons ajustes aos dados experimentais. Os parâmetros estimados para as equações apresentaram desvios padrões aceitáveis, não comprometendo a correlação dos dados experimentais. Os coeficientes de correlação foram nestes casos satisfatórios e o uso das duas equações fica estimulado para o ajuste dos dados experimentais nos referidos sistemas nas mesmas faixas de temperatura trabalhadas.
- No que tange à verificação visual da inibição do crescimento do fungo testado, as concentrações de solução que melhor inibiram foram as sem diluição, ou seja, as soluções utilizadas da forma que foram preparadas, sem qualquer diluição.

5.2. SUGESTÕES

- Utilizar a metodologia e o aparato experimental empregados neste trabalho para a obtenção experimental de dados de solubilidade para sistemas ternários.
- Realizar experimentos empregando sistemas em que ocorre equilíbrio de fases com uma fase sólida e mais de uma fase líquida. Desta forma, uma contribuição efetiva poderia ser dada no estudo do equilíbrio envolvendo múltiplas fases, em que por um lado, a solubilidade do eletrólito poderia ser obtida nas fases líquidas por gravimetria, e por outro, a concentração dos solventes poderia ser obtida por cromatografia gasosa ou espectrofotometria.
- Desenvolver uma metodologia experimental de maneira a identificar os tempos de agitação, decantação e métodos de análise precisos para sistemas contendo solventes viscosos, tais como: álcool benzílico e ciclohexanol. Estes sistemas eletrolíticos, normalmente, apresentam a formação de mais de uma fase líquida. Nesse caso, além do método de análise gravimétrico, uma outra técnica, por exemplo cromatografia gasosa ou líquida (HPLC) seria necessária para conseguir determinar a composição completa da fase líquida. Ou seja, determinar completamente as frações não só do eletrólito que se solubilizou, mas também as frações de solventes presentes em cada uma das fases líquidas formadas.
- Realização de novos trabalhos no sentido de obter dados de solubilidade para outros ácidos e fazer testes de inibição crescimento do mesmo fungo com esses ácidos e melhor quantificar o número de colônias fúngicas nas placas de petri realizando contagens das colônias e obtendo-se assim a porcentagem de inibição não só de forma visual, mas através de valores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, K.S.; DOLLIMORE, D.; TATA, S.S.; MURTHY, A.S. Influence of dielectric constant on sedimentation rate of concentrated suspensions of aluminum and magnesium hydroxides. *J. Pharm. Sci.*, 81, 787–790, 1992.

AMIRJAHED, A.K.; BLAKE, M.I. Deviation of dielectric constant from ideality for certain binary solvent systems. *J. Pharm. Sci.*, 64, 1569–1570, 1975.

AMIS, E.S., HOLMES, F.C. Dielectric and solvent effect upon the rate of sucrose inversion by hydrochloric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2231–2235, 1949.

ANDRADE, J. B.; MARTINS, C. R.; SILVA, L. A. POR QUE TODOS OS NITRATOS SÃO SOLÚVEIS? *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 6, 1016-1020, 2004.

APELBLAT, A.; MANZUROLA, E.; BALAL, N.A. The solubilities of benzene polycarboxylic acids in water. *J. Chem. Thermodynamics*, p. 1-7, 2006.

BOCHOVE, G.H.V, HUAN Z., DE LOOS, T. W. Three-Liquid Phase in Water + Benzene + Caprolactam + (NH₄)₂SO₄ Mixtures. *AIChE Journal*, v. 49, p. 745-752, 2003.

BOCHOVE, G.H.V.; DE LOOS, T. W. Two-and three-liquid phase equilibria in the system water + 2-heptanone + caprolactam + ammonium sulfate: experiments and modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 1029-1044, 2002.

BOOTH, I. R., KROLL, R. G. 1989. The preservation of foods by low pH. In: *Mechanisms of Action of Food Preservation Procedures*. Gould, G. W., Ed. Elsevier Applied Science, London. p. 119.

BUTA, J.G., MOLINE, H.E., SPAULDING, D.W., WANG, C.Y. Extending storage life of freshcut apples using natural products and their derivatives. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1–6, 1999.

CHIEN, Y.W. Solubilization of metronidazole by water-miscible multi-cosolvents and water-soluble vitamins. *J. Parent. Sci. Technol.*, 38, 32–36, 1984.

CRAIG, D.Q.M. *Dielectric Analysis of Pharmaceutical Systems*. Taylor and Francis, London, 1995.

DAY, R.A.; UNDERWOOD, A.L. Quantitative Analysis, 6th ed. Prentice-Hall, New Jersey, 1991.

DUBBS, M. D.; GUPTA, R. B. Solubility of vitamin E (a-tocopherol) and vitamin K3 (menadione) in ethanol-water mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, p. 590-591, 1998.

DUMANOVIC, D.; KOSANOVIC, D.J.; ARDAKOVIC, D.; JOVANOVIC, J. Solubilization of ipronidazole by co-solvents. *Pharmazie* 47, 603–607, 1992.

FARELO, F.; LOPES, A. M. C.; FERRA, M. I. Solubilities of Sodium Chloride and Potassium Chloride in Water + Ethanol Mixtures from 298 to 323K. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1782-1788, 2004.

FILHO, O. C.; RASMUSSEN, P. Solubilities of Salts in Mixed Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, v. 38, p. 367-369, 1993.

FRANCO, D. A. S.; BETTIOL, W. Controle de bolor verde em pós-colheita de citros com produtos alternativos. Disponível para download em www.cnpma.embrapa.br/dowload/controle_de_bolor.pdf. Ano 2000.

GMEHLING, J.; LI, M.; CONSTANTINESCU, D.; WANG, L.; MOHS, A. Solubilities of NaCl, KCl, LiCl, and LiBr in Methanol, Ethanol, Acetone, and Mixed Solvents and Correlation Using the LIQUAC Model. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, v. 49, p. 4981-4988.

GOULD, G. W. 1995. Overview. In: New Methods of Food Preservation. Gould, G. W., Ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow.

GUAN G.; CHEN, L.; PENG, S. Solubility of Decabromodiphenyl Ether in Different Solvents at (283.0 to 323.0) K. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 5294–5296, 2010a.

GUAN, B.; WU, X.; HE, W.; WU, Z. Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in Ca-Mg-K Chloride Salt Solution in the Range of (348.15 to 371.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2100–2107, 2010b.

GUPTA, R.B.; KUMAR R.; BETAGERI, G.V. Phase Behavior of Mixtures Containing Antibiotics. Chloramphenicol Partitioning. *Ind. Eng. Chem. Res*, 36, 3954-3959. 1997.

HAO, H. X.; WANG, J. K.; WANG, Y. L. Solubility of dexamethasone sodium phosphate in different solvents. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 1697-1698, 2004 (citado por WANG & CHENG, 2005).

HEIDMAN, J. L.; TSONOPOULOS, C.; BRADY, C. J.; WILSON, G. M. High temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. part II: ethylbenzene, ethylcyclohexane and n-octane. *AICHE J.*, v. 31, n. 3, p. 376-384, 1985. (citado por MARCHE *et al.*, 2004).

JAMES, G. The therapeutic goods authority (TGA) perspective on functional foods. In: *Foods of the Future Conference*, 1995, 18–19 Setembro. Sidnei.

JIN, J.; ZHONG, C.; ZHANG, Z.; LI, Y. Solubilities of benzoic acid in supercritical CO₂ with mixed cosolvent. *Fluid Phase Equilib.*, 226, 9–23, 2004.

JENNINGS, D. W.; WEISPFENNIG, K. Experimental solubility data of various nalkane waxes: effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures, and solvent chemistry on solubility. *Fluid Phase Equilibria*, 227, p. 27-35, 2005.

JOUYBAN, A.; SOLTANPOUR, S.; CHAN, H. A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature. *Int. Journal of Pharm.*, 269, 353–360, 2004.

JOUYBAN, A., MANZOORI, J. L.; PANAHİ-AZAR, V.; SOLEYMANI J.; FAKHREE, M. A. A.; SHAYANFAR A.; ACREE, W. E. Solubilities of NaCl, KCl, LiCl, and LiBr in Methanol, Ethanol, Acetone, and Mixed Solvents and Correlation Using the LIQUAC Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 4981–4988, 2010.

JUNSUN, J.; ZHONG, C.; ZHANG, Z.; LI Y. Solubilities of benzoic acid in supercritical CO₂ with mixed cosolvent. *Fluid Phase Equilibria*, v. 226, p. 9-13, 2004.

KUMORO, A. C.; RETNOWATI, D. S.; BUDIYATI, C. S. Solubility of Delphinidin in Water and Various Organic Solvents between (298.15 and 343.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2603–2606, 2010.

- LANCIOTTI, R.; GIANOTTI, A.; PATRIGNANI, F.; BELLETTI, N.; GUERZONI, M.E.; GARDINI, F. Use of natural aroma compounds to improve shelflife and safety of minimally processed fruits. *Trends Food Sci. Technol.* 15, 201–208, 2004.
- LINKE, W. F.; SEIDELL, A. Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds; American Chemical Society Washington, DC, 1965.
- MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; SHINKAWA, T.; FUKUI, K. Solubility of Two Salts Containing Sulfate and Chloride Ions in Water for Ternary Systems at 313 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, v. 47, p. 1472-1475.
- MALAGONI, R. A. Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água. 102p. Dissertação de Mestrado, FEQUI-UFU, Uberlândia, 2006.
- MARCHE, C.; FERRONATO, C.; JOSE, J. Solubilities of alkylcyclohexanes in water from 30°C to 180°C. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 937-940, 2004.
- MARRIOTT, N. G. Principles of Food Sanitation. 4th ed. Aspen Publishers, Maryland, 1999.
- MARTIN, A.; BUSTAMANTE, P.; CHUN, A.H.C. Physical Pharmacy. Lea and Febiger, Philadelphia, 1993.
- MAURER, G.; KAMPS, A. P. S.; SING, R.; RUMPF, B. Influence of NH₄Cl, NH₄NO₃, and NaNO₃ on the Simultaneous Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Water. *J. Chem. Eng. Data*, 45, 796-809, 2000.
- MOTHERSHAW, A. S., AL-RUZEIKI, M. Anti-microbial activity of natural inhibitors against *Salmonella typhimurium*. *Agric. Sci.* 6(1–2): 47–51, 2001.
- NEWTON, D.W.; MURRAY, W.J.; LOVELL, M.W. pKa determination of benzhydrylpiperazine antihistamines in aqueous and aqueous methanol solutions. *J. Pharm. Sci.* 71, 1363–1366, 1982.
- OLIVEIRA, A. C.; COELHO, M. G.; PIRES, R. F.; FRANCO JÚNIOR, M. R. Solubility of Benzoic Acid in Mixed Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 298-300, 2006.

OLIVEIRA, M. L. N. Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-líquido. 69p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

OLIVEIRA, M. L. N. Estudo experimental da solubilidade de alguns ácidos em misturas hidro-alcoólicas. 322 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

OMS-OLIU, G.; ROJASGRAÜ M. A.; GONZÁLEZ, L. A.; VARELA, P.; SOLIVA-FORTUNY, R.; HERNANDO, M. I.; MUNUERA I. P.; FISZMAN, S.; MARTÍN-BELLOSO, O. Postharvest Biology and Technology, 2010.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Representation of Salt Solubility in Mixed Solvents: A Comparison of Thermodynamic Models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, p. 209-216, 1996.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and Na₂SO₄ in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 29-32, 2005.

PINO-GARCIA, O.; RASMUSON, A. C. Solubility of lobenzarit disodium salt in ethanol-water mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, p. 681-682, 1998.

PIRES, R. F. Determinação experimental da solubilidade de eletrólitos em solventes Puros e em misturas de solventes. 78p. Dissertação de Mestrado, FEQUI-UFU, Uberlândia, 2007.

K.S. PITZER, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd edn., CRC Press, Boston, 1991.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3^a edition. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 1999.

QING, L.D.; CHU, L.J.; ZHUANG, L.D.; AN, W.F. Solubilities of terephthalaldehydic, p-toluic, benzoic, terephthalic and isophthalic acids in N,N-dimethylformamide from 294.75 to 370.45 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 200, p. 69-74, 2002.

QU, Y.; CHEN, N.; WANG, S. Solubility of Florfenicol in Different Solvents at Temperatures from 278 to 318K. *J. Chem. Eng. Data*, 56 (3), 638–641, 2011.

- QU, Y.; CHEN, N.; WANG, S.; YAO, C. H.; HUI, L. Solubility of N-(Phosphonomethyl)iminodiacetic Acid in Different Binary Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2613–2615, 2010.
- RAEMY, A., LAMBELET, P. Thermal behaviour of foods. *Thermochim. Acta*. 93: 417, 1991.
- RAHMAN, M. S. 1999. Purpose of food preservation and processing. In: *Handbook of Food Preservation*. Rahman, M. S., Ed. Marcel Dekker, New York. pp. 1–9.
- RAHMAN, M. S. 2006. *Handbook of food preservation*. Rahman, M. S., Taylor & Francis, Inc., Segunda edição.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of GASES & LIQUIDS*. 4^a edition. McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS, 1988.
- ROLLER, S. 1995. The quest for natural anti-microbials as novel means of food preservation: status report on a European research project. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 36(3/4): 333–345.
- SALIMI-MOOSAVI, H.; CASSIDY, R.M. Control of separation selectivity and electroosmotic flow in nonaqueous capillary electrophoretic separations of alkali and alkaline earth metal ions. *J. Chromatogr. A* 749, 279–286, 1996.
- SANYUDE, S.; LOCOCK, R.A.; PAGLIARO, L.A. Stability of aspartame in water:organic solvent mixtures with different dielectric constants. *J. Pharm. Sci.* 80, 674–676, 1991.
- SCHWER, C.; KENNEDY, E. Electrophoresis in fused silica capillaries: the influence of organic solvents on the electroosmotic velocity and the zeta potential. *Anal. Chem.* 63, 1801–1807, 1991.
- SILLIKER, J. H.; ELLIOTT, R. P.; BAIRD-PARKER, A. C.; BRYAN, F. L.; CHRISTIAN, J. H. B.; CLARK, D. S.; OLSON, J. C.; ROBERTS, T. A., Eds. 1980. *Microbial Ecology of Foods. Volume 1: Factors Affecting Life and Death of Microorganisms*. Academic Press, New York.

- SINGH, S.; GUPTA, R.L. Dielectric constant effects on degradation of azathioprine in solution. *Int. J. Pharm.* 46, 267–270, 1988.
- SMID, E. J.; GORRIS, G. M. 1999. Natural anti-microbials for food preservation. In: *Handbook of Food Preservation*. Rahman, M. S., Ed. Marcel Dekker, New York. pp. 285–308.
- SOLOMONS, T. W. G. *Organic Chemistry*. 3^a edition. John Wiley & Sons, 1996.
- SONG, C. Y.; WANG, H.; DING, H.; ZHAO, J. H.; WANG, J. S.; WANG, L. C. Solubilities of Isonicotinic Acid in Sulfuric Acid + Water and 4-Methylpyridine + Sulfuric Acid + Water from (293.55 to 361.45) K. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2495–2497, 2010.
- SONG, C. Y.; WANG, H.; DING, H.; ZHAO, J. H.; WANG, J. S.; WANG, L. C. Solubilities of Isonicotinic Acid in (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, and 1,2-Propanediol, Respectively) from 289.65 to 358.75K. *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1120–1122, 2009.
- STENGER, V. A.; VAN EFFEN, R. M.; WALKER, L. C. Solubility of calcium bromate in water. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 618-619, 2002.
- STEPHEN, H.; STEPHEN, T. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*; Pergamon Press: New York, 1964.
- TRYPUC, M.; BIALOWICZ, K. Solubility of NH₄VO₃ in water + ammonia. *J. Chem. Eng. Data*, v. 42, p. 318-320, 1997.
- TSAVAS, P.; POLYDOROU, S.; VOUTSAS, E. C.; MAGOULAS, K. G.; NARAGHI, K.; HALLING, P. J. Sucrose solubility in mixtures of water, alcohol, ester, and acid. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 513-517, 2002.
- WAGNER, KATRIN; FRIESE, T.; SCHULZ, S.; ULBIG, P. Solubilities of Sodium Chloride in Organic and Aqueous-Organic Solvent Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, p. 871-875, 1998.
- WANG, J.; LIU, J.; WANG, S.; PEI, J. Solubility of D-Aspartic Acid and L-Aspartic Acid in Aqueous Salt Solutions from 293 to 343K. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1735–1738, 2010a.

WANG, S.; SONG, Z.; WANG, J.; DONG, Y.; WU, M. Solubilities of Ibuprofen in Different Pure Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 5283–5285, 2010b.

WANG, L. H.; CHENG, Y. Y. Solubility of puerarin in water, ethanol, and acetone from 288.2 to 328.2K. *J. Chem. Eng. Data*, v.50, p. 1375-1376, 2005.

WANG, Q.; XU, H.; LI, X. Comment on “Solubilities of terephthalaldehydic, potoluic, benzoic, terephthalic and isophthalic acids in N,N-dimethylformamide from 294.75 to 370.45 K” by Li *et al.* *Fluid Phase Equilibria*, v. 233, p. 228-229, 2005.

WANG, L. C.; WANG, F. A. Solubility of niacin in 3-picoline + water from 287.65 to 359.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 155-156, 2004.

WIKIPEDIA. 2007. A enciclopédia livre. Disponível em:
<<http://pt.wikipedia.org/wiki/Solubilidade>>. Acesso em jan 2007.

YANG H.; RASMUSON, A. C. Solubility of Butyl Paraben in Methanol, Ethanol, Propanol, Ethyl Acetate, Acetone, and Acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 5091–5093, 2010.

YAWS, C. L.; LIN, X.; BU, L. The water solubility of naphtenes. *Chem. Eng.*, p. 122-123, 1993 (citado por MARCHE *et al.*, 2004).

YING, H.; LI, X.; DU, Z.; HUANG, X.; YUAN, W. Solubility of Sucralose in Different Solvents from 283.15 to 333.15K. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2600–2602, 2010.

APÊNDICE A

Para a construção das curvas de calibração para a determinação das vitaminas C e tiamina nos solventes ou misturas de solventes empregados neste estudo foram cuidadosamente preparadas soluções padrões da vitamina de interesse no solvente em questão:

CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O ÁCIDO ASCÓRBICO.

Solvente: Água

Tabela 44. Concentrações de ácido ascórbico nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.

$C_{vit\ C}$ (g/L)	Absorbância
0,001	0,085
0,002	0,165
0,003	0,238
0,005	0,388
0,007	0,499
0,009	0,554
0,011	0,667
0,013	0,788
0,015	0,855
0,017	0,987
0,019	1,02
0,02	1,066

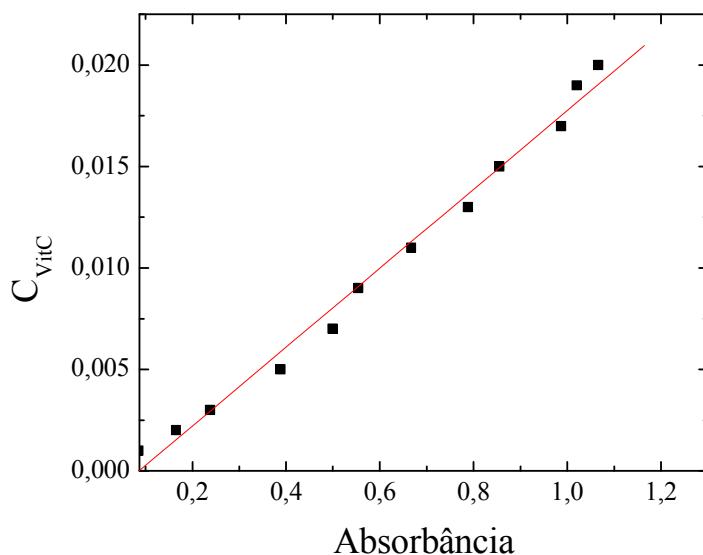


Figura 62. Curva de calibração para o sistema ácido ascórbico(1) + água(2) + ácido bórico(3).

$$C_{\text{vitC}} = -0,00169 + 0,01945 * \text{Absorbância}$$

$$R^2 = 0,989$$

Solvente: Água+etanol

Tabela 45. Concentrações de ácido ascórbico nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.

C _{vitC} (g/L)	Absorbância
0,03	1,157
0,02	0,883
0,01	0,555
0,009	0,524
0,008	0,504
0,007	0,463
0,006	0,431
0,005	0,367
0,004	0,326
0,003	0,269
0,002	0,209
1E-3	0,134

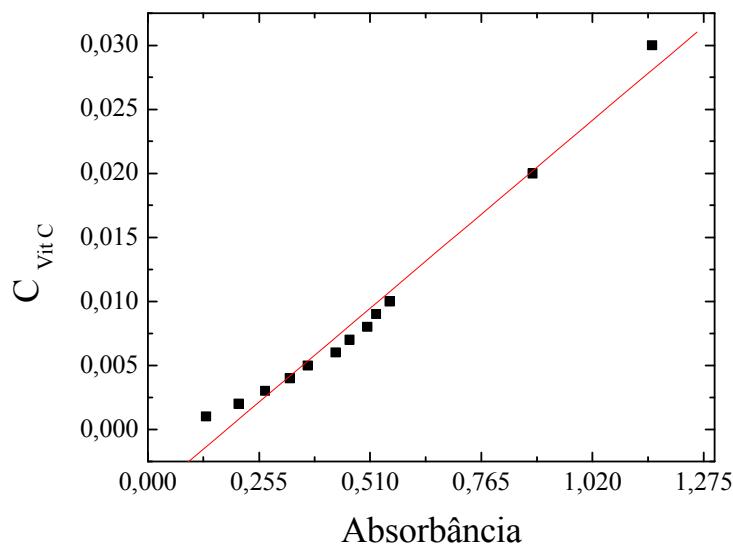


Figura 63. Curva de calibração para o sistema ácido ascórbico(1) + água(2) + ácido bórico(3)+ etanol (4).

$$C_{\text{vit C}} = -0,00521 + 0,02877 * \text{Absorbância}$$

$$R^2 = 0,978$$

Solvente: etanol

Tabela 46. Concentrações de ácido ascórbico nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.

C _{Vit C} (g/L)	Absorbância
0,533	0,01
0,44	0,009
0,293	0,005
0,031	0,001
0,402	0,007
0,154	0,003

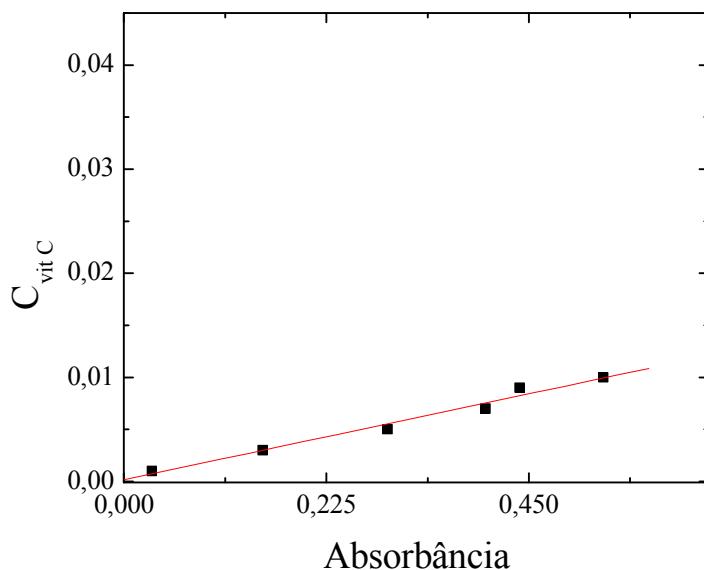


Figura 64. Curva de calibração para o sistema ácido ascórbico(1) + etanol(2) + ácido bórico(3).

$$C_{\text{vit C}} = 0,000175 + 0,01832 * \text{Absorbância}$$

$$R^2 = 0,979$$

CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA A VITAMINA B1 OU TIAMINA.

Solvente: água

Tabela 47. Concentrações de vitamina B1 nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.

C _{vit B1} (g/L)	Absorbância
0,55	1,066
0,5	0,964
0,45	0,892
0,4	0,815
0,35	0,707
0,3	0,661
0,25	0,605
0,2	0,497
0,15	0,385
0,1	0,285
0,05	0,168
0,55	1,066

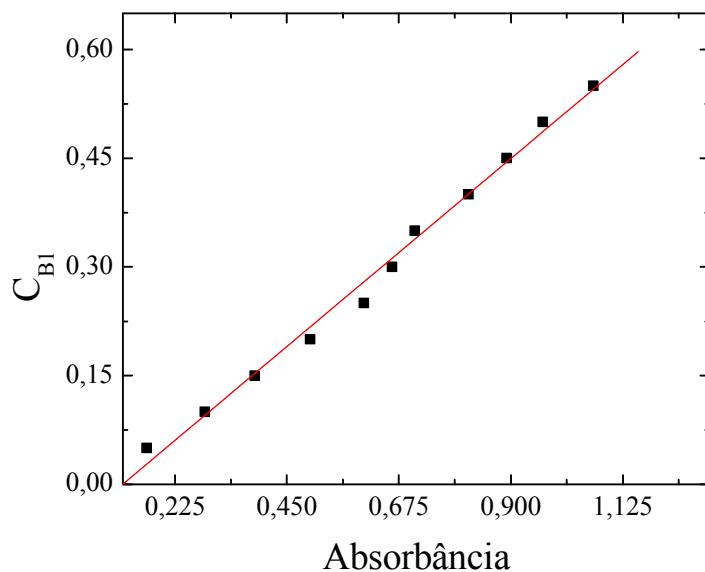


Figura 65. Curva de calibração para o sistema tiamina(1) + água(2) + ácido bórico(3).

$$C_{\text{vitB1}} = -0,06917 + 0,57642 * \text{Absorbância}$$

$$R^2 = 0,992$$

Solvente: água+etanol

Tabela 48. Concentrações de vitamina B1 nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.

C _{vitB1} (g/L)	Absorbância
1,031	0,3
0,893	0,25
0,829	0,2
0,709	0,18
0,695	0,17
0,622	0,15
0,537	0,12
0,483	0,1
0,422	0,08
0,325	0,06
0,231	0,04
0,136	0,02
0,073	0,01

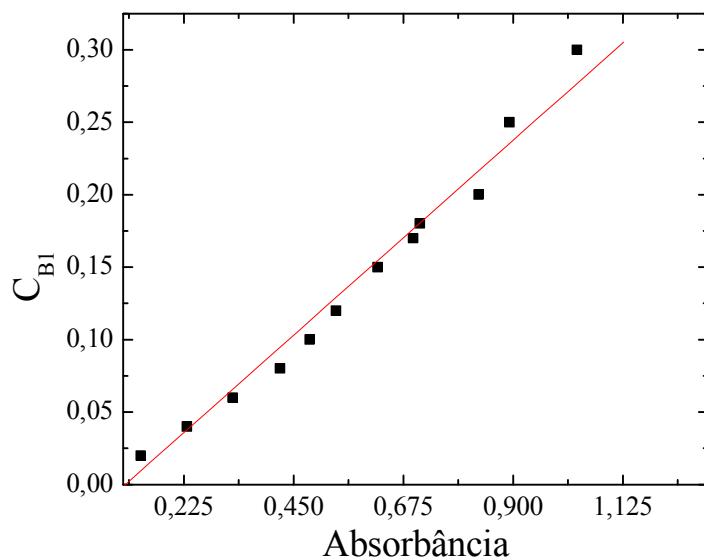


Figura 66. Curva de calibração para o sistema tiamina(1) + água(2) + ácido bórico(3) + etanol(4).

$$C_{vitB1} = -0,03133 + 0,29878 * \text{Absorbância}$$

$$R^2 = 0,978$$

Solvente: etanol

Tabela 49. Concentrações de vitamina B1 nas soluções padrão em função das absorbâncias obtidas no espectrofotômetro para o solvente em questão.

C _{vitB1} (g/L)	Absorbância
0,35	1,021
0,301	0,881
0,21	0,693
0,2485	0,794
0,1505	0,553
0,1015	0,397
0,049	0,233
0,021	0,108

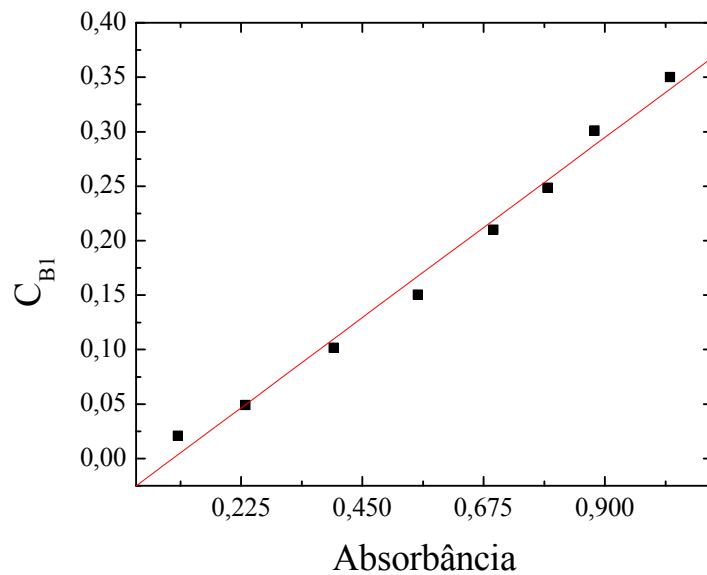


Figura 67. Curva de calibração para o sistema tiamina(1) + etanol(2) + ácido bórico(3).

$$C_{\text{vitB1}} = -0,02033 + 0,33224 * \text{Absorbância}$$
$$R^2 = 0,988$$

APÊNDICE B
GRÁFICOS DE DISPERSÃO DOS RESÍDUOS E GRÁFICOS DE PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA OS AJUSTES

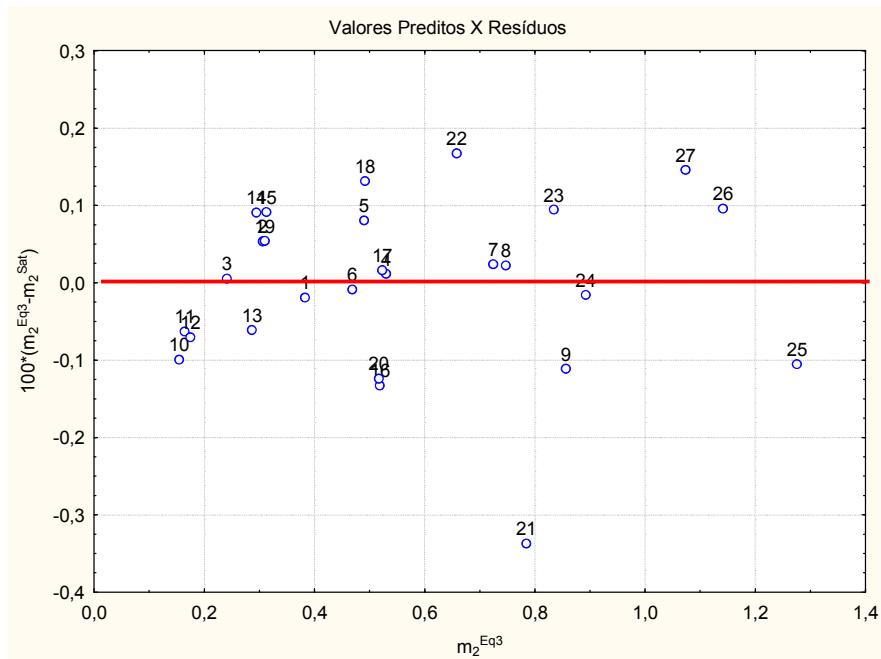


Figura 68. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 3 para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

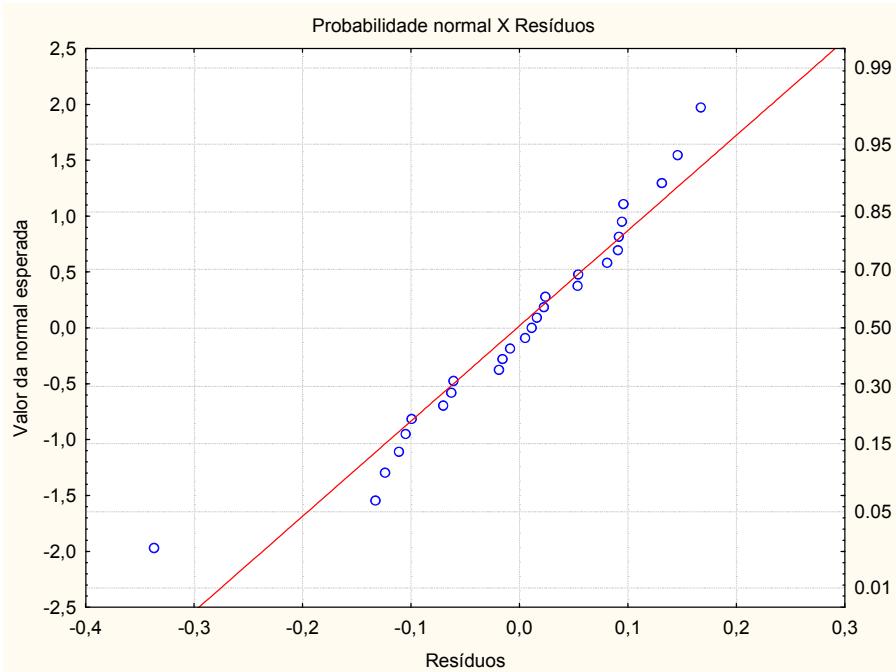


Figura 69. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 3 para o sistema ácido ascórbico(1)+ácido bórico(2)+água(3)+etanol(4).

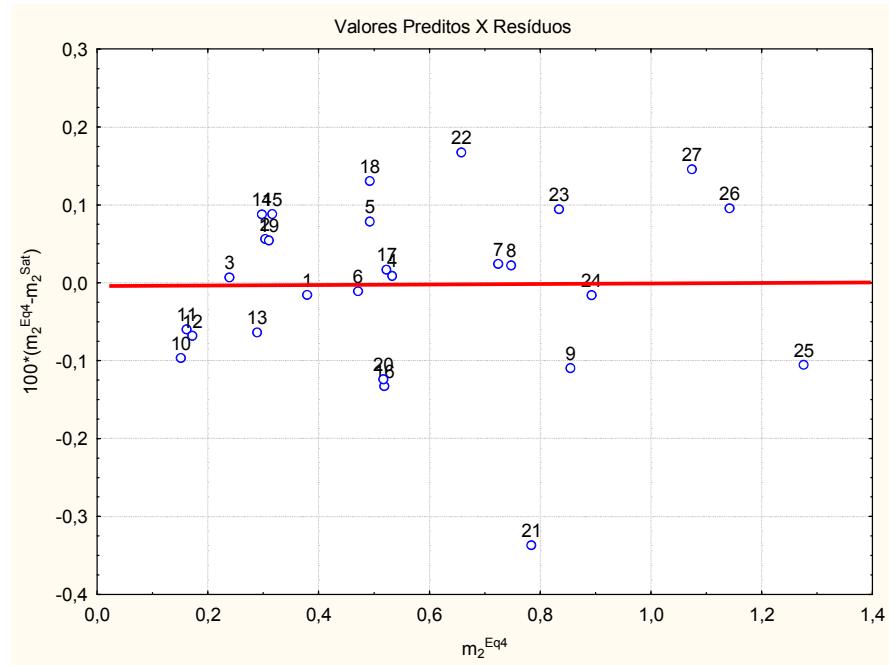


Figura 70. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

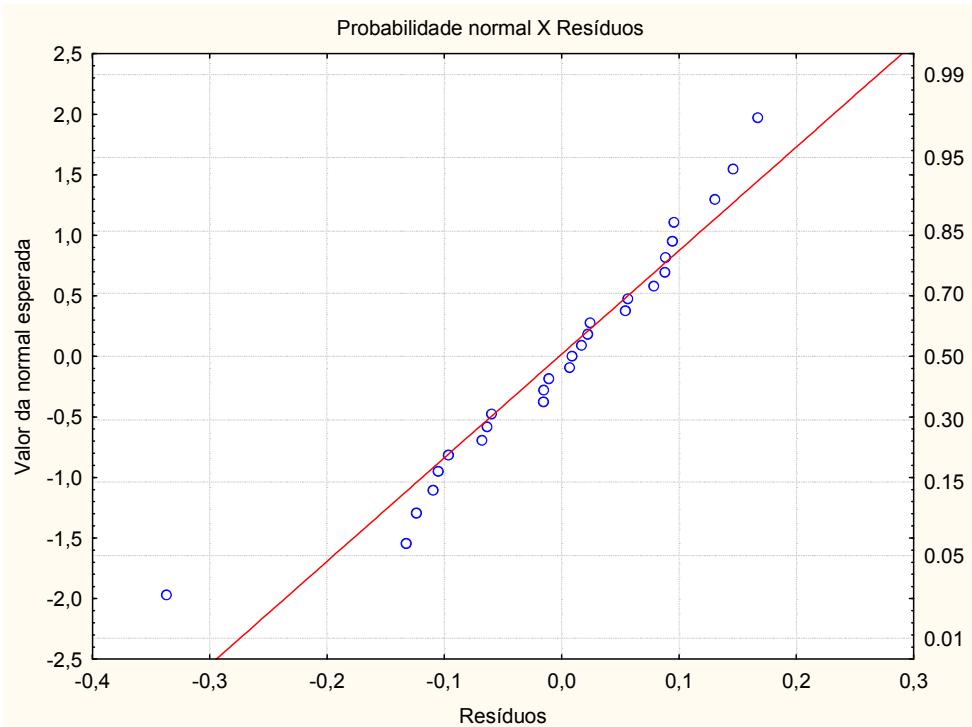


Figura 71. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 4 para o sistema ácido ascórbico(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

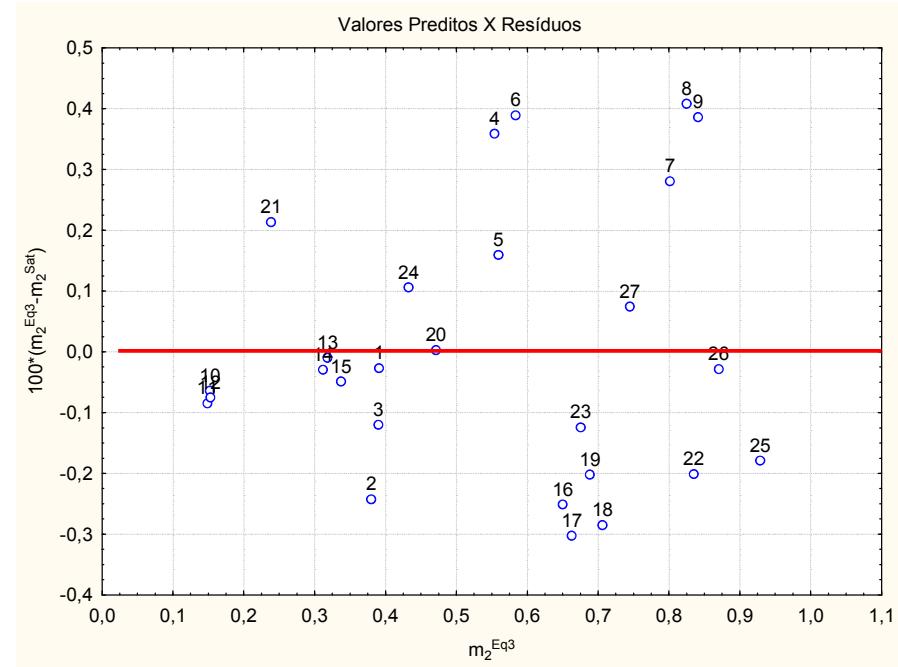


Figura 72. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 3 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

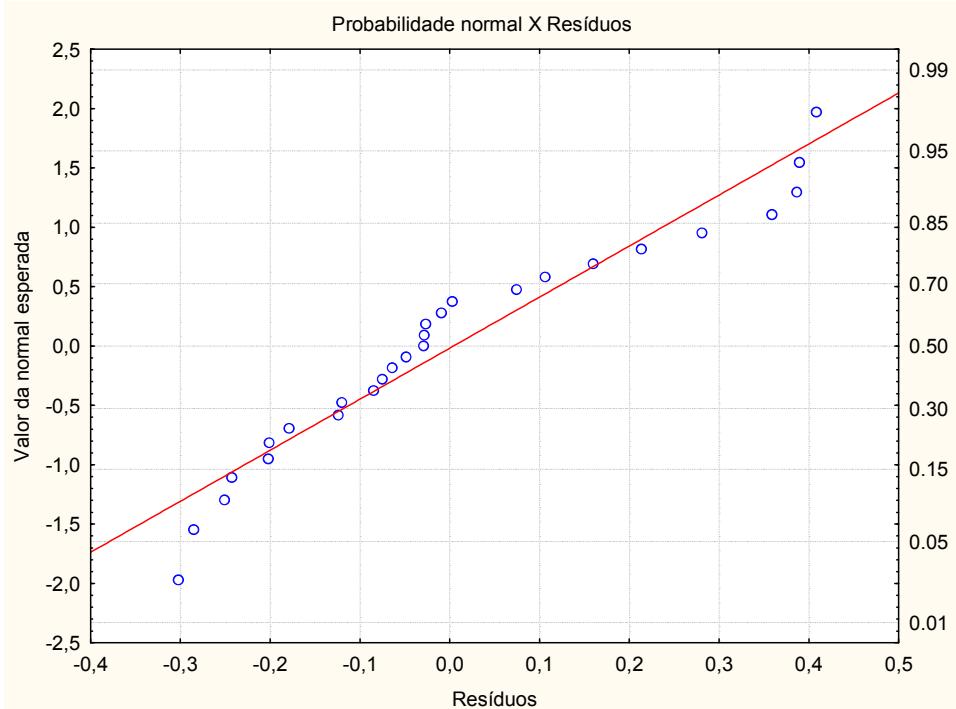


Figura 73. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 3 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

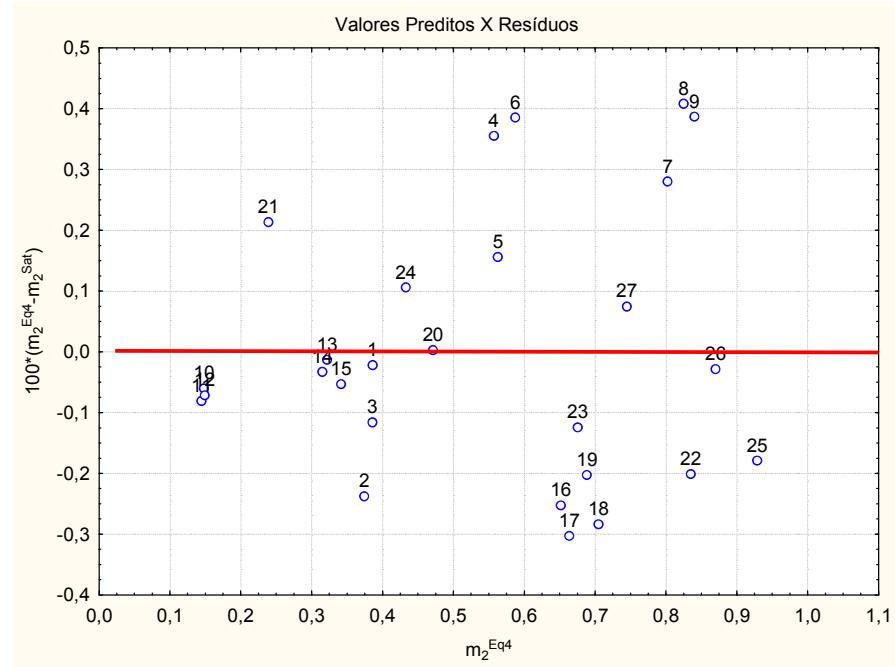


Figura 74. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

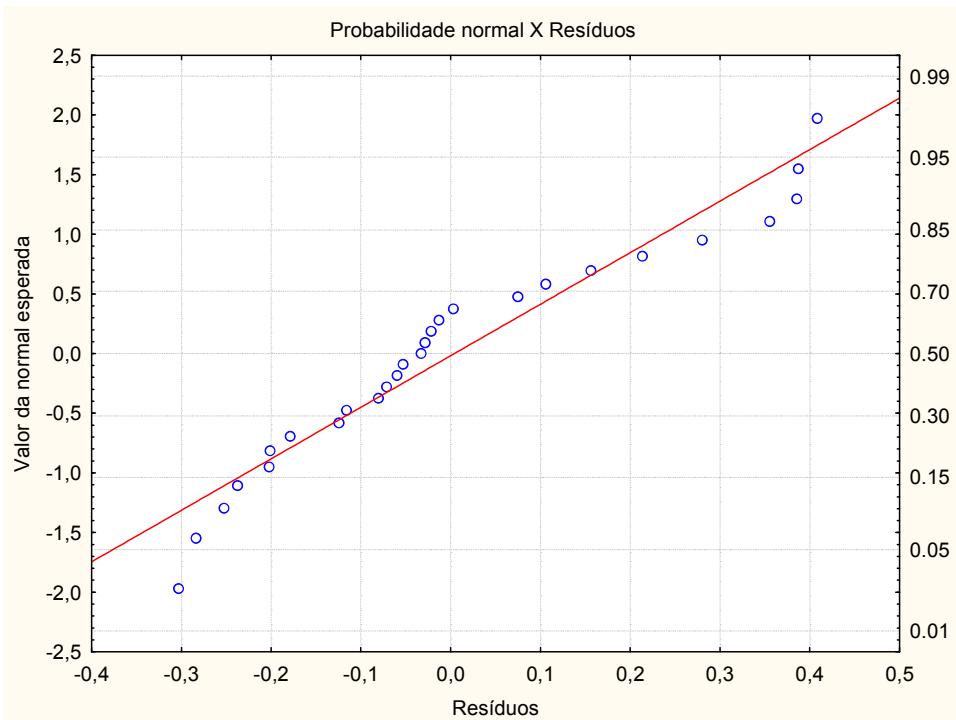


Figura 75. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 4 para o sistema tiamina(1)+ ácido bórico(2)+ água(3)+etanol(4).

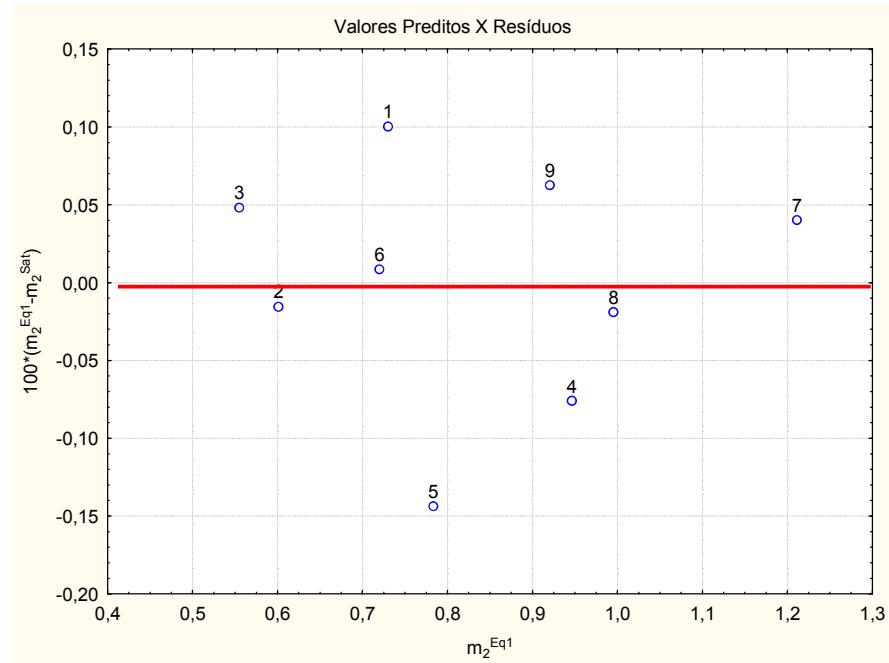


Figura 76. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

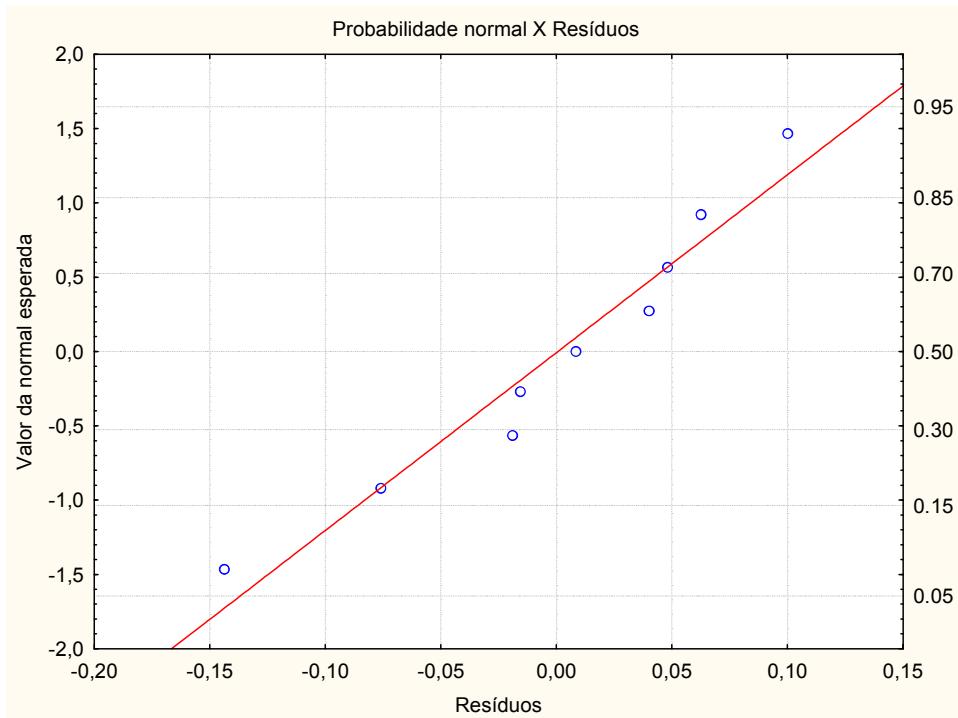


Figura 77. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

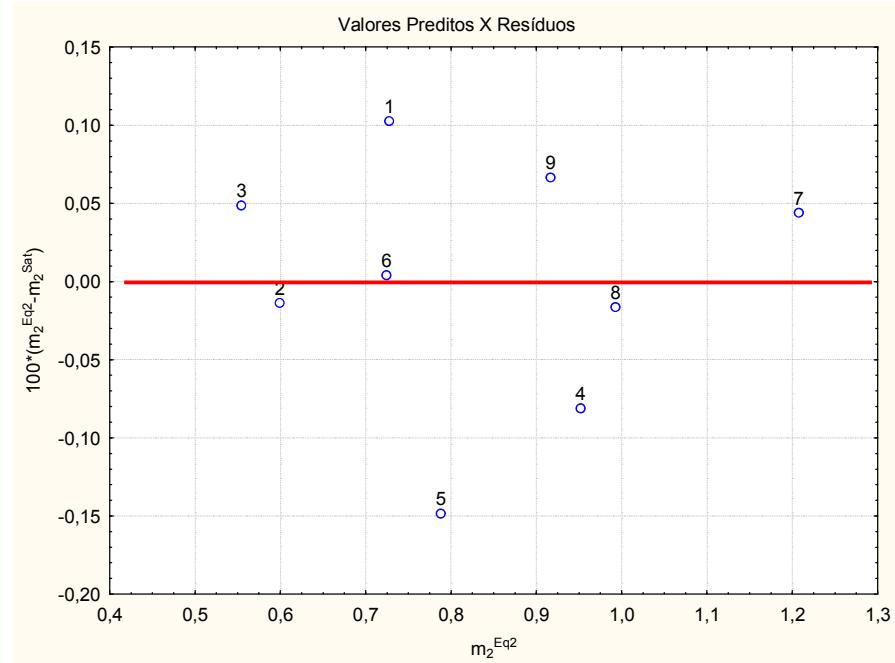


Figura 78. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

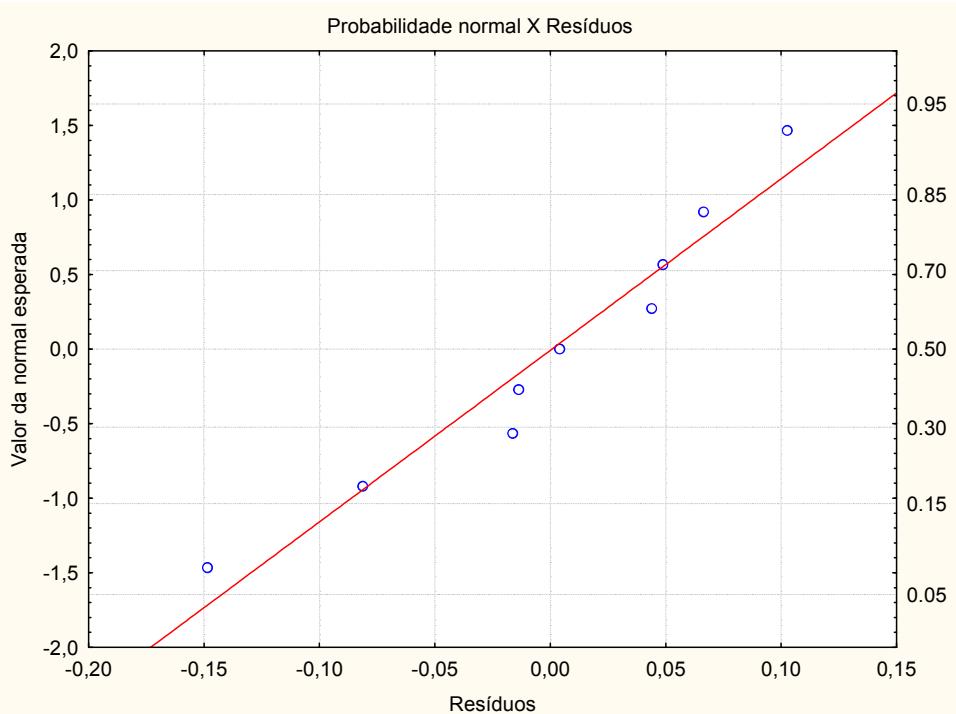


Figura 79. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

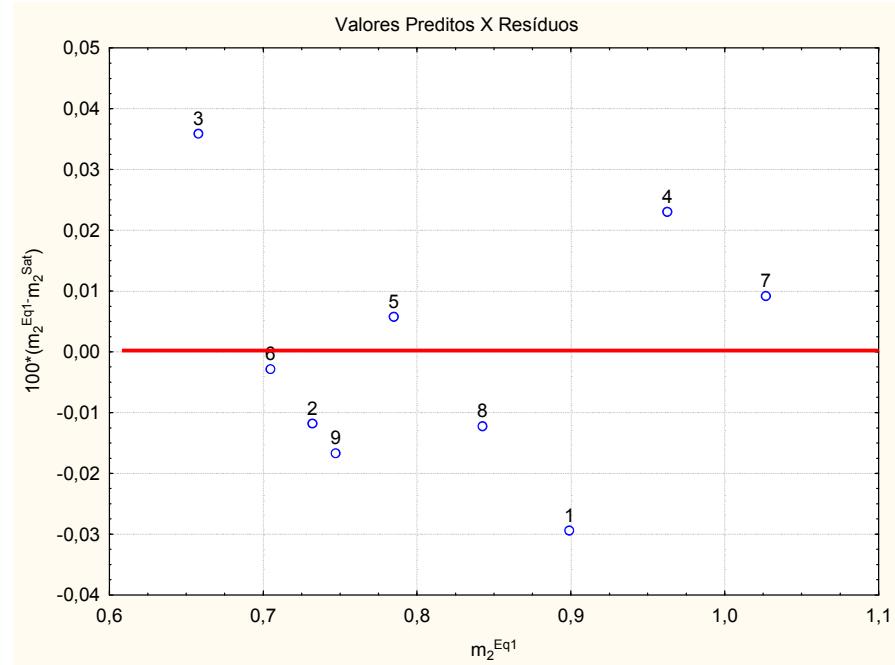


Figura 80. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).

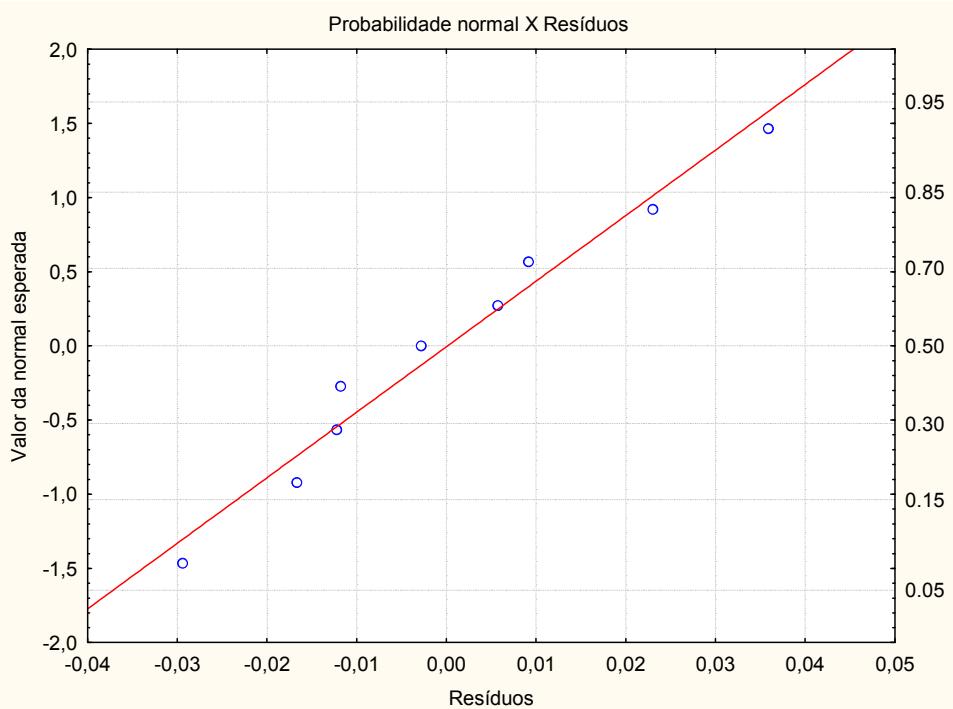


Figura 81. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).

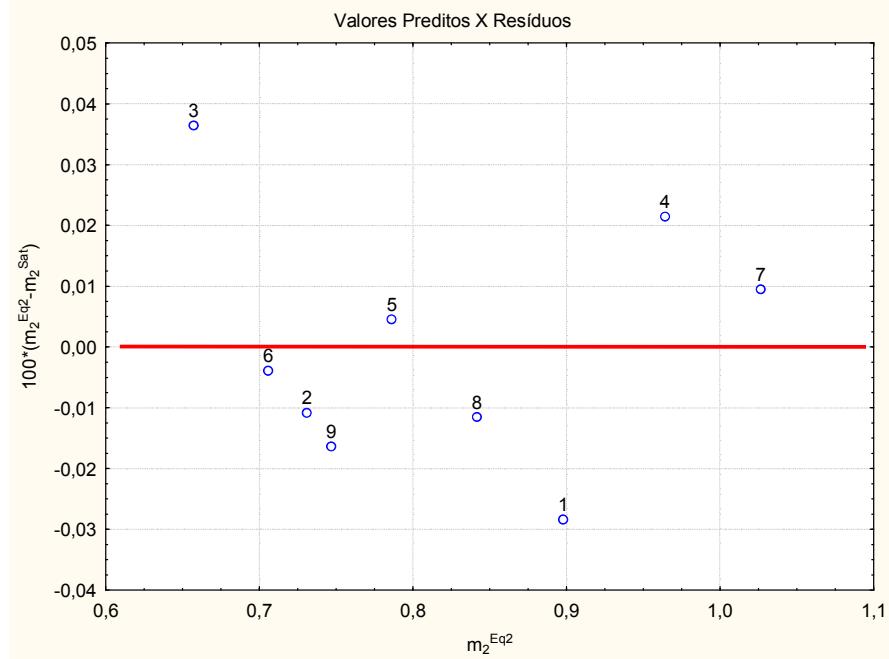


Figura 82. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).

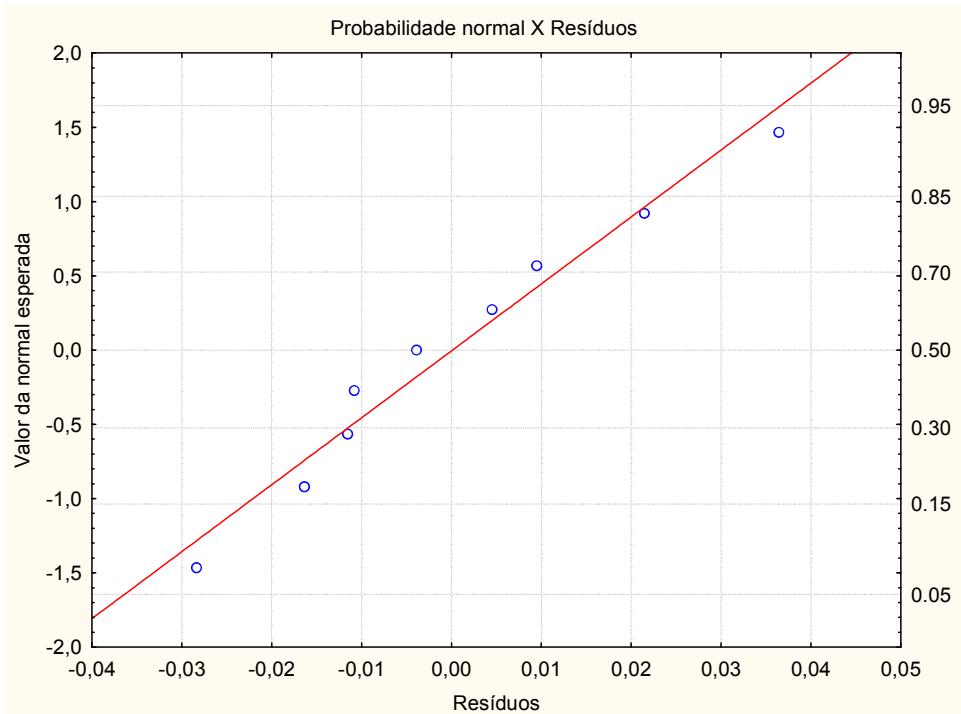


Figura 83. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido bórico(2)+água(3).

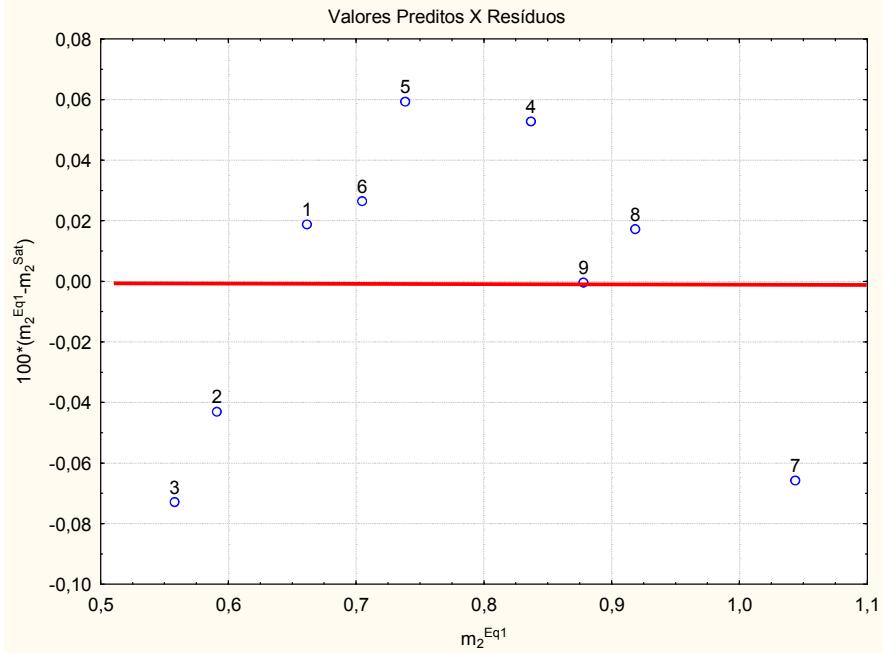


Figura 84. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

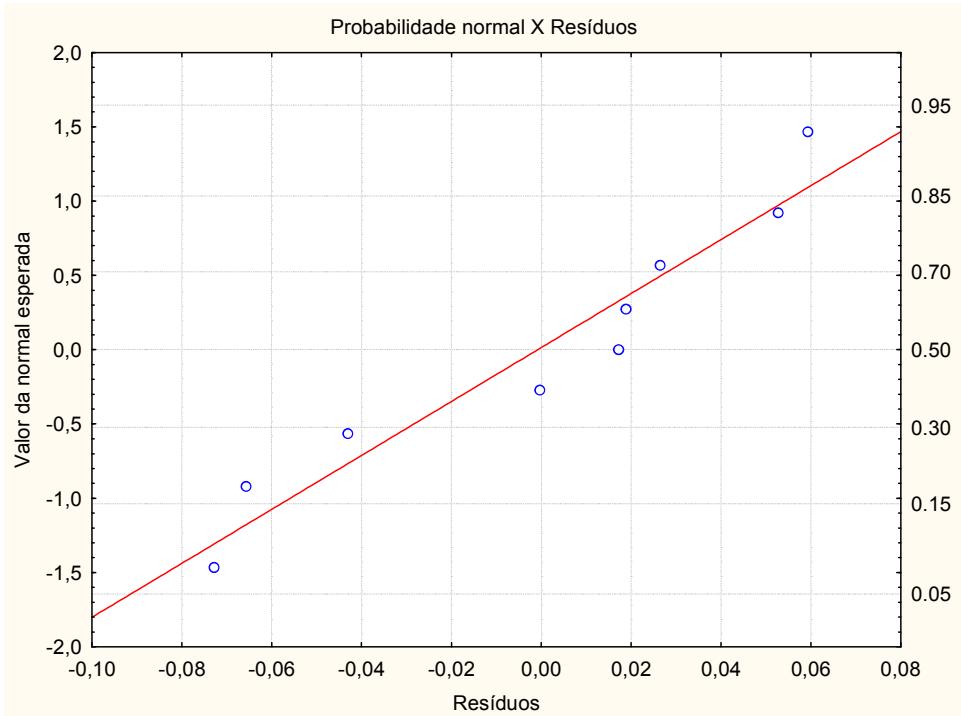


Figura 85. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

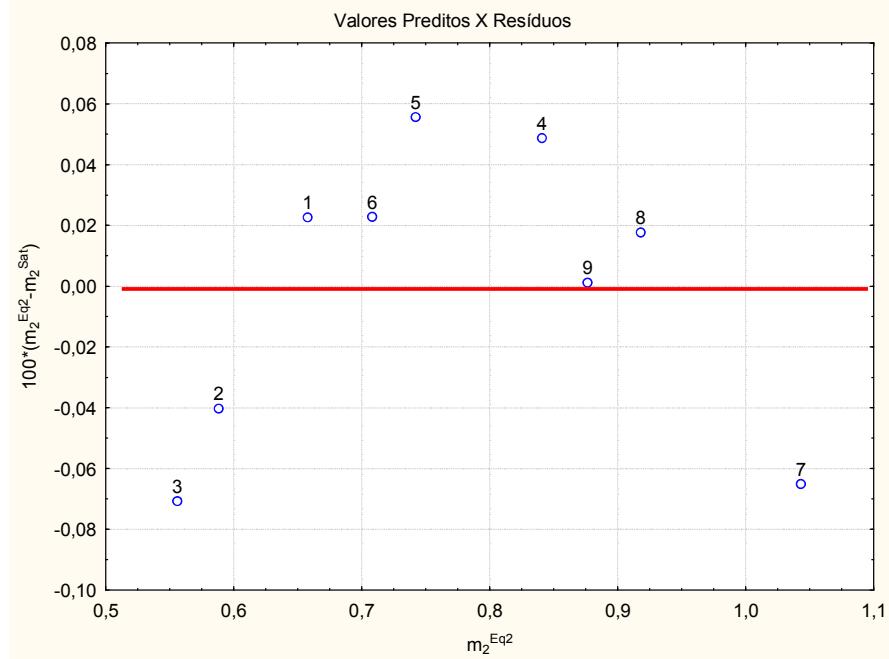


Figura 86. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

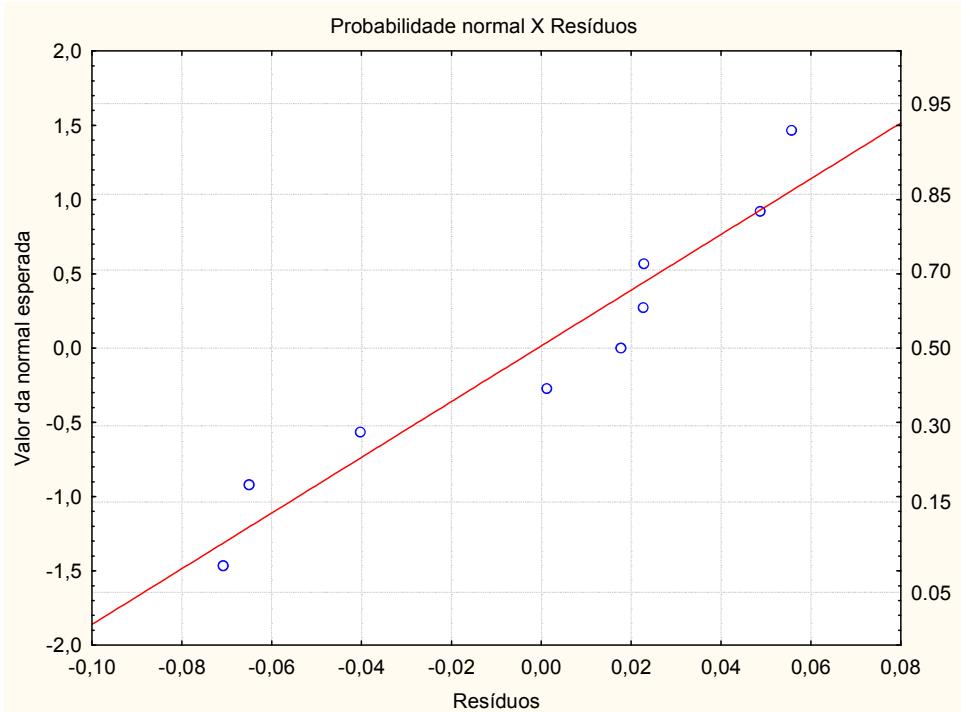


Figura 87. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido bórico(2)+água(3).

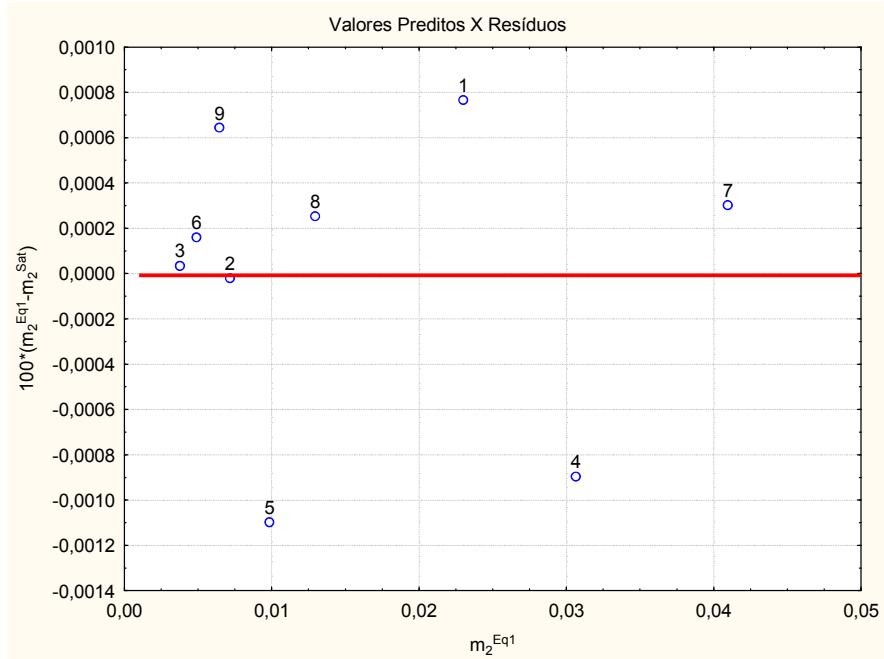


Figura 88. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

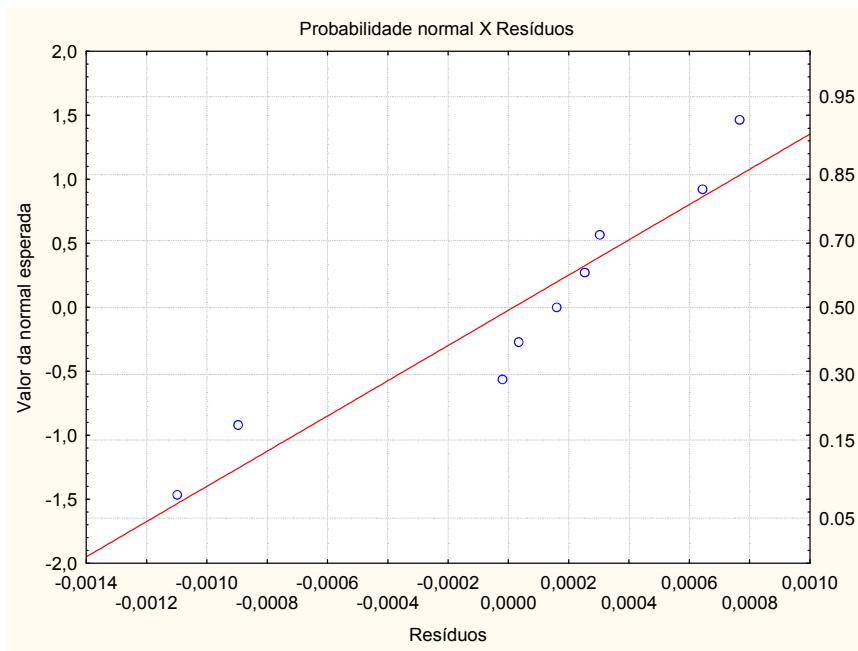


Figura 89. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

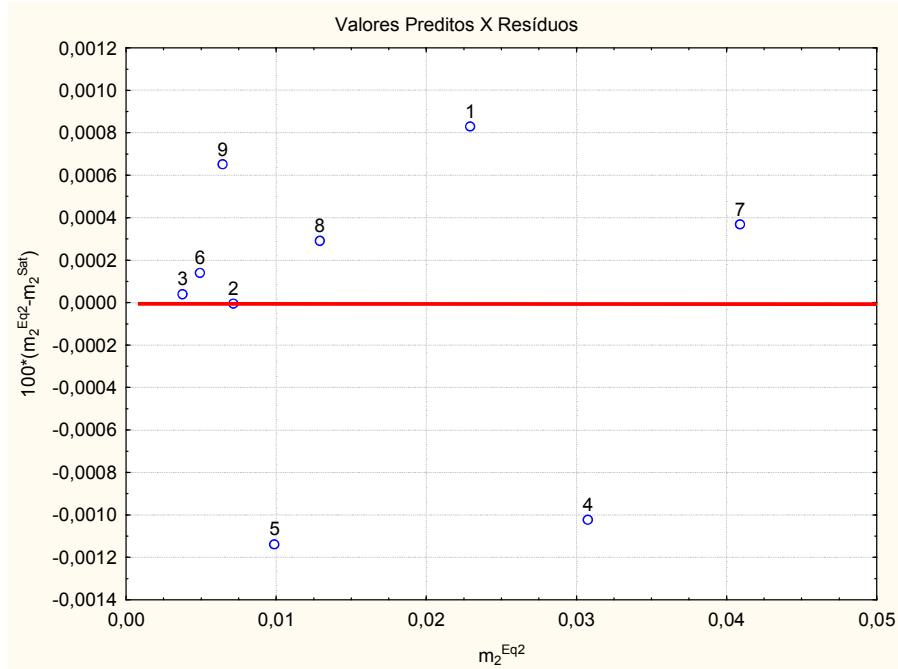


Figura 90. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

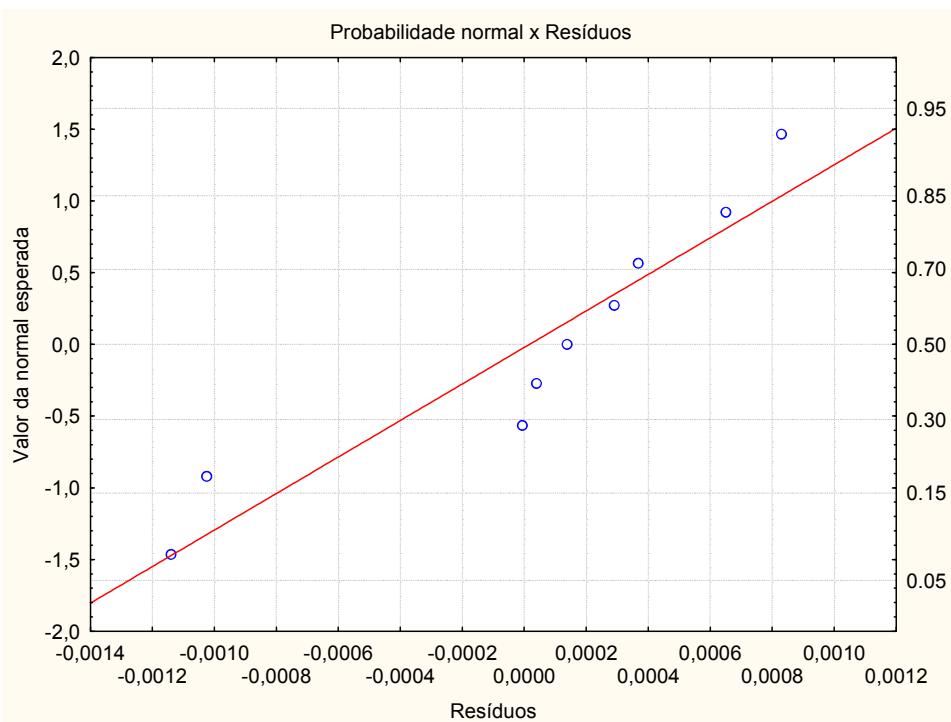


Figura 91. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

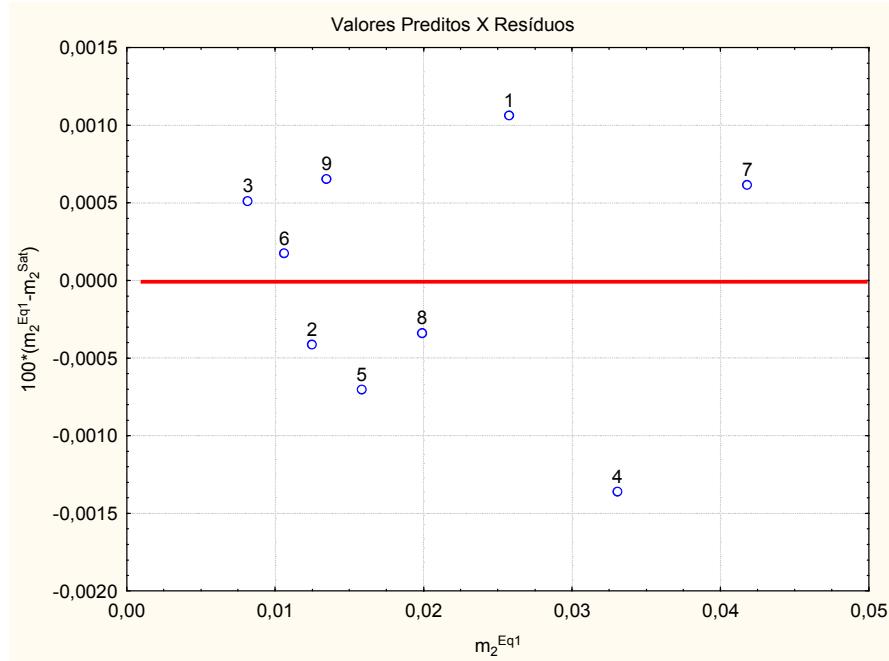


Figura 92. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

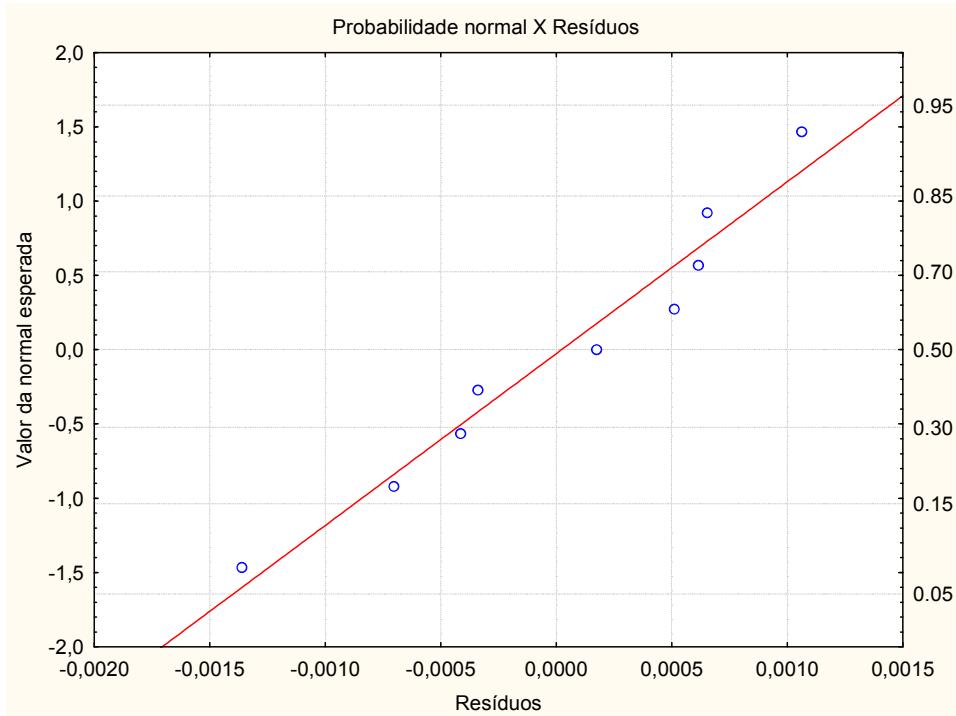


Figura 93. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

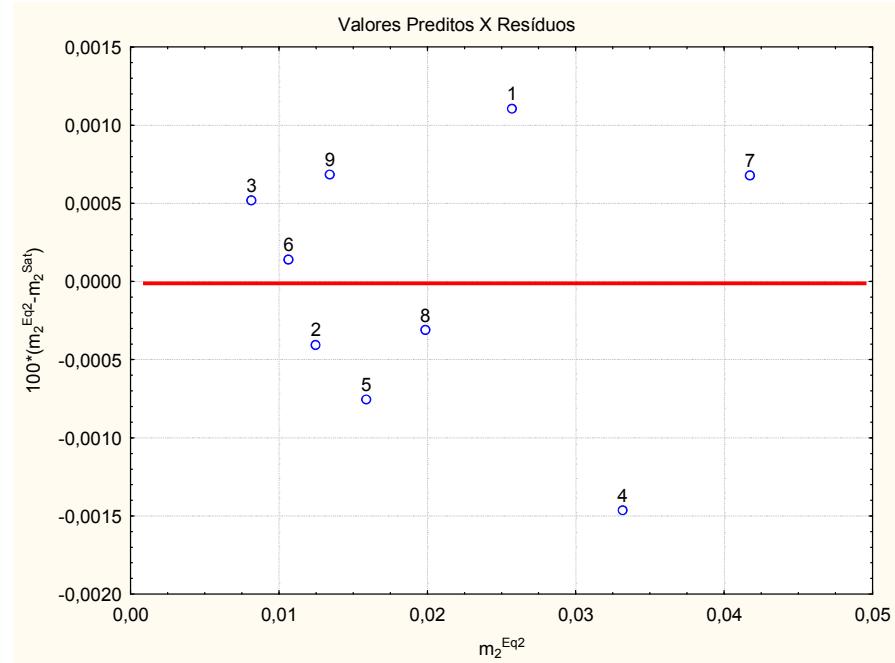


Figura 94. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

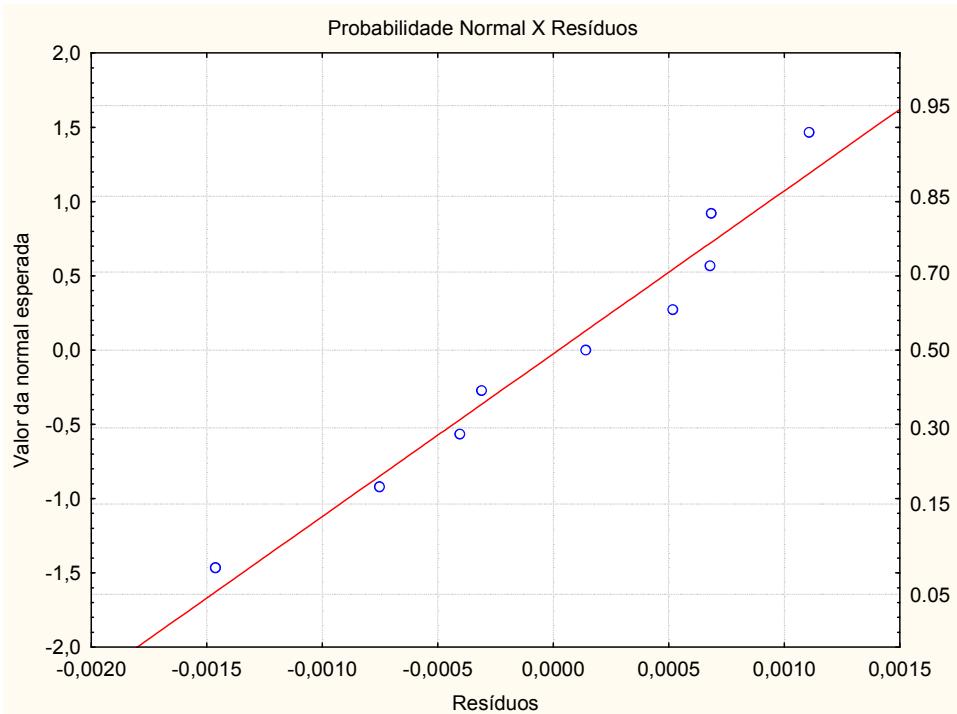


Figura 95. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

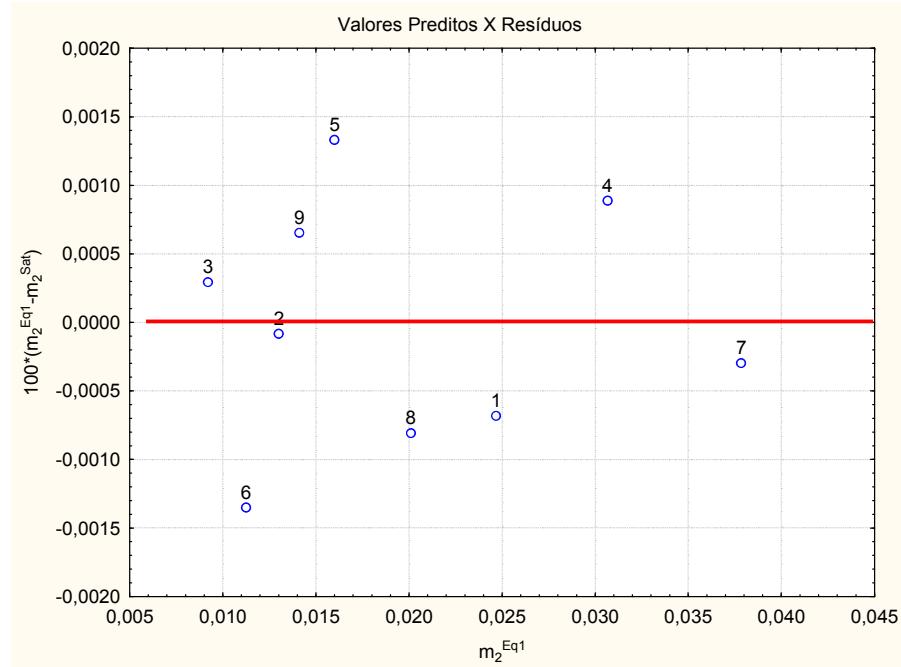


Figura 96. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

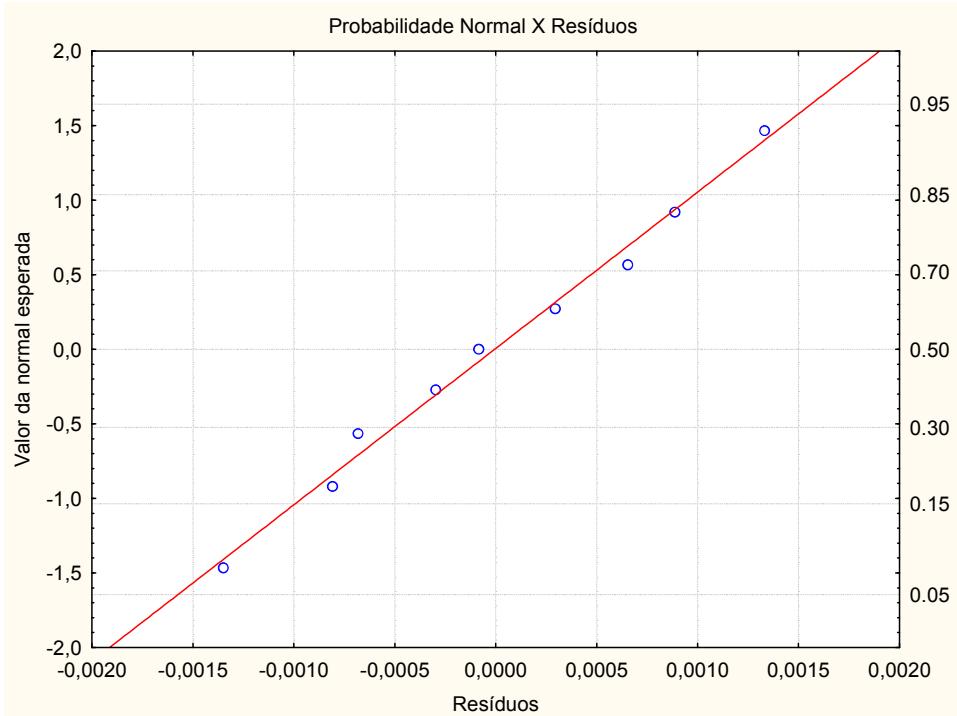


Figura 97. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

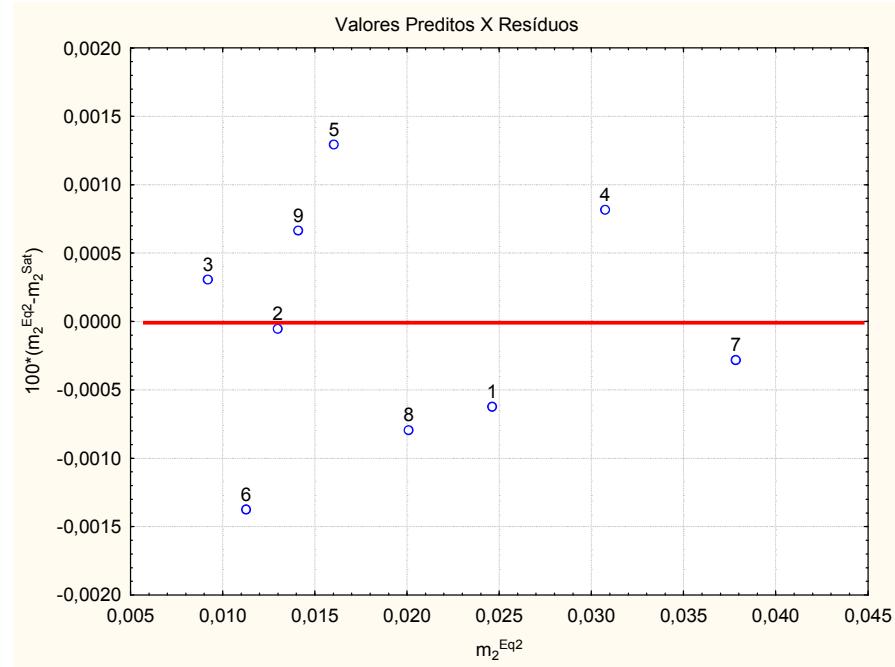


Figura 98. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

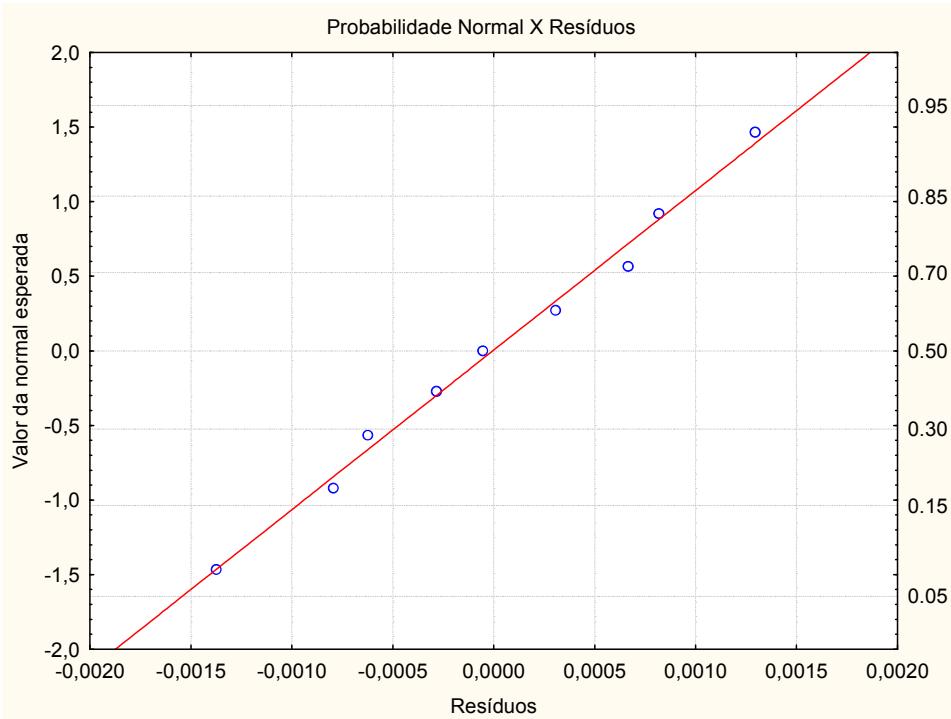


Figura 99. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

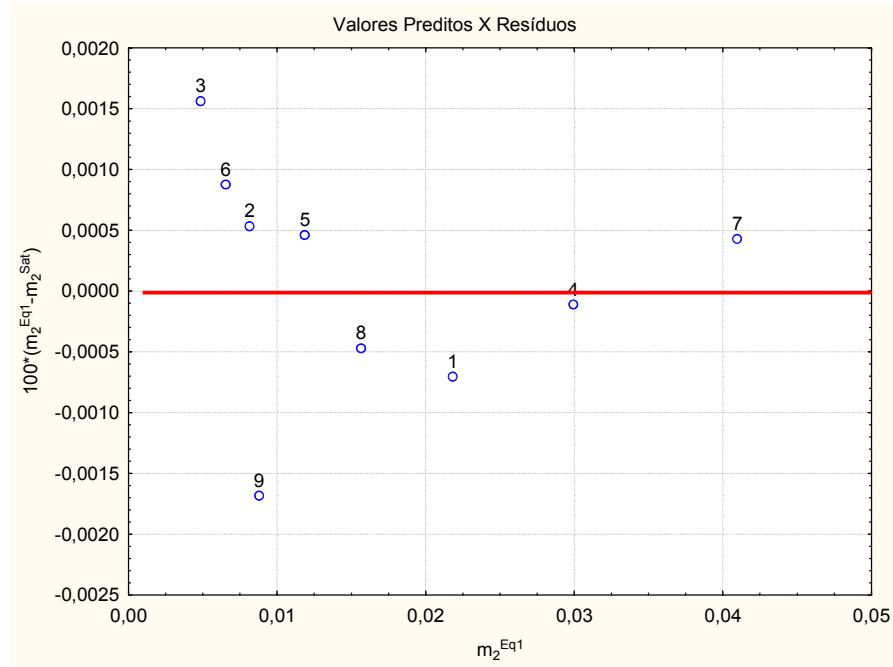


Figura 100. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema $\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

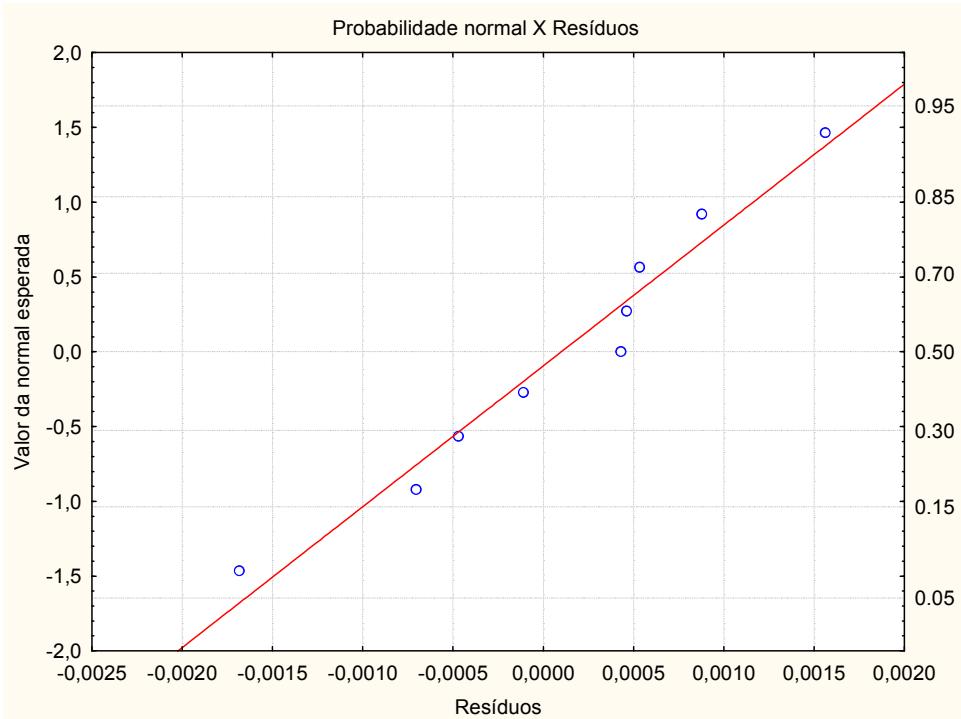


Figura 101. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema $\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

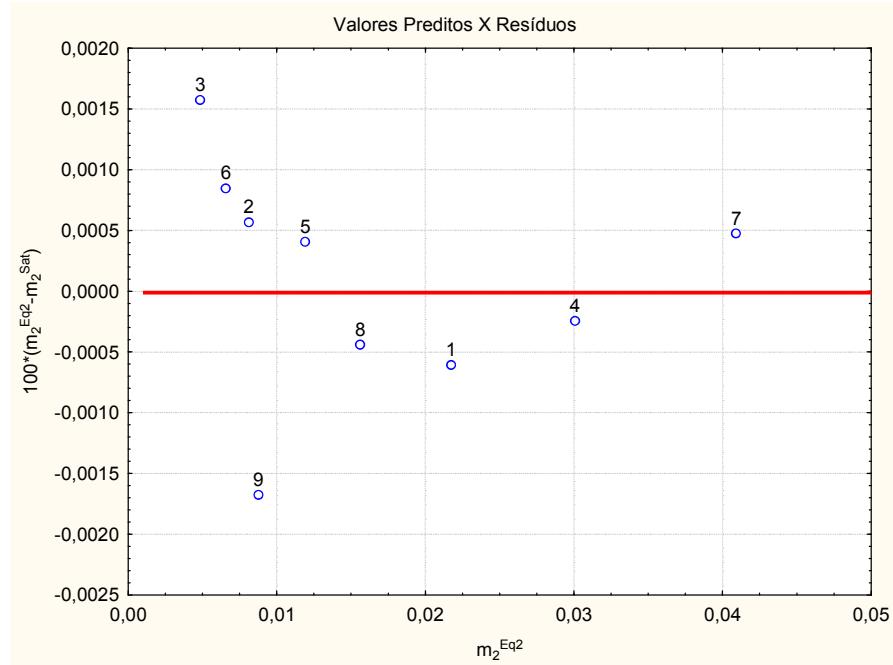


Figura 102. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema $\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

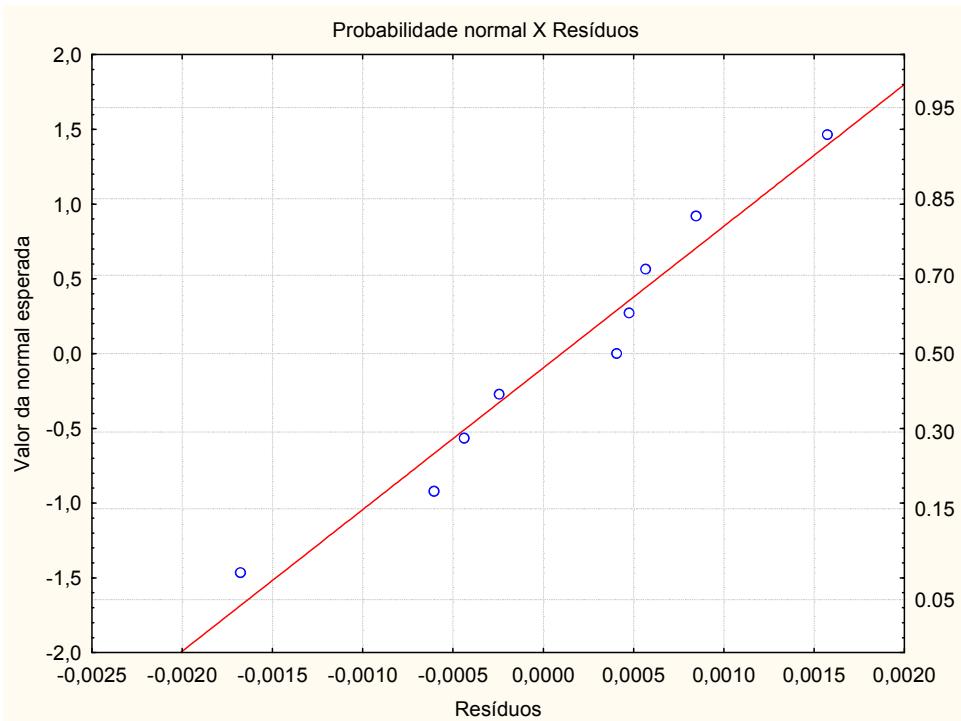


Figura 103. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema $\text{CaCl}_2(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

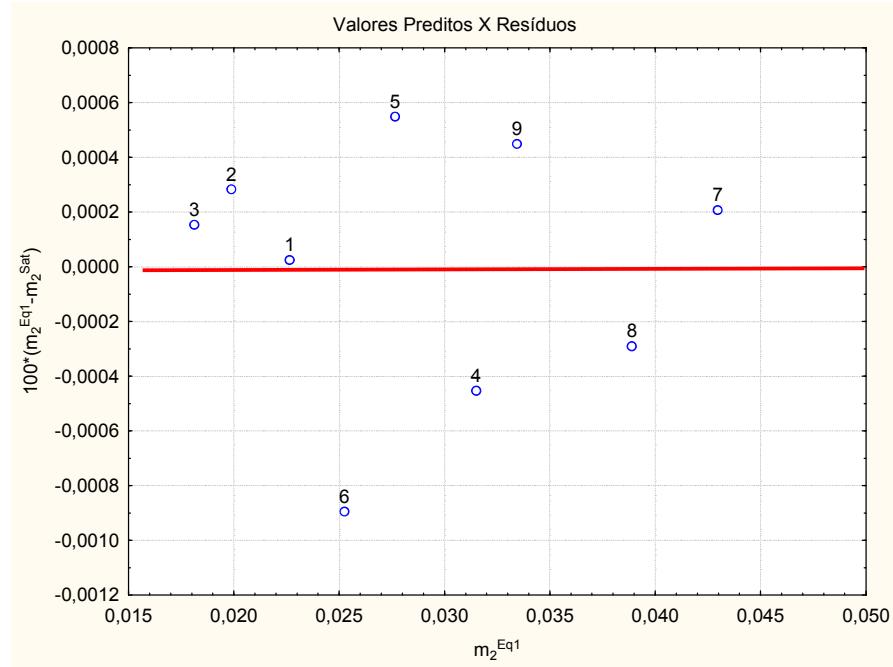


Figura 104. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

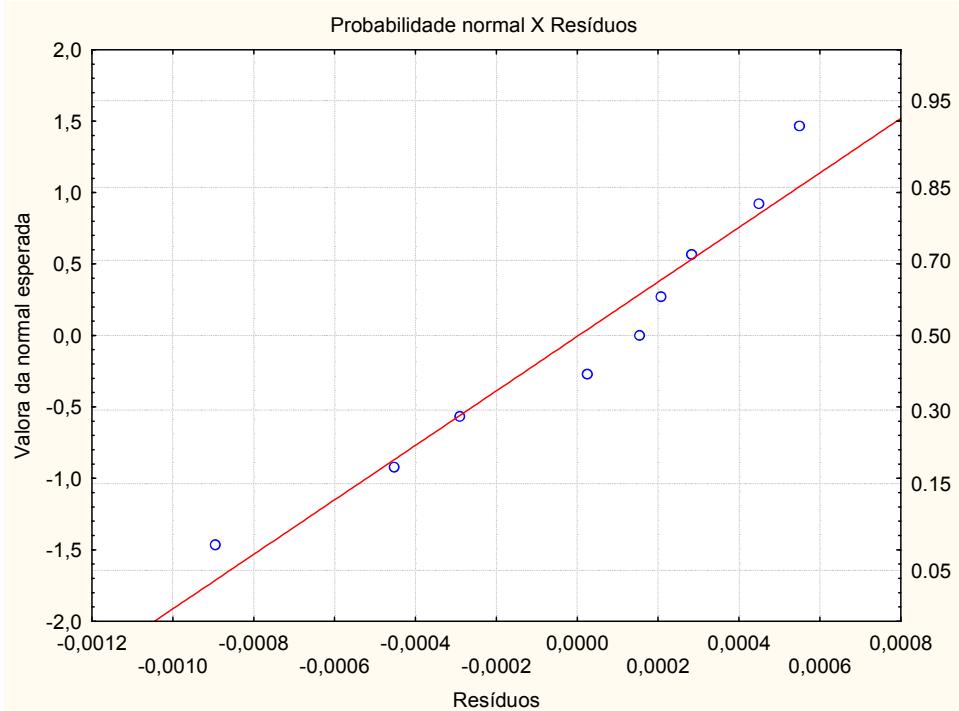


Figura 105. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

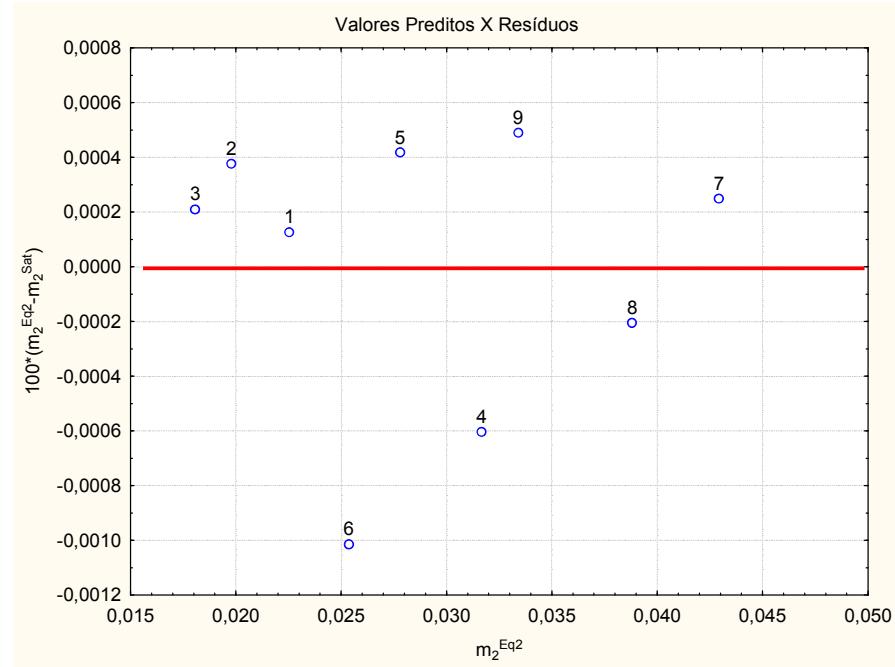


Figura 106. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1) + \text{ácido benzóico}(2) + \text{água}(3)$.

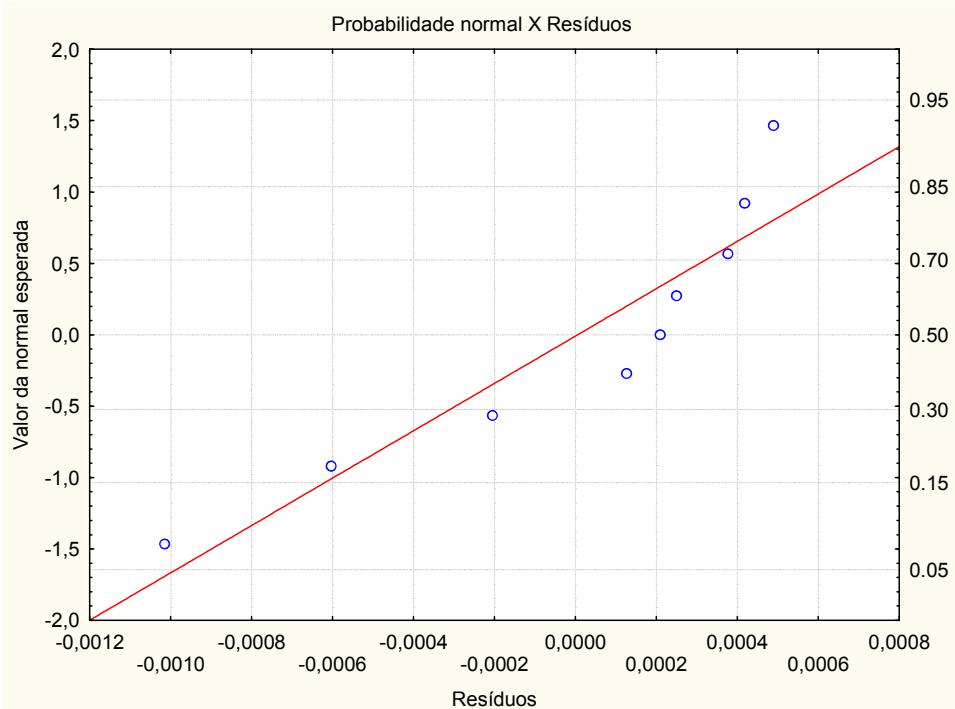


Figura 107. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1) + \text{ácido benzóico}(2) + \text{água}(3)$.

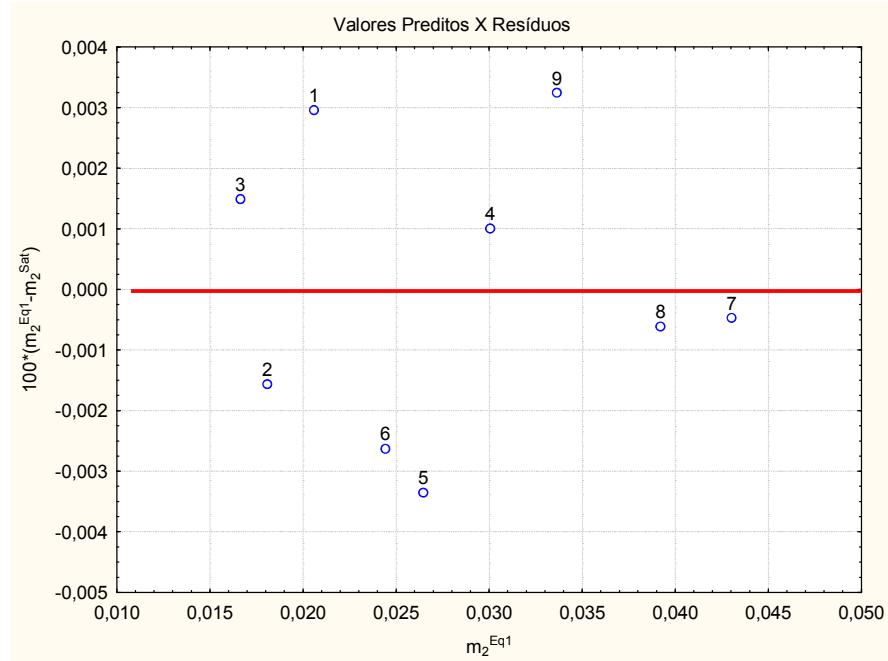


Figura 108. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema K₂SO₄(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

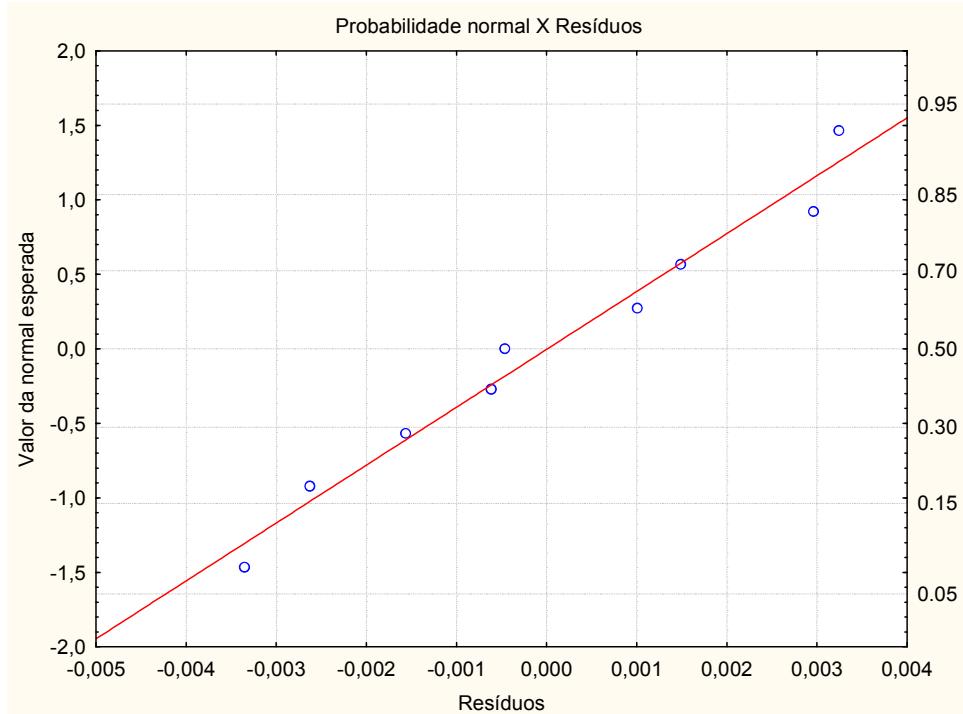


Figura 109. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema K₂SO₄(1)+ácido benzóico(2)+água(3).

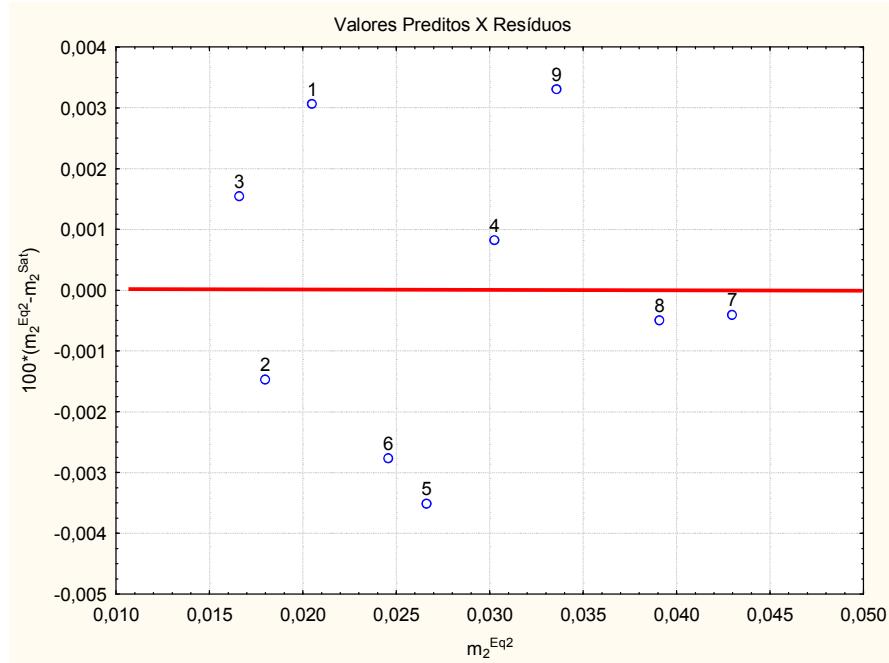


Figura 110. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

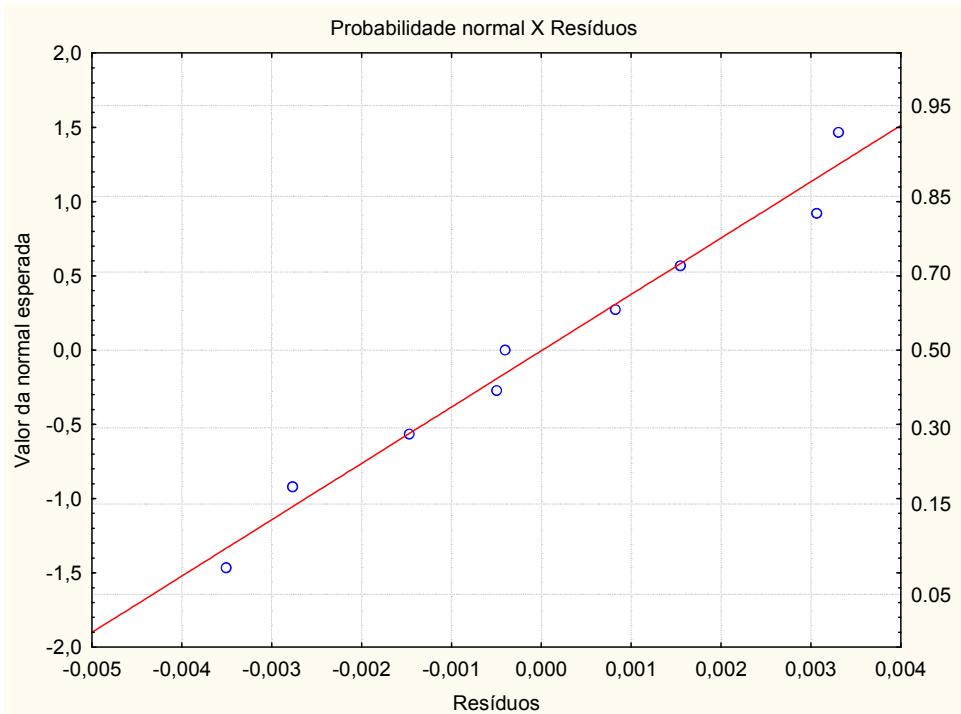


Figura 111. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido benzóico}(2)+\text{água}(3)$.

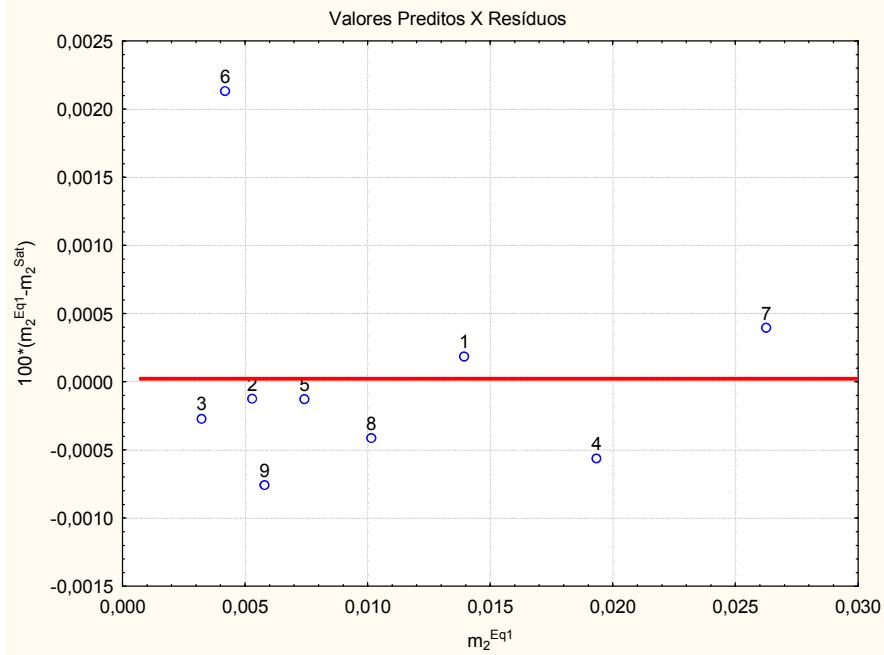


Figura 112. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

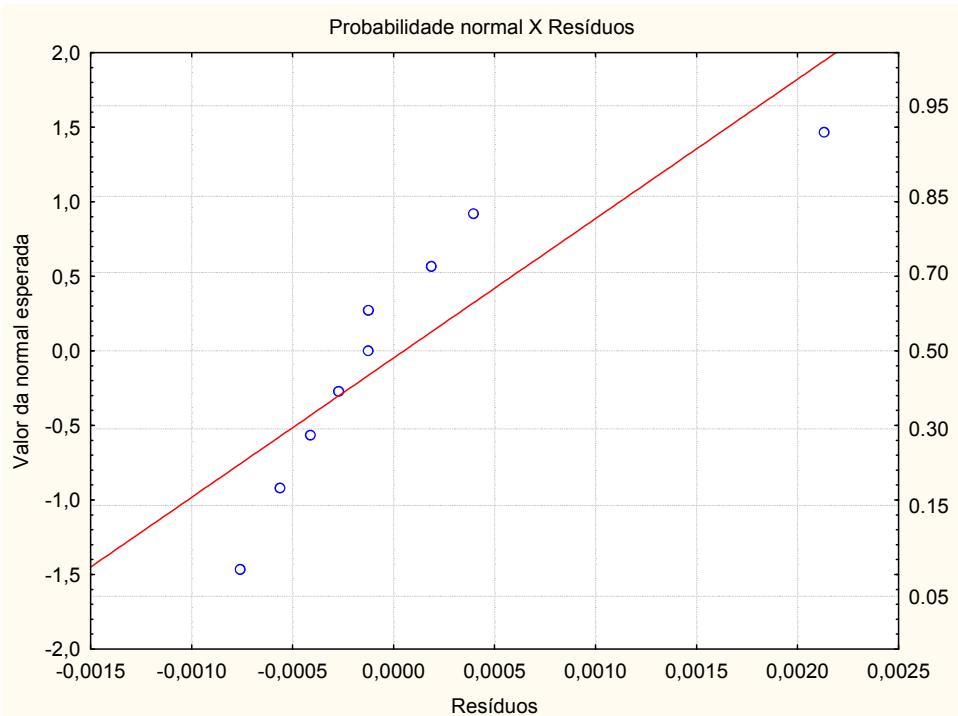


Figura 113. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

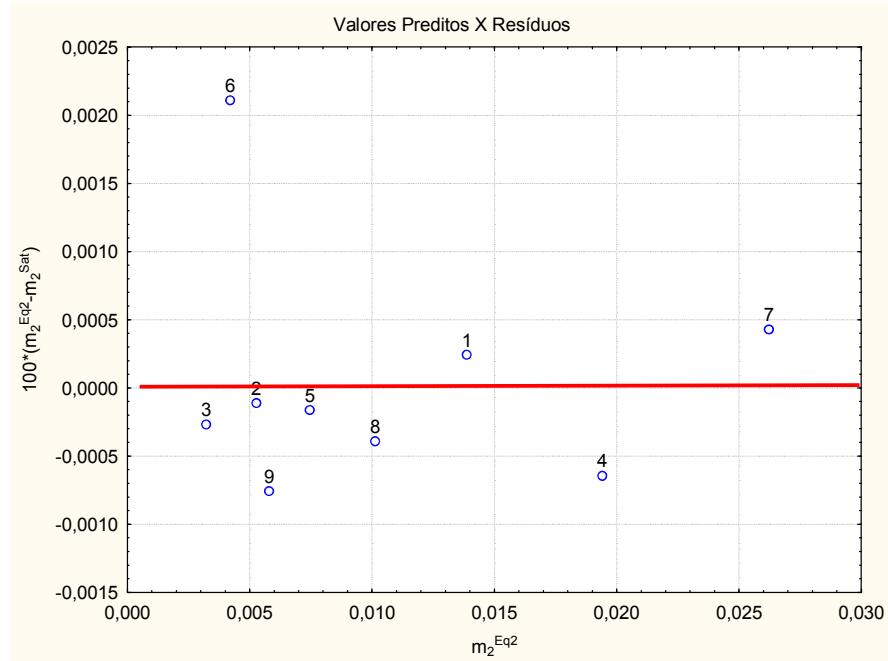


Figura 114. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema $\text{NaCl}(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

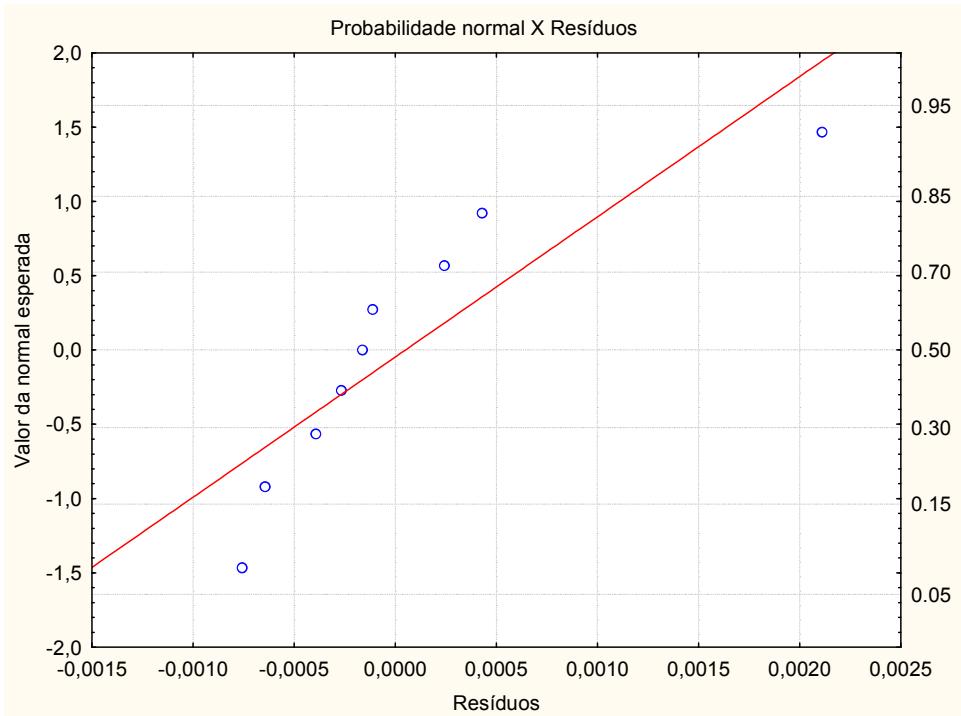


Figura 115. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema $\text{NaCl}(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

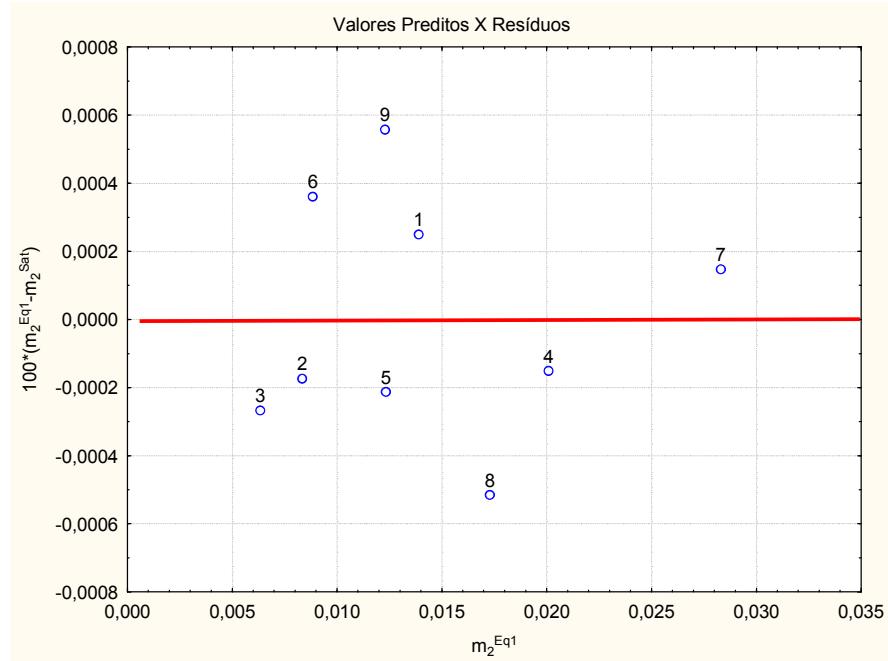


Figura 116. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

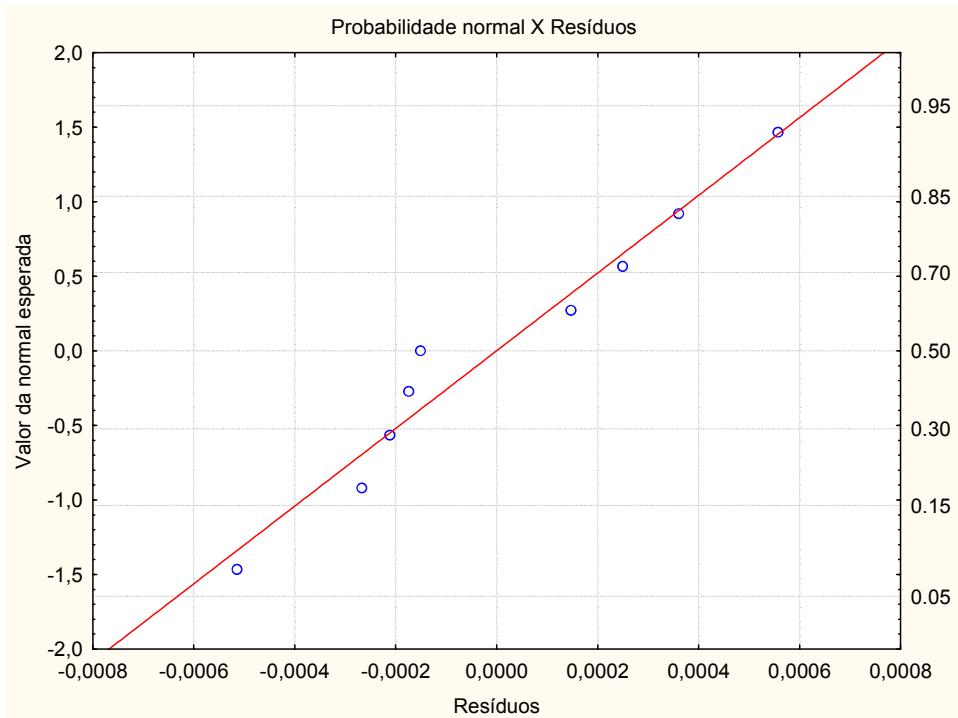


Figura 117. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

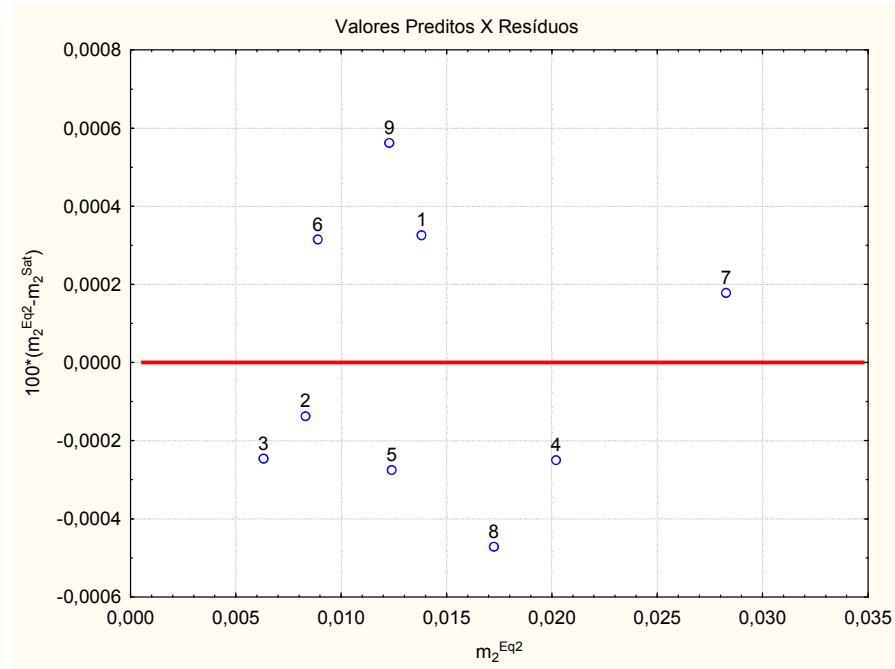


Figura 118. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

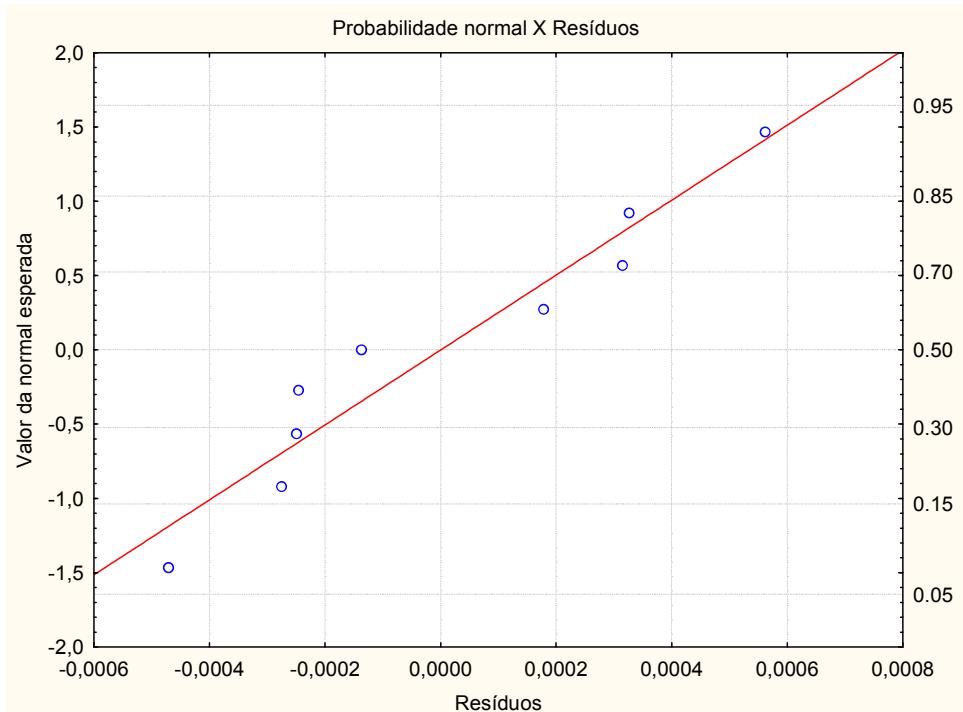


Figura 119. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema KCl(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

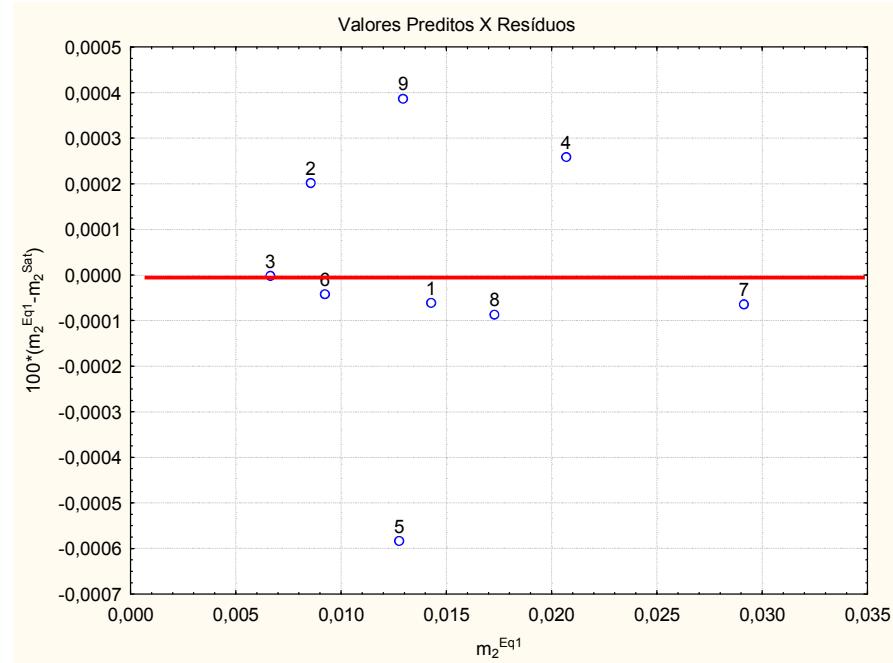


Figura 120. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

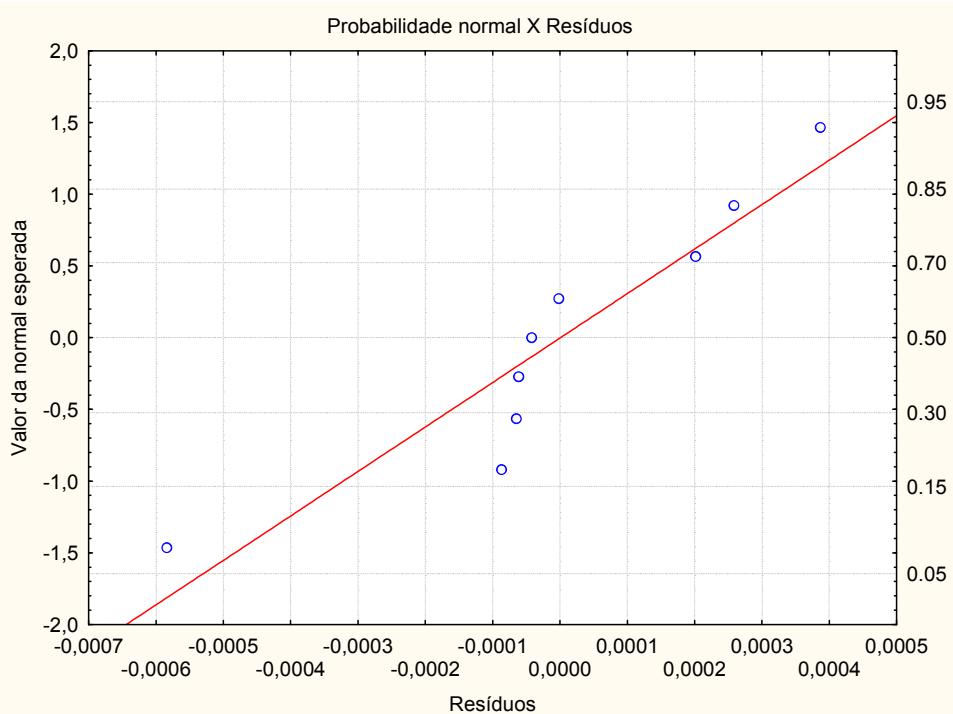


Figura 121. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

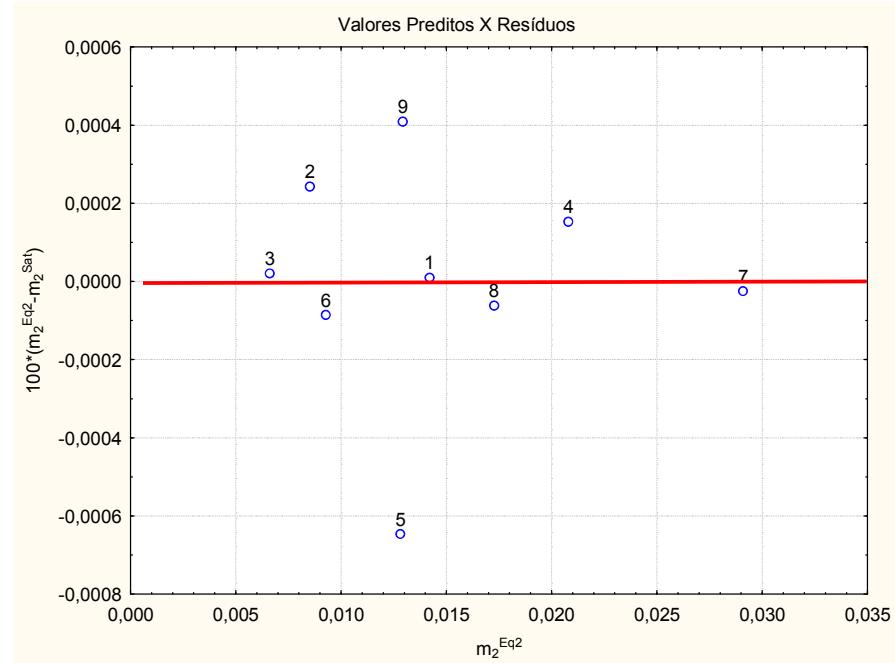


Figura 122. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

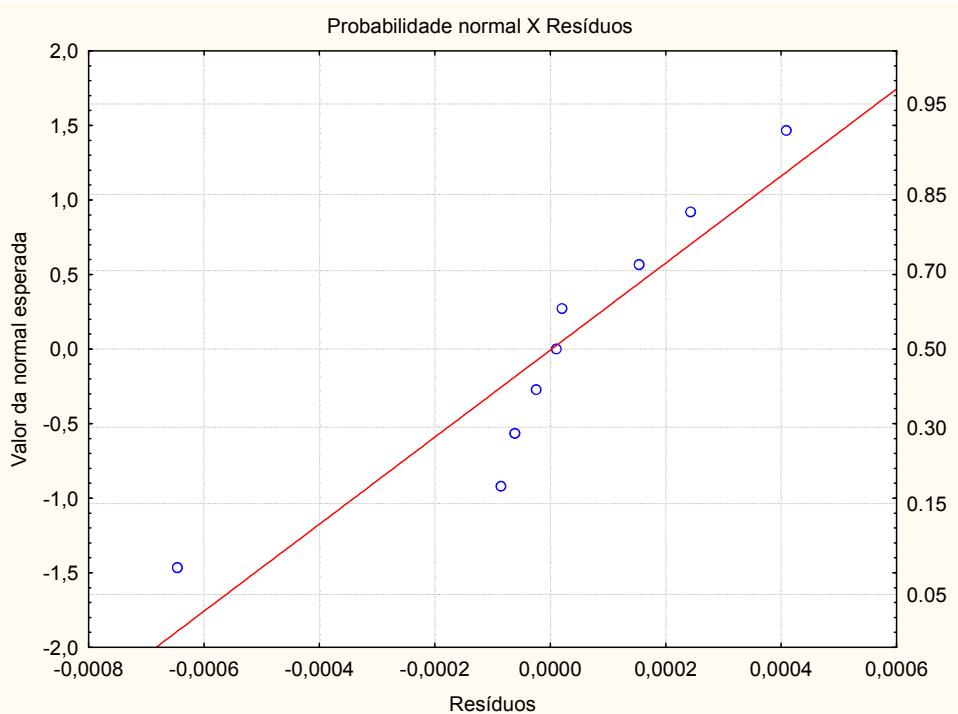


Figura 123. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema NaBr(1)+ácido salicílico(2)+água(3).

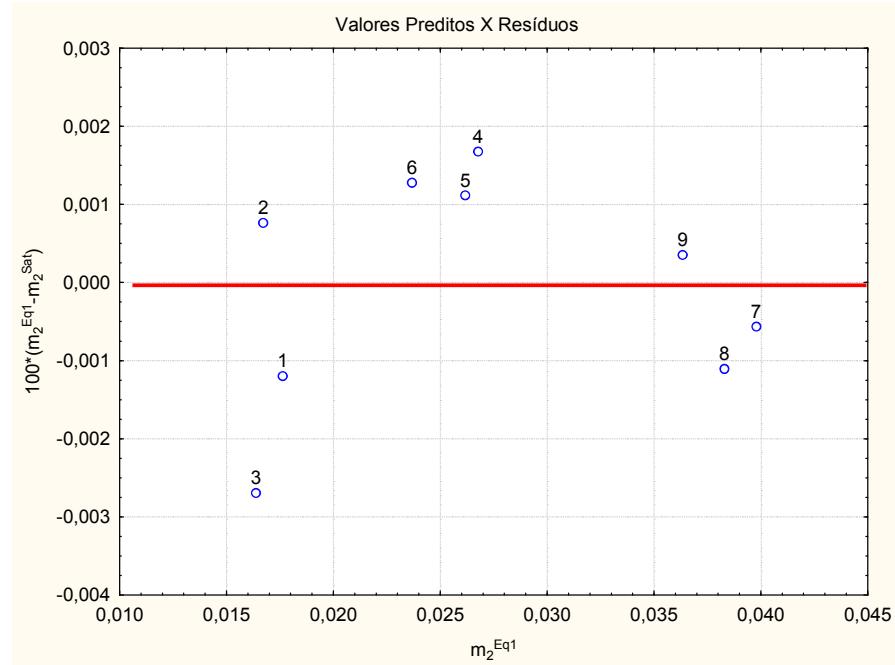


Figura 124. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

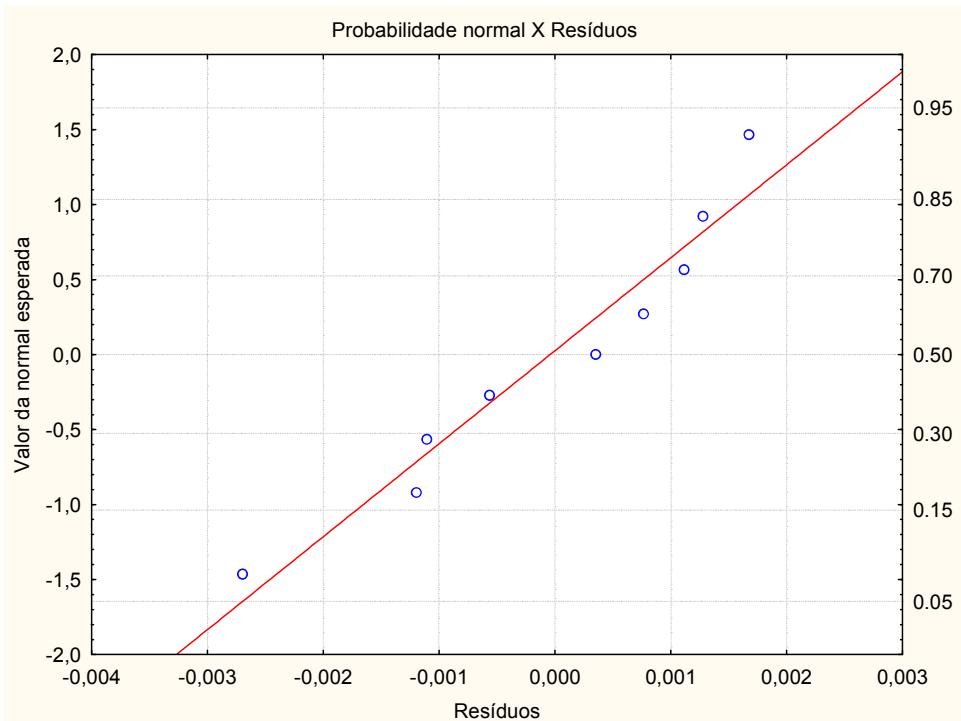


Figura 125. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

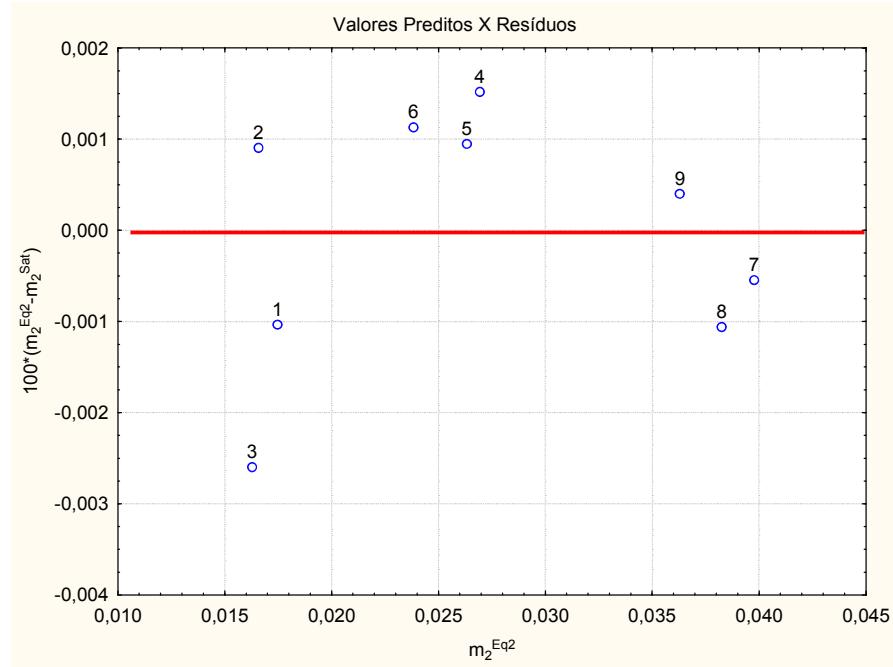


Figura 126. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

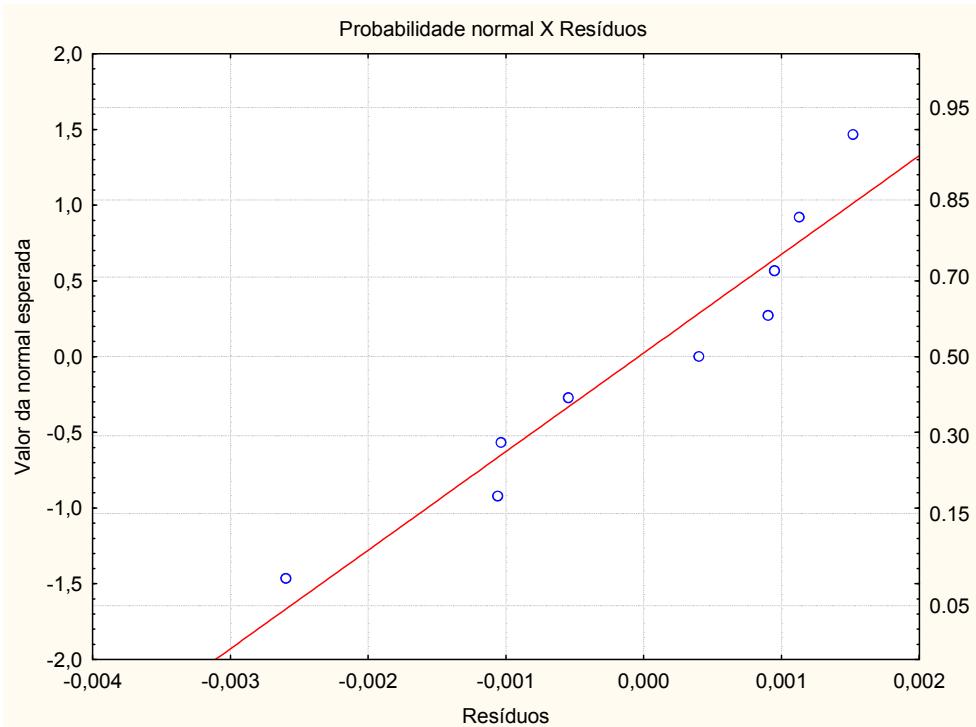


Figura 127. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 2 para o sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

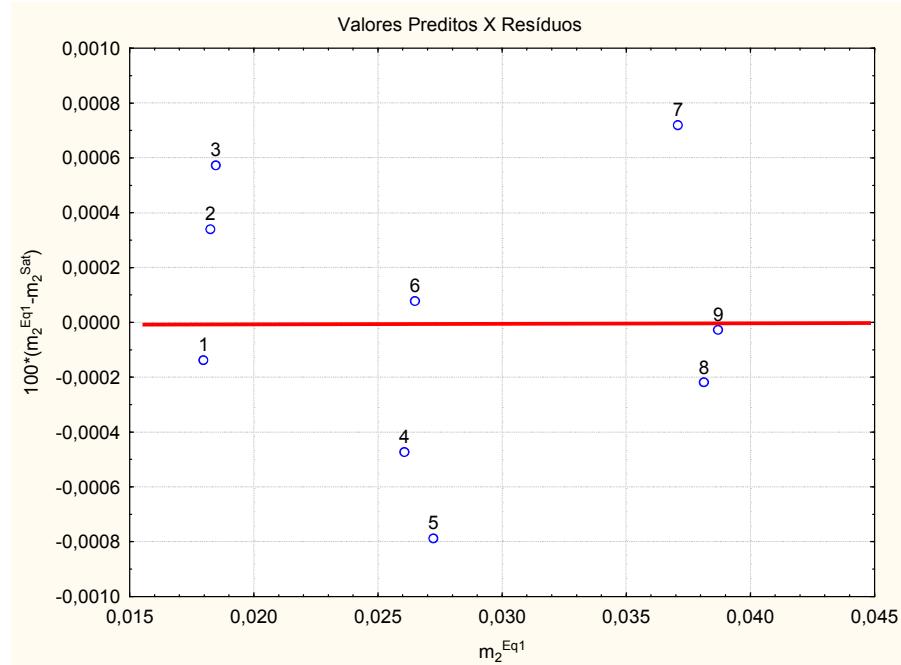


Figura 128. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 1 para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

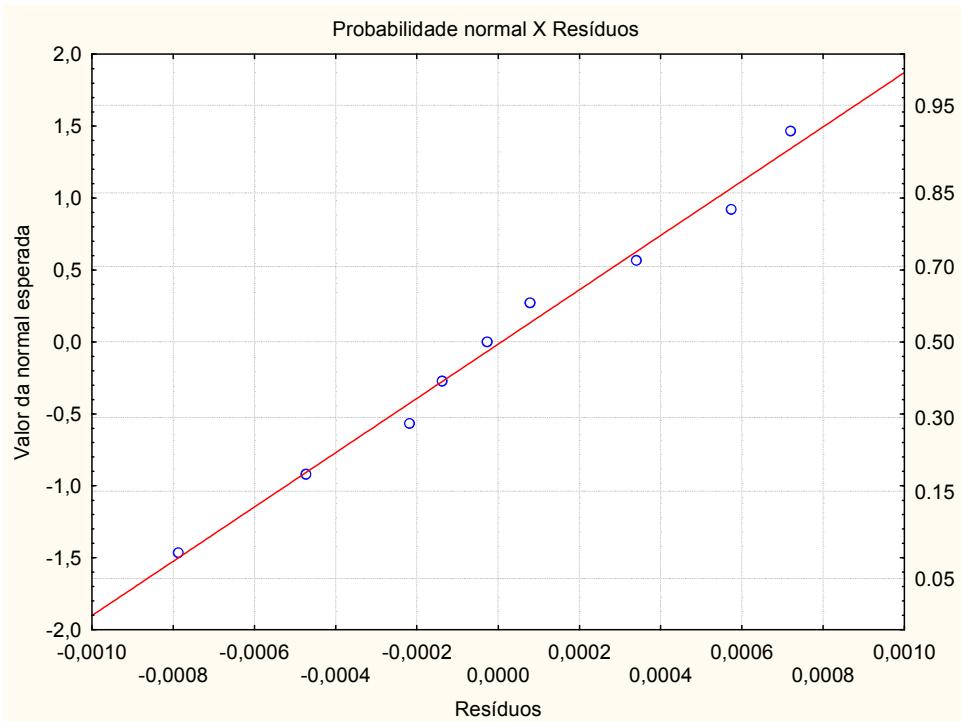


Figura 129. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 1 para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

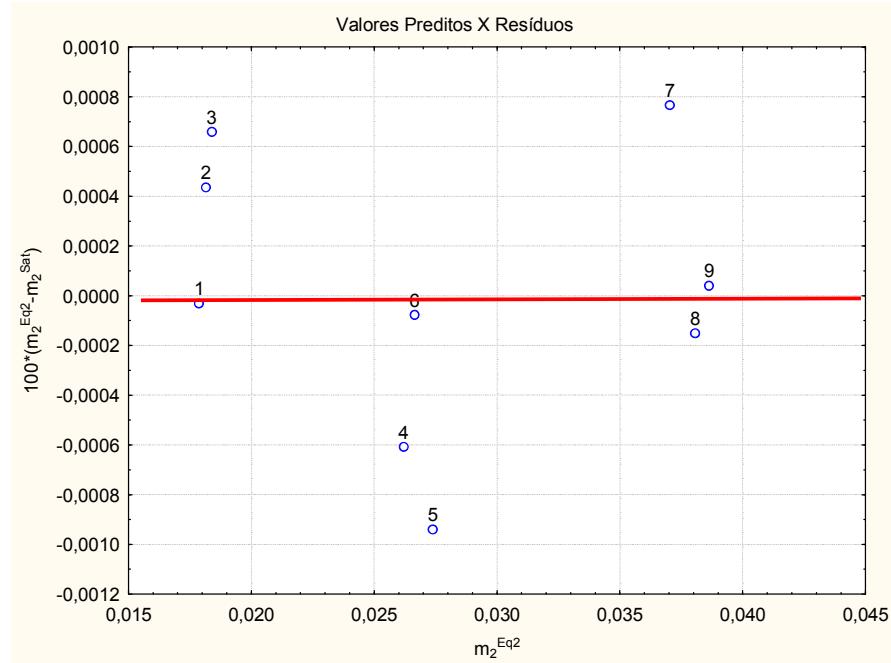


Figura 130. Gráfico resíduo X valor predito pela equação 2 para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

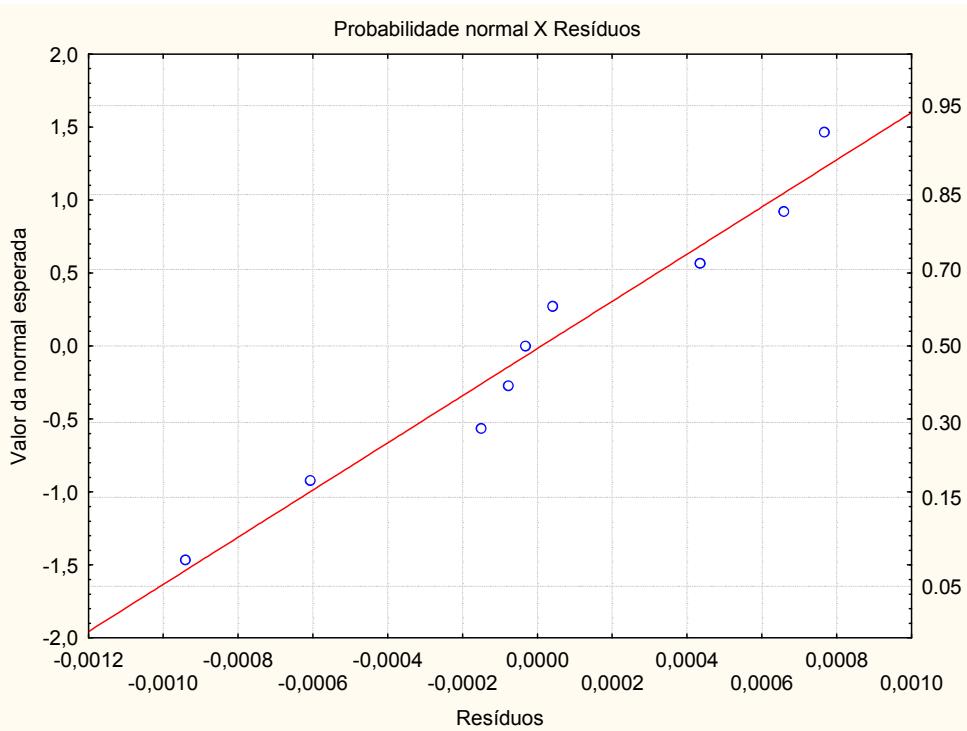


Figura 131. Gráfico probabilidade normal X resíduos obtidos pela equação 6 para o sistema $\text{K}_2\text{SO}_4(1)+\text{ácido salicílico}(2)+\text{água}(3)$.

APÊNDICE C

CALIBRAÇÃO DOS TERMÔMETROS.

Com o objetivo de determinar as retas de calibração para os termômetros de mercúrio utilizados nos experimentos foi montado um aparato experimental tal como a Figura 132.



Figura 132. Fotografia do aparato experimental utilizado na calibração dos termômetros utilizados nos experimentos-(1, 2 e 3) termômetros; (4) suporte e garras; (5) banho termostático.

O aparato consistiu de um banho termostático, dentro do qual foi posicionado um suporte com três garras que serviriam para fixação dos termômetros. O banho teve seu volume

útil completado com água e em seguida procedeu-se à fixação dos termômetros, com auxílio das garras, no interior da água contida no banho. Os três termômetros foram fixados de forma tal que seus bulbos ficaram todos à mesma altura dentro da água, cerca de 3 cm.

Para confecção das curvas de calibração foram utilizadas 3 temperaturas distintas sendo que a variação de 10°C foi adotada entre elas. e foram tomados 10 pontos para cada temperatura. Foram utilizadas apenas as temperaturas contidas no intervalo de trabalho utilizado nos experimentos De posse dos valores de temperaturas obtidos através dos termômetros em cada *set point* do banho, foi obtida a média desses valores e foram feitas três regressões lineares e obtidas três relações do tipo $Y=A+B.X$ para cada termômetro relacionando a temperatura lida no termômetro padrão do banho com a lida no termômetro calibrado.

Nomenclatura para as seguintes grandezas relacionadas nas Tabelas 48, 49 e 50:

t: tempo da leitura (min);

T_{sp} : temperatura do *set point* do banho termostático (°C);

T_{TP} : temperatura lida no termômetro padrão (°C);

T_1 : temperatura lida no termômetro nº 1 (°C);

T_2 : temperatura lida no termômetro nº 2 (°C).

T_3 : temperatura lida no termômetro nº 3 (°C).

Tabela 50. Dados experimentais para a calibração dos termômetros-1^a temperatura.

$T_{sp} = 20,0 \text{ } ^\circ\text{C}$				
t	T_{TP}	T_1	T_2	T_3
0	20	20	20	20
5	20,1	20	20	20
10	20	19,9	20	20
15	20	19,9	20	19,8
20	20,0	19,8	20	19,9
25	20,1	19,9	20,1	20
30	20,1	20	20,1	19,8
35	20	19,9	20	19,8
40	20	19,9	20,1	19,9
45	20	19,8	20	19,9
Somatório	200,2	199,1	200,3	199,1
Média	20,02	19,91	20,03	19,91
Desvio Padrão	0,06325	0,07379	0,0483	0,08756

Tabela 51. Dados experimentais para a calibração dos termômetros-2^a temperatura.

Tsp = 30,0 °C				
t	T _{TP}	T1	T2	T3
0	30	29,8	29,9	29,8
5	29,9	29,9	29,9	29,9
10	30	29,8	30	29,9
15	30	29,8	30	29,9
20	30	30	30	29,9
25	29,9	29,8	29,9	29,9
30	29,9	29,9	29,9	29,8
35	30	29,9	30	30
40	30	29,9	30	29,9
45	30	29,9	30	29,9
Somatório	299,7	298,7	299,6	298,9
Média	29,97	29,87	29,96	29,89
Desvio Padrão	0,0483	0,06749	0,05164	0,05676

Tabela 52. Dados experimentais para a calibração dos termômetros-3^a temperatura.

Tsp = 40,0 °C				
t	T _{TP}	T1	T2	T3
0	40	39,9	39,8	39,9
5	40,1	39,9	39,9	40
10	40	39,9	39,9	39,9
15	40	39,8	39,9	39,9
20	40	39,8	39,9	39,9
25	40	39,8	39,9	39,9
30	40	39,8	39,9	39,9
35	40	39,9	39,9	39,9
40	40	39,9	40	39,9
45	39,9	39,9	39,9	39,9
Somatório	400	398,6	399	399,1
Média	40	39,86	39,9	39,91
Desvio Padrão	0,04714	0,05164	0,04714	0,03162

As Figura 127, 128 e 129 apresentam as curvas de calibração obtidas utilizando as médias das temperaturas (T_{TP}, T1, T2 e T3) das Tabelas 48, 49 e 50.

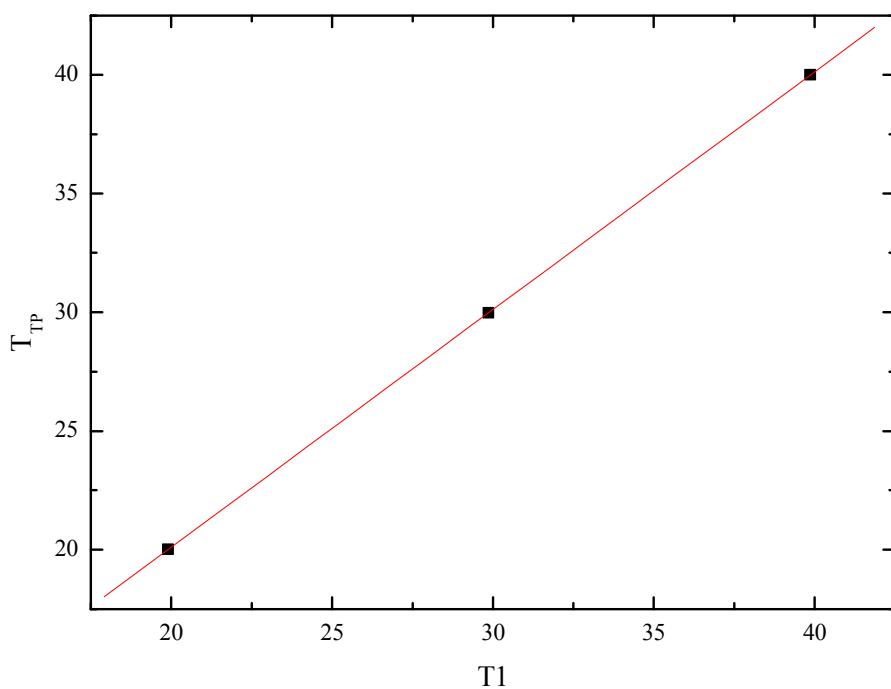


Figura 133. Curva de calibração do termômetro 1.

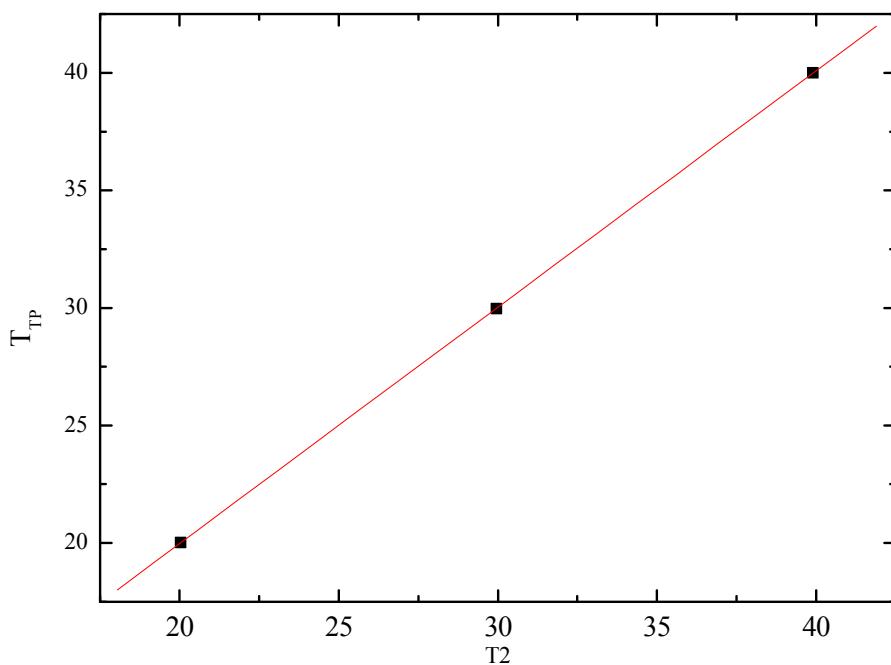


Figura 134. Curva de calibração do termômetro 2.

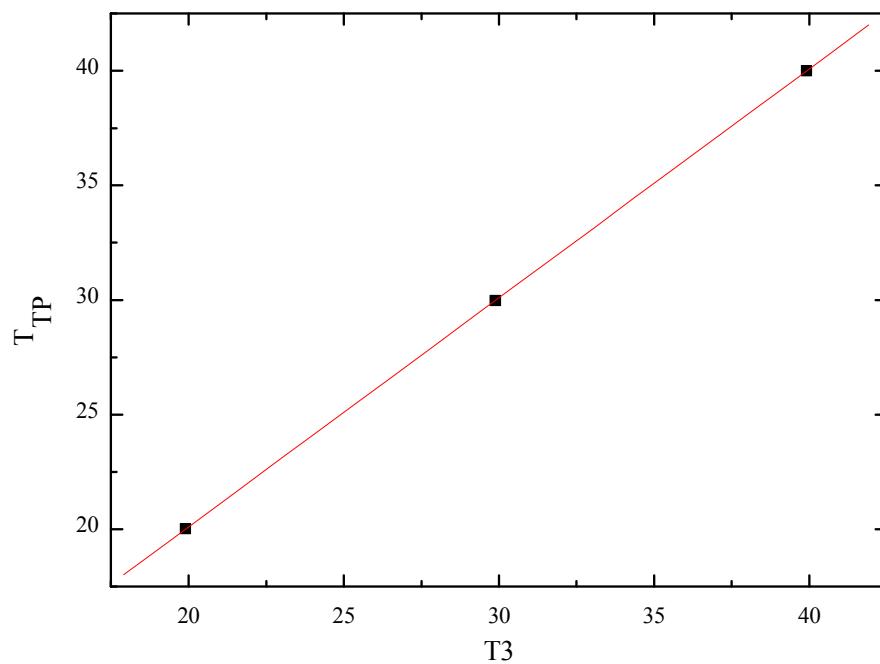


Figura 135. Curva de calibração do termômetro 3.

$$T_{TP} = 0,0717 + 1,00151 * T_1 \quad (\text{Eq C.1})$$

$$T_{TP} = -0,1326 + 1,00554 * T_2 \quad (\text{Eq C.2})$$

$$T_{TP} = 0,1232 + 0,999 * T_3 \quad (\text{Eq C.3})$$

APÊNDICE D
DIMENSÕES E COTAS EM MILÍMETROS DE UMA DAS CÉLULAS (HÁ QUE SE LEMBRAR QUE AS OUTRAS CÉLULAS SÃO IDÊNTICAS À DA FIGURA D.1).



Figura 136. Dimensões e cotas em mm de uma das células de equilíbrio.

APÊNDICE E
**TABELAS CONTENDO OS RESULTADOS DOS AJUSTES DAS EQUAÇÕES AOS
 DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS ISOTÉRMICOS.**

E.1-Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido bórico

Tabela 53. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
1,9995	0,8301	0,7299	12,0731	10,0223
19,9968	0,5855	0,6010	2,6440	1,5481
29,9975	0,6031	0,5549	7,9928	4,8205
2,1808	0,8705	0,9464	8,7165	7,5881
19,8986	0,6396	0,7832	22,4622	14,3658
30,1060	0,7285	0,7199	1,1804	0,8599
2,0002	1,2514	1,2112	3,2135	4,0213
19,9994	0,9763	0,9953	1,9434	1,8973
29,9999	0,9831	0,9204	6,3769	6,2692
Somatório dos desvios			66,6026	51,3926

Tabela 54. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 2}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
2,0144	0,8301	0,7274	12,3679	10,2666
19,9620	0,5855	0,5991	2,3270	1,3625
29,9642	0,6031	0,5543	8,0878	4,8777
1,9979	0,8705	0,9518	9,3349	8,1261
19,9658	0,6396	0,7880	23,1998	14,8386
29,9913	0,7285	0,7244	0,5582	0,4067
2,0061	1,2514	1,2074	3,5162	4,4002
20,3973	0,9763	0,9926	1,6711	1,6315
29,9559	0,9831	0,9166	6,7639	6,6496
Somatório dos desvios			67,8268	52,5593

Tabela 55. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
2,0005	0,8695	0,8989	3,3766	2,9359
19,9992	0,7201	0,7319	1,6342	1,1768
29,9984	0,6937	0,6578	5,1719	3,5878
2,0002	0,9856	0,9626	2,3351	2,3014
19,9996	0,7906	0,7848	0,7291	0,5765
29,9998	0,7018	0,7046	0,4057	0,2847
2,0001	1,0359	1,0267	0,8889	0,9208
19,9972	0,8302	0,8424	1,4675	1,2183
29,9346	0,7305	0,7471	2,2749	1,6618
Somatório dos desvios			18,2840	14,6641

Tabela 56. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 2}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
2,0005	0,8695	0,8978	3,2545	2,8298
19,9992	0,7201	0,7309	1,5029	1,0823
29,9984	0,6937	0,6573	5,2475	3,6402
2,0002	0,9856	0,9641	2,1785	2,1471
19,9996	0,7906	0,7861	0,5753	0,4548
29,9998	0,7018	0,7057	0,5585	0,3920
2,0001	1,0359	1,0264	0,9184	0,9513
19,9972	0,8302	0,8417	1,3847	1,1496
29,9346	0,7305	0,7468	2,2357	1,6332
Somatório dos desvios			17,8560	14,2803

Tabela 57. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
1,9991	0,6804	0,6616	2,7667	1,8825
20,0003	0,5478	0,5909	7,8603	4,3058
29,9992	0,4850	0,5579	15,0244	7,2868
2,0011	0,8895	0,8367	5,9322	5,2767
19,9995	0,7977	0,7383	7,4437	5,9378
29,9999	0,7310	0,7045	3,6185	2,6451
1,9811	0,9781	1,0438	6,7141	6,5670
20,3973	0,9356	0,9183	1,8451	1,7263
29,9559	0,8775	0,8779	0,0415	0,0364
Somatório dos desvios			51,2463	35,6644

Tabela 58. Molalidades experimentais do ácido bórico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 2}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
1,9991	0,6804	0,6577	3,3292	2,2652
20,0003	0,5478	0,5881	7,3525	4,0277
29,9992	0,4850	0,5558	14,5954	7,0788
2,0011	0,8895	0,8408	5,4776	4,8723
19,9995	0,7977	0,7420	6,9852	5,5721
29,9999	0,7310	0,7082	3,1223	2,2824
1,9811	0,9781	1,0431	6,6452	6,4997
20,3973	0,9356	0,9179	1,8963	1,7742
29,9559	0,8775	0,8763	0,1361	0,1195
Somatório dos desvios		49,5399	34,4918	

E.2-Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido benzóico**Tabela 59.** Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
1,9995	0,0238	0,0230	3,4102	0,0812
19,9968	0,0071	0,0072	0,8297	0,0059
29,9975	0,0038	0,0038	0,8080	0,0031
2,1808	0,0297	0,0306	3,1775	0,0944
19,8986	0,0088	0,0099	11,9488	0,1051
30,1060	0,0051	0,0049	4,0114	0,0205
2,0002	0,0413	0,0410	0,8183	0,0338
19,9994	0,0132	0,0129	1,9671	0,0260
29,9999	0,0071	0,0064	9,2800	0,0659
Somatório dos desvios		36,2511	0,4358	

Tabela 60. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
1,9995	0,0238	0,022926	3,6740	0,0874
19,9968	0,0071	0,007145	0,6331	0,0045
29,9975	0,0038	0,003765	0,9318	0,0035
2,1808	0,0297	0,030772	3,6092	0,1072
19,8986	0,0088	0,009893	12,4216	0,1093
30,106	0,0051	0,004917	3,5958	0,0183
2,0002	0,0413	0,040897	0,9769	0,0403
19,9994	0,0132	0,012904	2,2435	0,0296
29,9999	0,0071	0,006435	9,3713	0,0665
Somatório dos desvios		37,4572	0,4668	

Tabela 61. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
1,9997	0,0268	0,0257	3,9468	0,1058
20,0009	0,0121	0,0125	3,1140	0,0377
30,0005	0,0087	0,0082	6,3054	0,0549
1,9985	0,0317	0,0330	4,2505	0,1347
20,0039	0,0151	0,0158	4,8791	0,0737
29,9425	0,0108	0,0106	1,7669	0,0191
1,9917	0,0424	0,0418	1,4232	0,0603
19,9253	0,0196	0,0199	1,4867	0,0291
29,8972	0,0141	0,0135	4,6055	0,0649
Somatório dos desvios			31,7782	0,5802

Tabela 62. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
1,9997	0,0268	0,025699	4,1092	0,1101
20,0009	0,0121	0,012468	3,0437	0,0368
30,0005	0,0087	0,008143	6,3972	0,0557
1,9985	0,0317	0,033150	4,5726	0,1450
20,0039	0,0151	0,015888	5,2155	0,0788
29,9425	0,0108	0,010644	1,4487	0,0156
1,9917	0,0424	0,041734	1,5710	0,0666
19,9253	0,0196	0,019863	1,3397	0,0263
29,8972	0,0141	0,013420	4,8245	0,0680
Somatório dos desvios			32,5221	0,6029

Tabela 63. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
2,0016	0,0240	0,0247	2,7965	0,0671
20,0000	0,0129	0,0130	0,8586	0,0111
30,2195	0,0095	0,0092	3,0752	0,0292
2,0610	0,0316	0,0307	2,9511	0,0933
20,8281	0,0173	0,0160	7,5394	0,1304
30,0811	0,0099	0,0112	13,6029	0,1347
2,0008	0,0375	0,0378	0,9039	0,0339
20,0004	0,0193	0,0201	4,1507	0,0801
29,9996	0,0148	0,0141	4,6766	0,0692
Somatório dos desvios			40,5550	0,6490

Tabela 64. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$

2,0016	0,0240	0,0246	2,5519	0,0612
20,0000	0,0129	0,0130	0,6366	0,0082
30,2195	0,0095	0,0092	3,2174	0,0306
2,0610	0,0316	0,0307	2,7299	0,0863
20,8281	0,0173	0,0160	7,3238	0,1267
30,0811	0,0099	0,0113	13,8632	0,1372
2,0008	0,0375	0,0378	0,8690	0,0326
20,0004	0,0193	0,0201	4,0787	0,0787
29,9996	0,0148	0,0141	4,7538	0,0704
Somatório dos desvios			40,0243	0,6319

Tabela 65. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de CaCl_2 e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
1,9995	0,0211	0,0218	3,33	0,07
19,9993	0,0087	0,0081	6,16	0,05
29,9954	0,0064	0,0048	24,38	0,16
2,1343	0,0298	0,0299	0,37	0,01
19,6222	0,0123	0,0119	3,76	0,05
29,9168	0,0074	0,0065	11,87	0,09
2,0096	0,0414	0,0410	1,04	0,04
20,0158	0,0152	0,0156	3,10	0,05
30,0444	0,0071	0,0088	23,73	0,17
Somatório dos desvios			77,73	0,68

Tabela 66. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de CaCl_2 e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
1,9995	0,0211	0,0217	2,84	0,06
19,9993	0,0087	0,0081	6,90	0,06
29,9954	0,0064	0,0048	25,00	0,16
2,1343	0,0298	0,0301	1,01	0,03
19,6222	0,0123	0,0119	3,25	0,04
29,9168	0,0074	0,0066	10,81	0,08
2,0096	0,0414	0,0409	1,21	0,05
20,0158	0,0152	0,0156	2,63	0,04
30,0444	0,0071	0,0088	23,94	0,17
Somatório dos desvios			77,59	0,69

Tabela 67. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de Na_2SO_4 e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.) \cdot 10^2 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
2,0010	0,0227	0,0227	0,32	0,01
4,0002	0,0202	0,0199	1,06	0,02

6,0007	0,0183	0,0182	0,62	0,01
1,9998	0,0310	0,0315	1,59	0,05
3,9996	0,0282	0,0277	1,90	0,05
6,0007	0,0243	0,0252	3,60	0,09
1,9998	0,0432	0,0429	0,64	0,03
4,0008	0,0386	0,0388	0,49	0,02
5,9996	0,0339	0,0333	1,65	0,06
Somatório dos desvios			11,87	0,34

Tabela 68. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de Na_2SO_4 e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	D.R(%)	$(D.A.) \cdot 10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
2,0010	0,0227	0,0227	0,08	0,00
4,0002	0,0202	0,0199	1,33	0,03
6,0007	0,0183	0,0181	0,75	0,01
1,9998	0,0310	0,0317	2,10	0,07
3,9996	0,0282	0,0278	1,42	0,04
6,0007	0,0243	0,0253	4,08	0,10
1,9998	0,0432	0,0428	0,85	0,04
4,0008	0,0386	0,0386	0,13	0,00
5,9996	0,0339	0,0332	1,91	0,06
Somatório dos desvios			12,65	0,35

Tabela 69. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de K_2SO_4 e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	D.R(%)	$(D.A.) \cdot 10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
1,9879	0,0235	0,0211	10,42	0,25
4,0152	0,0165	0,0182	10,50	0,17
5,9812	0,0181	0,0165	8,83	0,16
2,0126	0,0311	0,0304	2,01	0,06
4,0029	0,0231	0,0264	14,26	0,33
5,9508	0,0218	0,0240	10,05	0,22
1,9934	0,0426	0,0431	1,28	0,05
3,9990	0,0386	0,0386	0,16	0,01
6,0090	0,0369	0,0327	11,35	0,42
Somatório dos desvios			68,86	1,67

Tabela 70. Molalidades experimentais do ácido benzóico em presença de K_2SO_4 e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_I	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	D.R(%)	$(D.A.) \cdot 10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
1,9879	0,0235	0,0211	10,60	0,25
4,0152	0,0165	0,0182	10,26	0,17
5,9812	0,0181	0,0165	8,88	0,16
2,0126	0,0311	0,0306	1,43	0,04
4,0029	0,0231	0,0266	14,93	0,35

5,9508	0,0218	0,0241	10,65	0,23
1,9934	0,0426	0,0430	0,92	0,04
3,9990	0,0386	0,0384	0,36	0,01
6,0090	0,0369	0,0326	11,69	0,43
Somatório dos desvios			69,72	1,68

E.3-Resultados dos ajustes para os sistemas contendo o soluto ácido benzóico

Tabela 71. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq}1}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
1,9942	0,0141	0,0139	1,32	0,02
20,0384	0,0052	0,0053	2,41	0,01
29,4419	0,0029	0,0032	9,23	0,03
2,0264	0,0188	0,0193	3,00	0,06
20,1436	0,0073	0,0074	1,73	0,01
30,0536	0,0063	0,0042	33,78	0,21
2,0321	0,0266	0,0263	1,49	0,04
20,0485	0,0097	0,0101	4,24	0,04
29,7011	0,0050	0,0058	15,10	0,08
Somatório dos desvios			72,29	0,50

Tabela 72. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq}1}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
1,9942	0,0141	0,0138	2,08	0,03
20,0384	0,0052	0,0054	5,14	0,03
29,4419	0,0029	0,0034	14,15	0,04
2,0264	0,0188	0,0191	1,64	0,03
20,1436	0,0073	0,0076	3,74	0,03
30,0536	0,0063	0,0043	31,10	0,20
2,0321	0,0266	0,0255	4,47	0,12
20,0485	0,0097	0,0101	4,30	0,04
29,7011	0,0050	0,0059	17,59	0,09
Somatório dos desvios			84,21	0,61

Tabela 73. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq}1}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
1,9980	0,0141	0,0137	2,95	0,04
19,9837	0,0082	0,0082	1,07	0,01
29,9444	0,0061	0,0063	3,45	0,02
1,9982	0,0199	0,0200	0,51	0,01
19,7770	0,0121	0,0123	1,71	0,02
29,8403	0,0092	0,0088	3,97	0,04
2,0025	0,0284	0,0285	0,13	0,00

19,9747	0,0168	0,0174	3,97	0,07
29,8670	0,0128	0,0124	3,57	0,05
Somatório dos desvios			21,33	0,26

Tabela 74. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de KCl e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
1,9980	0,0141	0,0137	3,27	0,05
19,9837	0,0082	0,0082	0,80	0,01
29,9444	0,0061	0,0063	3,23	0,02
1,9982	0,0199	0,0202	1,09	0,02
19,7770	0,0121	0,0124	2,26	0,03
29,8403	0,0092	0,0089	3,47	0,03
2,0025	0,0284	0,0284	0,07	0,00
19,9747	0,0168	0,0174	3,53	0,06
29,8670	0,0128	0,0124	3,76	0,05
Somatório dos desvios			21,48	0,27

Tabela 75. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
2,1267	0,0142	0,0142	0,30	0,00
19,9830	0,0088	0,0086	2,21	0,02
29,8939	0,0066	0,0066	0,25	0,00
2,0254	0,0209	0,0206	1,40	0,03
19,8916	0,0122	0,0128	4,85	0,06
29,7838	0,0092	0,0092	0,64	0,01
2,0324	0,0291	0,0291	0,01	0,00
19,8819	0,0172	0,0173	0,52	0,01
29,9634	0,0133	0,0130	2,76	0,04
Somatório dos desvios			12,97	0,17

Tabela 76. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de NaBr e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1})$
2,1267	0,0142	0,0142	0,05	0,00
19,9830	0,0088	0,0085	2,45	0,02
29,8939	0,0066	0,0066	0,12	0,00
2,0254	0,0209	0,0208	0,87	0,02
19,8916	0,0122	0,0128	5,37	0,07
29,7838	0,0092	0,0093	1,14	0,01
2,0324	0,0291	0,0290	0,27	0,01
19,8819	0,0172	0,0172	0,22	0,00
29,9634	0,0133	0,0129	3,08	0,04
Somatório dos desvios			13,57	0,57

Tabela 77. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de Na₂SO₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
1,9826	0,0164	0,0176	7,28	0,12
4,0109	0,0175	0,0167	4,37	0,08
5,9545	0,0137	0,0164	19,70	0,27
2,0170	0,0284	0,0268	5,89	0,17
4,0896	0,0273	0,0262	4,09	0,11
6,0585	0,0250	0,0237	5,12	0,13
2,0478	0,0392	0,0398	1,43	0,06
4,0501	0,0372	0,0383	2,97	0,11
6,0253	0,0367	0,0363	0,96	0,04
Somatório dos desvios			51,81	1,07

Tabela 78. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de Na₂SO₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
1,9826	0,0164	0,0171	4,30	0,07
4,0109	0,0175	0,0160	8,40	0,15
5,9545	0,0137	0,0155	13,46	0,18
2,0170	0,0284	0,0271	4,61	0,13
4,0896	0,0273	0,0262	4,10	0,11
6,0585	0,0250	0,0233	6,85	0,17
2,0478	0,0392	0,0410	4,59	0,18
4,0501	0,0372	0,0389	4,55	0,17
6,0253	0,0367	0,0363	0,99	0,04
Somatório dos desvios			51,85	1,20

Tabela 79. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de K₂SO₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 1.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
2,1163	0,0178	0,0180	0,77	0,01
4,0181	0,0186	0,0184	1,21	0,02
6,0563	0,0190	0,0187	1,73	0,03
2,0230	0,0256	0,0259	1,27	0,03
4,0854	0,0264	0,0273	3,05	0,08
6,0406	0,0266	0,0267	0,49	0,01
2,0804	0,0378	0,0367	2,94	0,11
3,9982	0,0379	0,0380	0,13	0,00
6,0032	0,0387	0,0388	0,29	0,01
Somatório dos desvios			11,88	0,30

Tabela 80. Molalidades experimentais do ácido salicílico em presença de K₂SO₄ e molalidades calculadas pelo ajuste 2.

C_1	m_2^{Sat}	$m_2^{\text{Eq 1}}$	$D.R(\%)$	$(D.A.).10^2 \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$
2,1163	0,0178	0,0179	0,48	0,01
4,0181	0,0186	0,0183	1,44	0,03
6,0563	0,0190	0,0187	1,94	0,04
2,0230	0,0256	0,0261	1,84	0,05
4,0854	0,0264	0,0274	3,64	0,10
6,0406	0,0266	0,0269	1,09	0,03
2,0804	0,0378	0,0366	3,20	0,12
3,9982	0,0379	0,0378	0,22	0,01
6,0032	0,0387	0,0386	0,08	0,00
Somatório dos desvios			13,93	0,39