



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FLÁVIO CALDEIRA SILVA

**EFEITOS DA TEMPERATURA E DA ADIÇÃO DE
AÇÚCARES NA SOLUBILIDADE DOS ACETATOS DE
BUTILA E ETILA EM SOLUÇÃO AQUOSA**

UBERLÂNDIA

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FLÁVIO CALDEIRA SILVA

**EFEITOS DA TEMPERATURA E DA ADIÇÃO DE
AÇÚCARES NA SOLUBILIDADE DOS ACETATOS DE
BUTILA E ETILA EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese submetida 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.

Orientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior

UBERLÂNDIA

2014

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO
DE FLÁVIO CALDEIRA SILVA, APRESENTADA À UNIVERSIDADE
FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 25 DE NOVEMBRO DE 2014.**

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior
Orientador -PPGEQ/UFU

Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis
PPGEQ/UFU

Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
PPGEQ/UFU

Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires
UFTM

Prof. Dr. Sérgio Marcos Sanches
IFTM

DEDICATÓRIA

Aos amigos Anízio, Jacson e Moilton, que muito me apoiaram, incentivaram e sem a contribuição deles jamais seria possível concluir os estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo dom da vida e por estar presente em cada novo passo da minha vida, iluminando, protegendo e abençoando.

Aos meus pais, Mauro e Vilma, aos meus irmãos, Alisson e Larissa e a todos os familiares que rezaram por mim e com muito carinho me apoiaram e incentivaram nos estudos.

Ao Professor Moilton pela orientação e pelos valiosos ensinamentos, e que sempre paciente em nossas reuniões demonstrou-se sempre humano, correto, prestativo e amigo. E que sem seu auxílio jamais teria vencido essa grandiosa etapa.

Aos membros da banca pelas considerações e sugestões no texto do trabalho.

Aos amigos de Uberlândia Simone Vieira, Letícia Castejon e família, Thiago Taham e família, Janaína Fischer, Ricardo Pires, Cleuzilene Vieira, Taciana Soares, Cida Barros, Kássia Santos e Beatriz Silvério que jamais mediram esforços para me estenderem as mãos.

Aos amigos de Ituiutaba Jacson, Vanessa, Isaura, Sérgio Sanches e Karina pela amizade e fidelidade. À Dayane pelo carinho, boas conversas e risadas no laboratório que embalavam nossos experimentos

À equipe da UFU/Pontal, Prof. André Santos, Profa. Regina Takeuchi , Profa. Renata Lima, os técnicos João Batista, Magayver e Diesley, pela convivência, ajuda constante e amizade, em especial ao Prof. Anízio Márcio (UFU/Pontal) pelo pela disponibilidade e presteza em auxiliar na condução dos experimentos, por sanar minhas dúvidas e pelos bons papos no laboratório.

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto Federal do Triângulo Mineiro - IFTM/ Câmpus Ituiutaba, pela liberação total para conclusão dos estudos.

*"O homem se torna muitas vezes o que ele próprio acredita que é .
Se eu insisto em repetir para mim mesmo que não sou capaz de
realizar alguma coisa, é possível que realmente seja incapaz de fazê-la.
Ao contrário , se tenho convicção de que posso realizá-la,
mesmo que não a tenha no começo.*

Ghanhi

RESUMO

As interações entre as moléculas de aroma e outros compostos são frequentemente investigadas em sistemas binários e ternários (por exemplo, água, compostos de aroma, hidratos de carbono) para caracterizar mecanismos de liberação específicos. A influência de diferentes tipos de açúcar deve ser conhecida em situações em que eles fazem parte da solução de interesse. Contudo, a liberação de aromas de matrizes alimentares complexas é difícil de se prever e o conhecimento de dados de solubilidade, é útil no desenvolvimento de processos industriais. A solubilidade dos acetatos de butila e de etila em água pura e várias soluções aquosas de baixa viscosidade foi investigada. As soluções aquosas foram preparadas com glicose, frutose e sacarose com concentrações variando de 10-30 g L⁻¹. O método estático foi utilizado e as concentrações dos compostos aromatizantes, em equilíbrio termodinâmico, foram monitoradas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 5-25 °C, utilizando vasos encamisados de vidro *pyrex* conectados em série, denominados de células, interligados por uma mangueira de látex e conectados a um banho ultratermostatizado para controle da temperatura durante os ensaios experimentais. As amostras foram agitadas vigorosamente por 2 h e mantidas em repouso por 24 h, e somente após a etapa de repouso foram realizadas as amostragens em triplicata para injeção no cromatógrafo a gás. As solubilidades dos acetatos de butila e de etila nas misturas, assim como na água pura, aumentaram com o diminuição da temperatura. Os componentes aromatizantes, foram retidos mais extensivamente na presença de soluções com glicose, em comparação com a da água pura. Em algumas situações o tamanho molecular do açúcar influenciou negativamente a solubilidade dos ésteres, como foi o caso da sacarose, que por apresentar maior massa molecular competiu com a molécula de éster pela água. Todas as soluções aquosas tiveram um comportamento semelhante quanto a concentração de açúcar quando foi aumentada, embora era esperado que a massa molecular do açúcar pudesse a ter influência na concentração de equilíbrio. Os sistemas acetato-água-açúcar alcançaram tempo de equilíbrio termodinâmico em tempo igual a 22 h, tanto para o acetato de butila como para o acetato de etila. A técnica de cromatografia gasosa mostrou-se válida para determinar a solubilidade dos ésteres em água pura e em soluções aquosas. Além dos dados experimentais, também foi possível correlacionar os dados experimentais estimando parâmetros de quatro equações. Resultados de solubilidade do acetato de butila e etila em água estão em concordância com a literatura disponíveis. Os valores de solubilidade experimental e da literatura em água a 25°C do acetato de butila são 0,5917 g 100g⁻¹ e 0,5928 g 100g⁻¹, respectivamente. Já o valor de solubilidade experimental do acetato de etila foi igual a 7,1504 g 100g⁻¹ e da literatura 7,270 g 100g⁻¹. A correlação dos dados experimentais ajustados em software mostrou-se satisfatória.

PALAVRAS-CHAVE: éster, soluções aquosas; açúcares, solubilidade

ABSTRACT

Interactions between flavor molecules and other compounds are often investigated in binary and ternary systems (for example, water, aroma compounds, carbohydrates) to characterize specific release mechanisms. The influence of different types of sugar should be noted that in situations where they are part of the solution of interest. However, the release of aromas complex food matrices is difficult to predict and the knowledge of data solubility are useful in the development of industrial processes. Solubilities of butyl acetate and ethyl acetate from pure water and aqueous solutions of low viscosity was investigated. Aqueous solutions were prepared with sucrose, glucose and fructose in concentration range 10-30 g L⁻¹. The static method was used and the concentrations of aroma compounds in thermodynamic equilibrium was monitored by gas chromatography with a flame ionization detector (CG - FID). The experiments were performed in the temperature range of 5-25 °C, using jacketed Pyrex glass vessels connected in series, called cells, interconnected by a latex hose and connected to a thermostatic bath to control the temperature during the experimental trials. The samples were shaked for 2 h, then they were kept at rest for 24 h and only after these step, triplicate sampling of 1µL injection were carried out in the gas chromatograph. Solubilities of butyl acetate and the ethyl acetate mixtures and the pure water increased with decreasing temperature. The flavour components are retained more extensively in the presence of glucose solutions in comparison with that of pure water. In some situations the size of the sugar molecule showed negatively influence on the solubility of the esters, suchs as sucrose, that due to its higher molecular mass competed with the ester molecule by water. All aqueous solutions had a similar behavior as the sugar concentration was increased when, although it was expected that the molecular weight of sugar could have an influence on the equilibrium concentration. The acetate-water-sugar systems thermodynamic equilibrium reached time to time equal to 22 h, both as the butyl acetate to ethyl acetate. The gas chromatography was found to be valid to determine the solubility of the esters in pure water and in aqueous solutions. Besides the experimental data, it was also possible to correlate the experimental data by estimating parameters of four equations. Results solubility of ethyl acetate in water is in agreement with the literature. The experimental solubility and solubility available in the literature of butyl acetate in pure water at 25 °C are equal to 0.5917 g 100g⁻¹ and 0.5928 g 100g⁻¹, respectively. The value experimental solubility of ethyl acetate in pure water was equal to 7.1504 g 100g⁻¹ and the literature value is 7.270 g 100g⁻¹. The correlation of the experimental data set in software were satisfactory.

KEYWORDS: ester, aqueous solutions, sugars, solubility

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1.	Solubilidade.....	27
2.2.	Açúcares: características e propriedades.....	28
2.3.	Análise termodinâmica do processo de solubilização.....	30
2.4.	Equilíbrio líquido-líquido e solubilidade	32
2.5.	Métodos experimentais para determinação da solubilidade.....	33
2.5.1.	Métodos diretos	34
2.5.2.	Métodos indiretos	35
2.6.	Correlações, ajustes e modelagem de dados de solubilidade	42
2.7.	Compostos aromáticos aplicados na indústria alimentícia.....	47
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	50
3.1.	Aparato experimental	50
3.2.	Reagentes utilizados nos ensaios experimentais	51
3.3.	Preparação das soluções aquosas	52
3.4.	Ensaios experimentais	53
3.5.	Medições da solubilidade dos ésteres.....	53
3.6.	Curva de calibração.....	55
3.7.	Correlação dos resultados experimentais	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1.	Curva de Equilíbrio	58
4.2.	Solubilidade dos ésteres em água pura.....	60
4.2.1.	Solubilidades dos acetatos de butila e acetato de etila em água pura	60
4.3.	Acetato de butila.....	64
4.3.1.	Solubilidade do acetato de butila em função da temperatura em soluções com mesma concentração de açúcar.....	64
4.3.2.	Dados experimentais das solubilidades do acetato de butila em soluções contendo açúcares em diferentes concentrações	68
4.4.	Acetato de etila	72
4.4.1.	Solubilidades do acetato de etila em função da temperatura em soluções com mesma concentração de açúcar.....	72
4.4.2.	Dados experimentais das solubilidades do acetato de etila em soluções contendo açúcares em diferentes concentrações	77
4.5.	Correlação dos dados experimentais de solubilidade	80
4.5.1.	Ajustes de resultados de solubilidade em água pura	81

4.5.2. Ajustes dos resultados de solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas	88
4.5.3. Ajustes dos resultados de solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas	93
5 CONCLUSÃO.....	99
6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS	102
Apêndice A. Dados experimentais da solubilidades de acetato de butila e acetato de etila em água pura.....	109
Apêndice B. Dados experimentais da solubilidades de acetato de butila em soluções aquosas contendo açúcares.....	115
Apêndice C. Dados experimentais da solubilidades de acetato de etila em soluções aquosas contendo açúcares.....	141
Apêndice D – Curvas de calibração	167
Apêndice E – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade de acetato de butila e acetato de etila em água pura.....	176
Apêndice F – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas.....	180
Apêndice G – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas.....	192
Apêndice H – Monitoramento da temperatura da célula de equilíbrio.....	204

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura tridimensional química do acetato de etila.....	23
Figura 1.2 - Estrutura tridimensional química do acetato de butila.....	24
Figura 2.1 - Aparato experimental.....	35
Figura 2.2 - Aparato experimental.....	36
Figura 2.3 - Solubilidade do n-hexanol em água e em solução aquosa de sacarose em várias temperatura	37
Figura 2.4 - Solubilidade do ácido cítrico em água, etanol e em misturas de etanol e água, em função da temperatura , ajustadas por uma equação exponencial.	39
Figura 2.5 - Solubilidade do ácido cítrico em função da fração molar inicial de etanol (X ₂) na mistura líquida.....	39
Figura 2.6 - Variação da absorbância da mistura com o tempo à temperatura de 5 °C.....	41
Figura 3.1 - Esquema do aparato experimental	50
Figura 3.2 - Imagem da célula de equilíbrio.....	51
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do cromatógrafo a gás (Focus GC SSI/FID – Termo Eletron S.p.A.).....	54
Figura 3.4 - Ilustração do cromatógrafo Modelo Focus GC SSI/FID – Termo Eletron S.p.A.	55
Figura 4.1 - Curva de solubilidade (g 100g ⁻¹) em função do tempo de repouso (h) para acetato de butila soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L ⁻¹	58
Figura 4.2 - Curva de solubilidade (g 100g ⁻¹) em função do tempo de repouso (h) para acetato de etila em soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L ⁻¹	59
Figura 4.3 - Solubilidade do acetato de butila (g 100 g ⁻¹) em água pura em diferentes temperaturas.....	62
Figura 4.4 - Solubilidade do acetato de etila (g 100 g ⁻¹) em água pura em diferentes temperaturas.....	62
Figura 4.5 - Curva de solubilidade do acetato de butila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L ⁻¹	65
Figura 4.6 - Curva de solubilidade do acetato de butila (g 100 g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 20 g L ⁻¹	65
Figura 4.7 - Curva de solubilidade do acetato de butila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 30 g L ⁻¹	66

Figura 4.8 - Curva de solubilidade do acetato de butila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g L ⁻¹	69
Figura 4.9 - Curva de solubilidade do acetato de butila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de frutose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g L ⁻¹	70
Figura 4.10 - Curva de solubilidade do acetato de butila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de sacarose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g L ⁻¹	70
Figura 4.11 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L ⁻¹	73
Figura 4.12 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 20 g L ⁻¹	73
Figura 4.13 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 30 g L ⁻¹	74
Figura 4.14 - Solubilidade do acetato de etila em água e em solução aquosa de sacarose em várias temperatura.....	74
Figura 4.15 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g. L ⁻¹	78
Figura 4.16 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de frutose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g. L ⁻¹	78
Figura 4.17 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g ⁻¹) em função da temperatura para as soluções de sacarose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g L ⁻¹	79
Figura 4.18 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.1 para solubilidade de acetato de butila em água pura.....	82
Figura 4.19 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.1 para solubilidade de acetato de etila em água pura.....	83
Figura 4.20 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.2 para solubilidade de acetato de butila em água pura.....	84
Figura 4.21 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.2 para solubilidade de acetato de etila em água pura.....	84
Figura 4.22 - Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.3 para solubilidade de acetato de butila em água pura.....	85
Figura 4.23 - Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.3 para solubilidade de acetato de etila em água pura.....	86
Figura 4.24 - Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.4 para solubilidade de acetato de butila em água pura.....	87

Figura 4.25- Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.4 para solubilidade de acetato de etila em água pura	87
Figura A. 1- Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com T=5°C.....	110
Figura A. 2- Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com T=10°C.....	110
Figura A. 3 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com T=15°C.....	111
Figura A. 4 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com T=20°C.....	111
Figura A. 5 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com T=25°C.....	112
Figura A. 6 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com T=5°C.....	112
Figura A. 7 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com T=10°C.....	113
Figura A. 8 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com T=15°C.....	113
Figura A. 9 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com T=20°C.....	114
Figura A. 10 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com T=25°C.....	114
Figura B. 1 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L-1 em T=5°C	118
Figura B. 2 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L-1 em T=10°C	118
Figura B. 3 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L-1 em T=15°C	119
Figura B. 4 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L-1 em T=20°C	119
Figura B. 5 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L-1 em T=25°C	120
Figura B. 6 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L-1 em T=5°C	120

Figura B. 7 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L-1 em T=10°C	121
Figura B. 8 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L-1 em T=15°C	121
Figura B. 9 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L-1 em T=20°C	122
Figura B. 10 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L-1 em T=25°C	122
Figura B. 11 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=5°C	123
Figura B. 12 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=10°C	123
Figura B. 13 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=15°C	124
Figura B. 14 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=20°C	124
Figura B. 15 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=25°C	125
Figura B. 16 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=5°C	125
Figura B. 17 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=10°C	126
Figura B. 18 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=15°C	126
Figura B. 19 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=20°C	127
Figura B. 20 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=25°C	127
Figura B. 21 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=5°C	128
Figura B. 22 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=10°C	128
Figura B. 23 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=15°C	129

Figura B. 24 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=20°C	129
Figura B. 25 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=25°C	130
Figura B. 26 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=5°C	130
Figura B. 27 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=10°C	131
Figura B. 28 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=15°C	131
Figura B. 29 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=20°C	132
Figura B. 30 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=25°C	132
Figura B. 31 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L-1 em T=5°C	133
Figura B. 32 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L-1 em T=10°C	133
Figura B. 33 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L-1 em T=15°C	134
Figura B. 34 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L-1 em T=20°C	134
Figura B. 35 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L-1 em T=25°C	135
Figura B. 36 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L-1 em T=5°C	135
Figura B. 37 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L-1 em T=10°C	136
Figura B. 38 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L-1 em T=15°C	136
Figura B. 39 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L-1 em T=20°C	137
Figura B. 40 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L-1 em T=25°C	137

Figura B. 41 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=5°C.....	138
Figura B. 42 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=10°C.....	138
Figura B. 43 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=15°C.....	139
Figura B. 44 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=20°C.....	139
Figura B. 45 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=25°C.....	140
Figura C. 1- Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L ⁻¹ em T=5°C.....	144
Figura C. 2 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L ⁻¹ em T=10°C.....	144
Figura C. 3 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L ⁻¹ em T=15°C.....	145
Figura C. 4 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L ⁻¹ em T=20°C.....	145
Figura C. 5 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L ⁻¹ em T=25°C.....	146
Figura C. 6 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L ⁻¹ em T=5°C.....	146
Figura C. 7 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L ⁻¹ em T=10°C.....	147
Figura C. 8 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L ⁻¹ em T=15°C.....	147
Figura C. 9 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L ⁻¹ em T=20°C.....	148
Figura C. 10 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L ⁻¹ em T=25°C	148
Figura C. 11 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L ⁻¹ em T=5°C.....	149
Figura C. 12 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L ⁻¹ em T=10°C.....	149

Figura C. 13 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=15°C.....	150
Figura C. 14 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=20°C.....	150
Figura C. 15 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L-1 em T=25°C.....	151
Figura C. 16 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=5°C.....	151
Figura C. 17 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=10°C.....	152
Figura C. 18 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=15°C.....	152
Figura C. 19 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=20°C.....	153
Figura C. 20 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L-1 em T=25°C.....	153
Figura C. 21 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=5°C	154
Figura C. 22 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=10°C	155
Figura C. 23 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=15°C	155
Figura C. 24 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=20°C	156
Figura C. 25 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L-1 em T=25°C	156
Figura C. 26 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=5°C	157
Figura C. 27 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=10°C	157
Figura C. 28 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=15°C	158
Figura C. 29 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L-1 em T=20°C.....	158

Figura C. 30 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L ⁻¹ em T=25°C	159
Figura C. 31 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L ⁻¹ em T=5°C	159
Figura C. 32 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L ⁻¹ em T=10°C	160
Figura C. 33 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L ⁻¹ em T=15°C	160
Figura C. 34 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L ⁻¹ em T=20°C	161
Figura C. 35 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L ⁻¹ em T=25°C	161
Figura C. 36 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L ⁻¹ em T=5°C	162
Figura C. 37 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L ⁻¹ em T=10°C	162
Figura C. 38 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L ⁻¹ em T=15°C	163
Figura C. 39 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L ⁻¹ em T=20°C	163
Figura C. 40 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L ⁻¹ em T=25°C	164
Figura C. 41 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=5°C	164
Figura C. 42 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=10°C	165
Figura C. 43 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=15°C	165
Figura C. 44 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=20°C	166
Figura C. 45 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L ⁻¹ em T=25°C	166
Figura D.1 - Curva de calibração de Acetato de butila em água	167
Figura D.2 - Curva de calibração de Acetato de etila em água	167

Figura D.3 Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Glicose 10g L ⁻¹	168
Figura D.4 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Frutose 10g L ⁻¹	169
Figura D.5 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Sacarose 10g L ⁻¹	169
Figura D.6 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Glicose 20g L ⁻¹	169
Figura D.7 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Frutose 20g L ⁻¹	170
Figura D.8 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Sacarose 20g L ⁻¹	170
Figura D.9 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Glicose 30g L ⁻¹	171
Figura D.10 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Frutose 30g L ⁻¹	171
Figura D.11 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de Sacarose 30g L ⁻¹	171
Figura D.12 - Curva de calibração de Acetato de Etila em solução de Glicose 10g L ⁻¹	172
Figura D.13 - Curva de calibração de Acetato de Etila em solução de Frutose 10g L ⁻¹	172
Figura D.14 - Curva de calibração de Acetato de Etila em solução de Sacarose 10g L ⁻¹	172
Figura D.15 - Curva de calibração de Acetato de Etila em solução de Glicose 20g L ⁻¹	173
Figura D.16 - Curvas de calibração de Acetato de Etila em solução de Frutose 20g L ⁻¹	173
Figura D.17 - Curvas de calibração de Acetato de Etila em solução de Sacarose 20g L ⁻¹	174
Figura D.18 - Curvas de calibração de Acetato de Etila em solução de Glicose 30g L ⁻¹	174
Figura D.19 - Curvas de calibração de Acetato de Etila em solução de Frutose 30g L ⁻¹	174
Figura D.20 - Curvas de calibração de Acetato de Etila em solução de Sacarose 30g L ⁻¹	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Solubilidade dos açúcares em 100 g de água.	29
Tabela 2.2 - Solubilidade do acetato de etila, C_{eq} (g _{sólido} / g _{solução}) em soluções aquosas de frutose em temperaturas de 5, 10 e 20 °C.	41
Tabela 2.3 - Parâmetros de interação dos sistemas considerando todos os modelos termodinâmicos via aplicação do MLM e do algoritmo ED _{sp}	46
Tabela 3.1 - Especificação dos reagentes utilizados nos ensaios experimentais	52
Tabela 3.2 - Condições experimentais empregadas nas células de equilíbrio.....	52
Tabela 4.1– Solubilidade dos ésteres (g 100 g ⁻¹) em água pura em diferentes temperaturas...	61
Tabela 4.3- Solubilidade (g 100g ⁻¹) de acetato de etila em água disponível na literatura	63
Tabela 4.4 – Solubilidades do acetato de butila (g 100 g ⁻¹) em diferentes soluções de açúcar e temperaturas no sistema Água (1) + Açúcar (2) + Acetato de Butila (3).....	67
Tabela 4.5 – Solubilidades experimentais do acetato de etila (g 100 g ⁻¹) em diferentes soluções de açúcar e temperaturas no sistema Água (1) + Açúcar (2) + Acetato de Etila (3) .	76
Tabela 4.6 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.1 em sistemas contendo e acetato de butila e acetato de etila em água pura.....	82
Tabela 4.7 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.2 em sistemas contendo e acetato de butila e acetato de etila em água pura.....	83
Tabela 4.8 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.3 em sistemas contendo e acetato de butila e acetato de etila em água pura.....	85
Tabela 4.9 Parâmetros obtidos com a Equação 3.4 em sistemas contendo e acetato de butila e acetato de etila em água pura.....	86
Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.1 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila.....	89
Tabela 4.11 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.2 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila.....	90
Tabela 4.12 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.3 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila	91
Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.4 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila	92
Tabela 4.14 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.1 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila	94

Tabela 4.15 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.2 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila	95
Tabela 4.16 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.3 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila	96
Tabela 4.17 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.4 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila	97
Tabela A.1 - Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Butila em Água	103
Tabela A.2 - Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Etila em Água	103
Tabela B.1 - Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Butila em soluções de açúcares com concentração igual 10 g L^{-1}	115
Tabela B.2 Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Butila em soluções de açúcares com concentração igual 20 g L^{-1}	116
Tabela B.3 - Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Butila em soluções de açúcares com concentração igual 30 g L^{-1}	117
Tabela C.1 - Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Etila em soluções de açúcares com concentração igual 10 g L^{-1}	141
Tabela C.2 - Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Etila em soluções de açúcares com concentração igual 20 g L^{-1}	142
Tabela C.3 - Dados experimentais de solubilidade de Acetato de Etila em soluções de açúcares com concentração igual 30 g L^{-1}	143
Tabela H. 1- Monitoramento da temperatura dentro da célula de equilíbrio	204

LISTA DE SÍMBOLOS

a_i	-	atividade do componente i
a_{ij}	-	parâmetro de interação biária
ΔH	-	entalpia
μ	-	potencial químico
p	-	pressão
R	-	constante universal dos gases
T	-	temperatura
f	-	fugacidade
i	-	componente
σ	-	desvio padrão
a	-	parâmetro da Equação 3.1
b	-	parâmetro da Equação 3.1
c	-	parâmetro da Equação 3.1
a'	-	parâmetro da Equação 3.2
b'	-	parâmetro da Equação 3.2
c'	-	parâmetro da Equação 3.2
a''	-	parâmetro da Equação 3.3
b''	-	parâmetro da Equação 3.3
c''	-	parâmetro da Equação 3.3
a'''	-	parâmetro da Equação 3.4
b'''	-	parâmetro da Equação 3.4
c'''	-	parâmetro da Equação 3.4
R^2	-	coeficiente de correlação quadrática
ξ_i	-	concentração unitária do componente i
λ	-	comprimento de onda
α	-	fase α
γ	-	coeficiente de atividade
β	-	fase β
x	-	fração molar
S	-	solubilidade
\bar{S}	-	solubilidade média
G	-	energia de Gibbs
\wedge	-	mistura
C	-	concentração
t	-	tempo
X_i	-	fração molar do componente i
N	-	número de componentes
t	-	total
m	-	molalidade

SIGLAS

CAS	-	Chemical Abstracts Service
AC	-	Área cromatográfica
Área ₁	-	Área cromatográfica - primeira amostra
Área ₂	-	Área cromatográfica - segunda amostra
Área ₃	-	Área cromatográfica - terceira amostra
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-	Sacarose
C ₈ H ₁₄ O ₆		Frutose
C ₄ H ₈ O ₂	-	Acetato de Etila
C ₆ H ₁₂ O ₂	-	Acetato de Butila
C ₆ H ₁₂ O ₆	-	Glicose
CO ₂	-	Dióxido de carbono
CG	-	Cromatógrafo a gás
DMF	-	dimetilformamida
ELL	-	Equilíbrio Líquido Líquido
ED	-	Evolução diferencial
FID	-	Flame Ionization Detector
H ₂ O	-	Água
Li ₂ SO ₄	-	Sulfato de lítio
N ₂	-	Molécula de Nitrogênio
NaOH	-	Hidróxido de Sódio
NIST	-	National Institute of Standards and Technology
NP ^{EXP}	-	Número de Pontos Experimentais
NRTL	-	Non Random Two Liquids
RPM	-	Rotações por minuto
UNIFAC		Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	-	UNIversal QUAsiChemical
U.V.	-	Ultravioleta
DRM	-	Desvios dos Resíduos Médios
MLM	-	Método de Levenberg-Marquardt
pH	-	Potencial hidrogeniônico

1 INTRODUÇÃO

Aromas e sabores de fruta são o resultado de uma especial variedade e mistura de diferentes metabólitos. Enquanto açúcares e ácidos podem contribuir para a doçura e a acidez, o aroma é derivado a partir de combinações de moléculas voláteis. As proporções diferentes dos componentes voláteis e a presença ou ausência de vestígios de componentes, muitas vezes determinam as propriedades de aroma (AYALA-ZAVALA et al., 2004).

Ésteres são compostos orgânicos produzidos através da reação química denominada de esterificação: ácido carboxílico e álcool reagem entre si e os produtos da reação são éster e água. Ésteres na forma de essências são obtidos através da reação com ácidos e alcoóis de cadeia curta. Este produto de ésteres é muito usado em indústrias de alimentos, ele permite a atribuição de diferentes sabores e aromas aos produtos artificiais. Em geral, os ésteres, principalmente os de baixa massa molar, apresentam aromas agradáveis, estando presentes em frutas e flores (MCMURRY, 1997).

O acetato de etila apresenta, também, como denominação química os nomes de etanoato de etila e éter acético. Sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 1.1, apresenta número de registro CAS 141-78-6, possui a fórmula química $C_4H_8O_2$ e tem como características ser incolor, inflamável, solúvel em clorofórmio, álcool, éter e é levemente solúvel em água. Também é utilizado na fabricação de aromatizantes, essências artificiais de fruta e em produtos farmacêuticos (SOLOMONS, 1983; NIST, 2014).

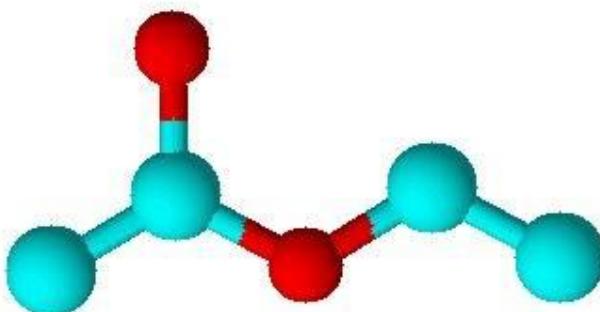


Figura 1.1 - Estrutura tridimensional química do acetato de etila

Já o acetato de butila ou também denominado de etanoato de butila, que tem seu número CAS 123-86-4 apresenta a fórmula $C_6H_{12}O_2$ e tem como características ser um líquido incolor, ser solúvel em álcool, éter e hidrocarbonetos, pouco solúvel em água. Ele é o responsável por conferir o sabor de maçã verde às balas e gomas de mascar, por exemplo. Sua estrutura química é apresentada na Figura 1.2 (SOLOMONS, 1983; NIST, 2014).

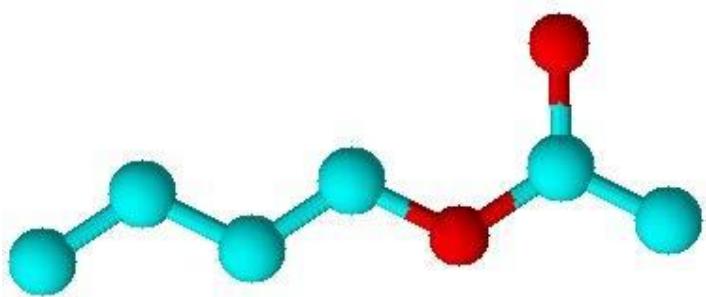


Figura 1.2 - Estrutura tridimensional química do acetato de butila

Alimentos, naturais ou processados, são preservados por diferentes vias, tais como diminuindo o conteúdo de água, adicionando conservantes ou simplesmente através do armazenamento a baixas e/ou temperaturas abaixo de zero. Baixas temperaturas e temperaturas abaixo de zero também são importantes durante o processamento, formulação e especialmente na armazenagem (COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b).

O controle de temperatura durante estas operações unitárias é de importância principal para preservar a cadeia de frio para manter as características de alimentos. Entre estas características o sabor é uma, ou talvez, a característica mais importante em alimentos. Vários compostos aromáticos são responsáveis e constituem o sabor e aroma na formulação de alimentos e bebidas (COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b).

A solubilidade é a concentração de soluto dissolvido em um solvente em equilíbrio com o soluto puro, 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 (ANDRADE; MARTINS; SILVA, 2004). Alguns pares de líquidos puros, quando misturados em proporções apropriadas a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato acontece devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL). O estado de

equilíbrio termodinâmico é buscado por todos os sistemas. A termodinâmica fornece um critério de estabilidade que deve ser satisfeito, estabelecendo que, a uma temperatura e pressão constantes, um estado estável é aquele que apresenta um mínimo na energia livre de Gibbs (SMITH; VAN NESS; ABBOOT, 2009).

Ainda, o conhecimento da termodinâmica de equilíbrio de aromas solubilizados em fase aquosa em bebidas ou submetidos a baixas temperaturas, tais como solubilidade, no modelo de alimentos em média a baixas temperaturas permitirá uma melhor compreensão das interações físico-químicas intermoleculares de substâncias voláteis nesses sistemas. É ainda, bastante complicado, explicar o fenômeno da adição de açúcares em bebidas e a consequente variação do aroma e sabor da mesma (COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b).

A revisão de literatura mostra que, até então, existem poucos estudos (COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b) que avaliem os efeitos do aumento da temperatura do sistema na concentração dos aromatizantes artificiais em sistemas líquidos, na presença de diferentes tipos de alguns açúcares, tais como glicose, frutose e sacarose, por exemplo. Dados experimentais de equilíbrio, seguramente, possibilitam compreender, de forma mais clara e segura, os efeitos da concentração de açúcares e da temperatura, na concentração de equilíbrio de aromatizantes artificiais, bem como contribuir na modelagem da fase líquida, ou seja, no desenvolvimento e uso de modelos de coeficientes de atividade para o projeto de embalagens e estocagem de produtos consumíveis.

Este trabalho tem como objetivo geral utilizar o método estático para determinação experimental da solubilidade de dois ésteres (ou aromas), acetato de etila e acetato de butila, em soluções aquosas insaturadas de diferentes concentrações de glicose, sacarose e frutose, em temperaturas de 5 a 25 °C.

Como objetivos específicos deste estudo têm-se:

- Verificar o efeito da presença de um açúcar, em solução aquosa e concentração abaixo da saturação, na solubilidade do acetato de etila e de butila.
- Avaliar o efeito da natureza dos açúcares glicose, frutose e sacarose nas concentrações iguais a 10, 20 e 30 g L⁻¹.
- Discutir a interação da molécula de açúcar com o éster em termos de tamanho e massa molecular afetando a solubilidade final do aroma;
- Avaliar efeitos da adição de calor, ou seja, da temperatura no valor da concentração de equilíbrio dos dois acetatos.

- Avaliar o ajuste dos dados experimentais de solubilidade a partir de equações empíricas apontando os melhores resultados através de estudos estatísticos do coeficiente de correlação quadrático (R^2) bem como dos resíduos médios (R.M);

Ademais, os dados experimentais de equilíbrio obtidos enriquecerão a literatura contribuindo para cálculo de equipamentos e o projeto de condições de embalagem, estocagem e armazenamento de produtos que contenha algum composto que confira aroma e sabor em baixas temperaturas.

No Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, serão apresentadas as técnicas existentes na literatura para se determinar a solubilidade de um soluto, características dos açúcares e ésteres empregados no estudo, bem como mecanismos de análise termodinâmica para solubilidade.

O procedimento experimental para obtenção dos dados de solubilidade de acetato de butila e etila, encontra-se descrito no Capítulo 3. Neste capítulo, serão informadas, detalhadamente, os equipamentos, materiais e as técnicas de análise adotadas que, via de regra, estão em concordância com os artigos científicos encontrados na literatura.

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 ajustados, em função da temperatura e da concentração dos açúcares em questão. Desta forma, foi feito um ajuste de parâmetros empregando-se quatro equações, sendo elas uma de potência, e outras três equações empíricas. São também mostrados neste capítulo os resultados e a avaliação dos ajustes dos dados experimentais de solubilidades para equações previamente selecionadas

Por fim, a conclusão sobre a solubilidade dos ésteres estudados em soluções água-glicose, água-frutose e água-sacarose no que diz respeito a influência da temperatura e da concentração e natureza dos açúcares encontram-se no Capítulo 5. E na seção "Apêndice" são mostrados representações gráficas e tabelas complementares a cerca dos dados experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solubilidade

A solubilidade de um soluto em um dado solvente é definida como a concentração da solução saturada (RUSSEL, 2008). Assim, 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 (ANDRADE; MARTINS; SILVA, 2004).

Em termos de solubilidade, o caráter polar ou apolar de uma substância influí diretamente em sua polaridade, onde em determinadas substâncias terão maior ou menor solubilidade. Dessa forma, substâncias polares tendem a se dissolver em líquidos polares e substâncias apolares, em líquidos apolares. Assim, a regra geral é formulada como semelhante dissolve semelhante (LEE, 1999). Contudo, 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 (ANDRADE; MARTINS; SILVA, 2004).

A água possui uma importante habilidade que é a de dissolver muitos tipos de substâncias como compostos iônicos (LEE, 1999). Em presença de íons ou de moléculas com grupos hidrofílicos, há formação de diversos tipos de ligações entre moléculas de soluto e da água. A presença dessas ligações altera a formação de agregados de moléculas de água e a proporção de moléculas de água livre. A intensidade da mudança na estrutura da água líquida pela presença de íons ou grupos hidrofílicos não iônicos depende da força iônica do soluto ou da maior ou menor polaridade desses grupos (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

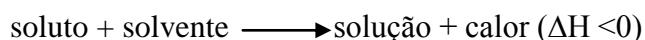
De acordo com Ran et al. (2002) o estudo e determinação de modelos preditivos para a solubilidade de solutos em solventes são extremamente importantes em diversos setores ligados à engenharia industrial. A solubilidade de compostos orgânicos em água é um dado importante em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e em aplicações ambientais. Alguns autores se preocupam, exclusivamente, em obter dados para uma única temperatura sem avaliar o comportamento da solubilidade em função da temperatura.

Alguns solutos são infinitamente solúveis em um dado solvente, o que indica que haverá uma facilidade de se misturarem em qualquer proporção, ao passo que outros têm solubilidade muito baixa e são conhecidos como parcialmente solúveis ou ligeiramente solúveis (RUSSEL, 2008).

Se o processo de dissolução de um soluto é endotérmico, um equilíbrio de solubilidade pode ser escrito como:



ou, se for exotérmico,



onde ΔH é a variação de entalpia da dissolução ou o calor de dissolução.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, pode-se alterar este equilíbrio através da mudança de temperatura. No caso endotérmico, uma elevação da temperatura desloca o equilíbrio para a direita aumentando a solubilidade. Já no caso exotérmico, uma elevação de temperatura altera o equilíbrio para a esquerda, favorecendo o soluto não dissolvido e assim, diminuindo a solubilidade. Contudo, exceções à regra podem ocorrer, quando o ΔH_{sol} (calor de dissolução) é negativo e dessa forma a solubilidade deve diminuir com o aumento da temperatura como é o caso da solução de Li_2SO_4 (RUSSEL, 2008; LEE, 1999).

2.2. Açúcares: características e propriedades

Os açúcares são geralmente sólidos cristalinos, incolores e têm sabor adocicado. São compostos naturais, e o mais conhecidos entre eles é a sacarose, que talvez seja o adoçante mais antigo. Como regra geral, os açúcares são facilmente solúveis em água (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

Todos os açúcares são solúveis em água fria, mas há variação de 30 a 80% na solubilidade. Ainda, podem ser obtidos de fontes renováveis, ocorrem em diversas estruturas e graus de polimerização, apresentam variadas propriedades físicas e químicas, são suscetíveis a modificações físicas e químicas e são biodegradáveis (OETTERER; REGITAN-D'ARCE; SPOTO, 2006).

A elevada solubilidade de alguns açúcares constitui-se em propriedade importante em termos de preservação e textura dos alimentos. As diferenças de solubilidade, em temperatura ambiente, entre açúcares estão apresentadas na Tabela 2.1 (BOBBIO; BOBBIO, 2001). A frutose é a mais solúvel e a maltose, a menos.

Analizando a Tabela 2.1 observa-se que a solubilidade dos açúcares apresentados aumenta significativamente com a elevação da temperatura e também que a frutose é altamente solúvel em água, sendo esse açúcar mais solúvel em água do que a glicose e a sacarose. Por exemplo, a 45 °C, 100 g de água dissolvem 573 g de frutose e 191 g de glicose e 249 g de sacarose (WATANABE, 1978).

Tabela 2.1 - Solubilidade dos açúcares em 100 g de água.

Temperatura (°C)	Glicose	Frutose	Sacarose
	g 100 g ⁻¹		
20	86,5	368	204
25	111	408	211
30	121	446	219
35	138	487	229
40	158	539	238
45	191	573	249
50	242	662	260
55	272	740	273

(Fonte: Watanabe, 1978)

Um dos monossacarídeos encontrados na natureza com frequência é a D-glicose, conhecida também como açúcar de milho, e é uma das principais fontes de energia dos organismos vivos (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

Já a frutose é também conhecida como o açúcar das frutas e ocorre em grande quantidade na natureza, principalmente em frutas e mel (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

A sacarose, açúcar de cana de açúcar e de beterraba, é o dissacarídeo mais importante, tanto pela quantidade quanto pela frequência com que é encontrado na natureza, e ainda pela expressividade na alimentação humana (BOBBIO; BOBBIO, 2003).

Apesar do processo de solubilização dos carboidratos em água ser, muitas das vezes, entendido como um processo simples e bem conhecido, ele está longe de ser completamente entendido. A presença dos carboidratos na água perturba a estrutura das ligações de hidrogênio e estas provocam alterações nas conformações dos carboidratos (DASHNAU, SHARP; VANDERKOOI, 2005; KIRSCHNER; WOODS, 2001).

A energia associada à solubilização envolve uma ruptura das interações intermoleculares entre as moléculas de carboidratos e as moléculas de água com elas próprias seguida pela formação de novas interações entre as moléculas de dois componentes. A energia da rede do carboidrato na forma cristalina é grande e dominante em relação ao processo de solubilização (MILLER; DE PABLO, 2000).

2.3. Análise termodinâmica do processo de solubilização

De acordo com PRAUSNITZ et al. (1999), ao se discutir solubilidade de solutos não voláteis, deve-se primeiramente observar a termodinâmica das soluções que contêm um soluto não volátil em um solvente volátil. Para um componente i , à temperatura, pressão e composição conhecidas, a atividade a_i e o coeficiente de atividade γ_i 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 R é a constante universal de gases perfeitos, T é a temperatura absoluta, μ_i^0 representa o potencial químico de i em um estado padrão convenientemente definido e ξ_i é alguma concentração convenientemente definida. Para misturas de líquido 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 .

Em 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 (T) e pressão (p) do sistema, não é o estado padrão conveniente porque na 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:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (2.2)$$

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

Revisão Bibliográfica

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 $\gamma_i \rightarrow 1$, $\xi_i \rightarrow 0$.

Ainda, não é correto afirmar que o estado padrão para o soluto é o soluto à temperatura e pressão do sistema na diluição infinita; pois, na diluição infinita, o potencial químico do soluto é infinito. O potencial químico do soluto i no estado padrão deve estar em uma concentração fixa (não nula). Essa concentração é unitária. A concentração unitária é usada porque tem logaritmo zero.

Dessa forma, considerando que $\xi_i = c_i$ (mol L⁻¹), a equação anterior fica:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^{(c)} c_i) \quad (2.3)$$

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. Considerando que $\xi_i = m_i$, obtém-se

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^{(m)} m_i) \quad (2.4)$$

onde $\gamma_i^{(m)}$ é o coeficiente de 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 $m_i \rightarrow 0$.

Desta forma, o conhecimento do potencial químico de um componente i numa mistura requer que se proponha, ou se conheça, um modelo de coeficiente de atividade. Os modelos mais tradicionais são Margules, Wilson, NRTL e UNIQUAC (PRAUSNITZ et al., 1999).

Convenientemente, a grandeza potencial químico será substituída pela fugacidade do componente i na mistura (\hat{f}_i) para estudar e calcular o equilíbrio de fases dos sistemas.

2.4. Equilíbrio líquido-líquido e solubilidade

Existe equilíbrio termodinâmico de fases em um sistema – que não possui interações com a vizinhança – quando não se observa macroscopicamente mudanças nas suas variáveis (pressão, temperatura e concentração) num determinado período e a inexistência de fluxos líquidos de massa e/ou energia. A condição para o equilíbrio de fases de um sistema à temperatura e pressão constantes pode ser escrita com o auxílio da segunda lei da termodinâmica como:

$$T, p = \text{constante} \Rightarrow G = \text{mínima}$$

ou seja, o equilíbrio mínimo pode ser estudado através da minimização da energia de Gibbs (G) do sistema, numa dada pressão e temperatura.

Ao se discutir estabilidade e equilíbrio, segundo Smith, Van Ness e Abbott (2009), o estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado no qual a energia de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças em especificadas temperaturas e pressões. Contudo, no estado de equilíbrio podem ocorrer variações diferenciais no sistema, a T e p constantes, sem produzir qualquer variação na G^t (Energia de Gibbs Total). Assim, tem-se:

$$(dG^t)_{T,p} = 0 \quad (2.5)$$

Quando a mistura de dois líquidos ocorre a T e p constantes, a energia de Gibbs total deve diminuir, porque o estado da mistura pode ser um estado de menor energia de Gibbs em relação ao estado dos líquidos não misturados.

Alguns pares de espécies químicas, quando misturadas em certa faixa de composições molares (x_i), para formar uma única fase líquida, podem não satisfazer o critério de estabilidade, pela equação abaixo apresentado:

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_i^2} > 0 \quad (T, p \text{ const.}) \quad (2.6)$$

Considerando as faixas de composições, tais sistemas se dividem em duas fases líquidas com composições diferentes e se essas fases estão em equilíbrio termodinâmico, o fenômeno é conhecido como equilíbrio líquido-líquido (ELL), que é muito importante em operações industriais.

Os critérios de equilíbrio para o ELL levam em consideração a uniformidade de T , p e da fugacidade \hat{f}_i de cada espécie química (i) em ambas as fases (α e β). E que, no equilíbrio, tem-se a igualdade das fugacidades, assim

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.7)$$

sendo N o número de espécies químicas na mistura. Considerando fases líquidas, adota-se a representação da equação das fugacidades através da abordagem gama, ou seja, empregando-se os coeficientes de atividade (γ_i). Estes coeficientes medem o grau de afastamento do componente i da mistura em relação ao comportamento ideal, conforme Equação 2.8:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^{o\alpha} = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^{o\beta} \quad (2.8)$$

É importante ressaltar que o coeficiente de atividade considera tanto a disposição das moléculas quanto a formação ou quebra de ligações entre as moléculas no processo de misturas dos componentes puros. E se cada espécie pura pode existir como líquido na temperatura do sistema, $f_i^{o\alpha} = f_i^{o\beta} = f_i$, e desta forma, tem-se:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.9)$$

2.5. Métodos experimentais para determinação da solubilidade

De acordo com Dohrn e Brunner (1995) as metodologias experimentais no estudo de equilíbrio de fases podem ser apresentadas em duas classes, considerando o modo de como a composição dos componentes nas fases é investigada. Assim, têm-se os métodos analíticos (diretos simplificados) e os sintéticos (indiretos).

2.5.1. Métodos diretos

Os métodos diretos são aqueles em que se quantifica a massa do soluto e solvente, obtendo-se a fração molar do soluto no solvente, ou seja, a solubilidade do composto de interesse.

Poulson et al. (1999) determinaram a solubilidade de tolueno em soluções aquosas salinas. As soluções salinas com três concentrações diferentes foram preparadas e alíquotas de 10 g destas soluções foram transferidas para tubos de vidro, no qual foram acrescentados 0,4 g de tolueno. Esses tubos foram agitados mecanicamente por 72 h, e então as amostras foram centrifugadas por 8 min em rotação igual a 2000 rpm, para separar o tolueno líquido da solução aquosa. Concentrações de tolueno nas soluções salinas foram medidas através de espectrofometria UV-visível com comprimento de onda (λ) de 261,3 nm.

Malagoni e Franco Jr. (2007) estudaram a solubilidade de compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos e organoclorados, utilizando um sistema dinâmico de medida, à temperatura ambiente. As misturas de interesse (1,2-dicloroetano e água, cloreto de metileno e água, tolueno e água pentano e água hexano e água e heptano e água) foram preparadas diretamente na célula de equilíbrio líquido-líquido e todos os sistemas foram diluídos, com fração molar do soluto em água.

O equipamento desse estudo consistiu de dois vasos de vidro *pyrex*, denominados células, interligados por um tubo de aço inoxidável com dispositivo para manter a temperatura superior a 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 gás saturado com 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. O processo de dissolução foi monitorado por amostragens analisadas por cromatografia gasosa com detecção de chama, no qual obteve-se a concentração das soluções.

O entendimento do comportamento das fases das espécies envolvidas é essencial no projeto de processos de separação e na operação de unidade de separação em indústrias químicas e outras indústrias correlacionadas. Obter dados completos de equilíbrio, em muitas situações, é impossível, devido ao longo tempo despendido para obtê-los e também pelo alto custo da análise. Portanto, desta forma, modelos e parâmetros são obtidos através de um número mínimo de experimentos. Uma técnica indireta para se obter dados de solubilidade é

medir coeficientes de atividade à diluição infinita. Inúmeros métodos para medir coeficientes de atividade à diluição infinita estão disponíveis (ORBEY; SANDLER, 1991). De acordo com Gmehling et al. (1998) alguns métodos clássicos são a eboliometria, células estática, cromatografia líquido-líquido e cromatografia gás-líquido.

2.5.2. Métodos indiretos

Nos métodos sintéticos ou indiretos, prepara-se uma mistura de composição conhecida em uma célula de equilíbrio e então, observa-se o comportamento, já os métodos analíticos envolvem a determinação das composições das fases em coexistência. Desta forma, amostras de cada fase podem ser recolhidas e analisadas fora da célula de equilíbrio, à pressão normal. Esta última metodologia foi a escolhida e aplicada neste estudo.

A solubilidade de cloreto de sódio e potássio em misturas de solventes em diferentes temperaturas foi avaliada por Pinho e Macedo (1996). Após 2 h de agitação o sistema foi mantido em repouso e com uma seringa termostatizada foi realizada a amostragem e analisada por gravimetria. A Figura 2.1 apresenta o esquema do aparato utilizado pelos autores.

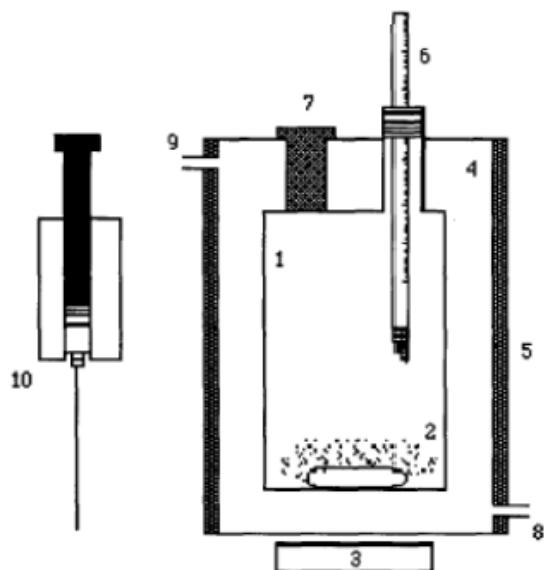


Figura 2.1 - Aparato experimental (1. Solução, 2. Excesso de sal, 3. Agitador magnético, 4. Camisa, 5. Isolante, 6. Termômetro, 7. Septo, 8. Entrada de água para termostatização, 9. Saída de água para termostatização, 10. Seringa termostatizada). - (Extraído de PINHO; MACEDO, 1996).

Misturas de n-butanol e água, metanol e hexano, benzeno e água, foram estudadas em um aparato experimental para coleta de dados de sistemas binários em fase líquida desenvolvido por OLIVEIRA (2004). Este aparato (Figura 2.2) consistia em três células de equilíbrio conectadas em série por mangueiras de látex à um banho termostatizado e foram operados isotermicamente em temperaturas que variavam de 5 a 80 °C, em pressão igual a 692 mm Hg.

As células foram alimentadas com soluções previamente preparadas e após atingir o equilíbrio, as fases foram amostradas e analisadas por cromatografia gasosa. Através de curvas de calibração foram determinadas as concentrações molar de equilíbrio. Os dados obtidos foram comparados com a literatura disponível e permitiram observar boa eficiência do aparato desenvolvido.

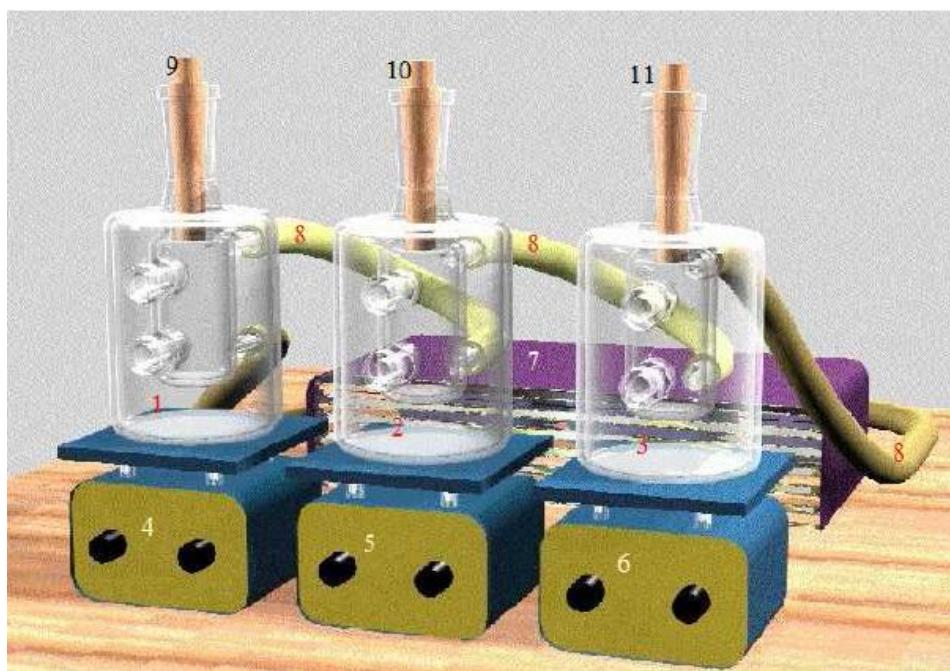


Figura 2.2 - Aparato experimental - (1, 2 3. Células de equilíbrio; 4, 5 e 6 Agitadores magnéticos ; 7 banho termostático; 8 mangueiras de látex; 9, 10 e 11 posicionamento dos termopares (Extraído de Oliveira, 2004).

Oliveira et al. (2006) determinaram a solubilidade do ácido benzóico em água pura e em misturas binárias de solventes (água-etanol, água-1,4 dioxiano e água-DMF), em temperaturas variando de 303,3 a 353 K. Nos ensaios experimentais, o autor utilizou-se de um aparato que consistia em um vaso encamisado de vidro *pyrex*, acoplado em banho termostatizado e apoiado em um agitador magnético, a célula era alimentada

gravimetricamente utilizando de uma balança analítica. Após a estabilização da temperatura do banho termostatizado, a célula já alimentada era agitada por 1,5 h e mantida posteriormente em decantação por 2 h. A amostragem era realizada por meio de uma seringa de vidro e a análise era realizada por titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) em concentração conhecida. Por estequiometria da reação de neutralização do ácido benzóico, a quantidade de ácido presente nas amostras eram determinadas e os dados de solubilidade do ácido no solvente obtidas.

O estudo da solubilidade de nove componentes aromáticos (acetona, 2-butanona, 2-hexanona, 2-octanona, acetato de etila, butanoato de etila, n-hexanol e n-hexanal) foi avaliada por Covarrubias-Cervantes et al. (2005b). Os autores introduziram em um frasco hermeticamente fechado 2 mL de solução aquosa e 0,5 mL do componente aromático puro e com o auxílio de um agitador magnético promoveu o máximo de contato entre as fases. Após atingir o equilíbrio, o frasco foi centrifugado por 20 min a 5000 rpm em temperatura igual a 25°C e, posteriormente, a amostra foi injetada em um cromatógrafo a gás (CG). A quantidade de aroma solúvel em fase aquosa foi calculada pela interpolação dos picos das áreas de uma curva padrão.

A Figura 2.3 reporta as curvas de solubilidade do n-hexanol em função da temperatura em água e em diferentes concentrações de sacarose.

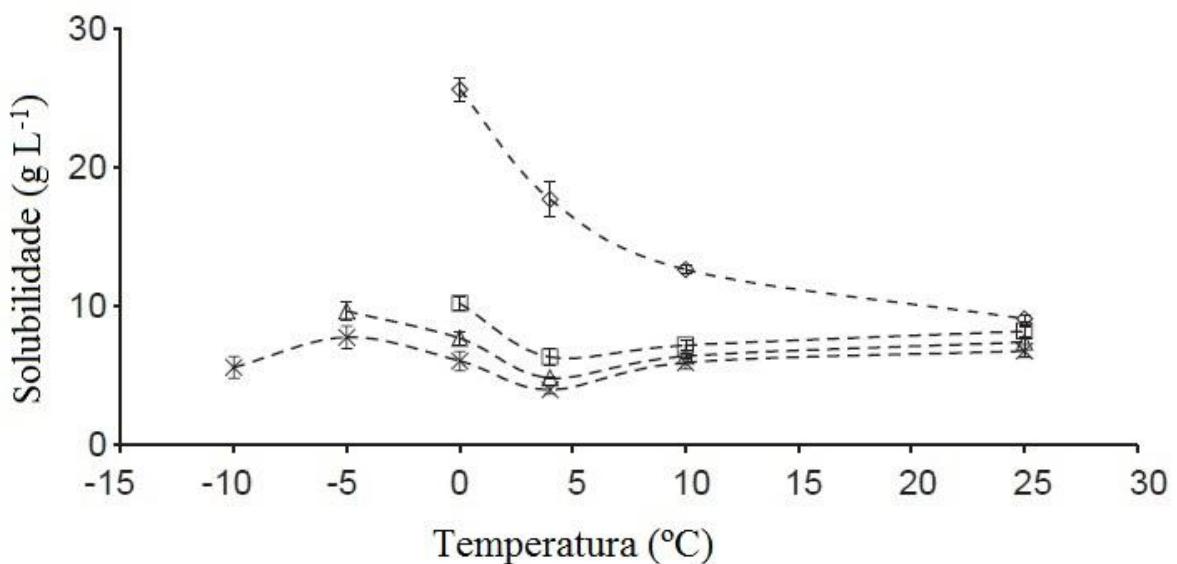


Figura 2.3 - Solubilidade do n-hexanol em água e em solução aquosa de sacarose em várias temperatura (◇ Água; □ 30g sacarose/100g água; △ 43,5g sacarose/100g água e × 57,5 g sacarose/100g água) (Extraído de COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b Adaptada).

Na Figura 2.3 observa-se que a solubilidade do n-hexanol em água decresce com a temperatura e em soluções aquosas de sacarose observa-se que em temperaturas mais baixas como -5 e 0º C a solubilidade é maior do que em temperatura igual a 4ºC, demonstrando que a temperatura também influenciou na solubilidade do composto em questão. Ainda, diferenças significativas entre todas as soluções também podem ser observadas, uma vez que em concentrações mais elevadas de açúcar a solubilização do n-hexanol foi comprometida.

De maneira similar ao procedimento e aparato experimental desenvolvido por Oliveira (2004), em estudos de solubilidade de ácidos benzóico, bórico e salicílico, Pires (2011) avaliou vinte e dois sistemas, sem que houvesse formação de duas fases líquidas, em temperaturas variando de 293 a 313 K. As amostras da camada sobrenadante foram analisadas por gravimetria, espectrofotometria ou por titulação. A partir dos dados experimentais, o autor também correlacionou os dados experimentais estimando parâmetros com equações racionais disponíveis na literatura e convenientemente modificadas, permitindo a comparação dos resultados dos ajustes com os dados obtidos experimentalmente para solubilidade dos ácidos.

Pires e Franco Jr. (2008) estudaram a solubilidade de ácido benzóico em soluções contendo etanol e n-propanol, em temperaturas entre 30 e 60ºC, o mesmo aparato desenvolvido por Oliveira (2004). Os autores obtiveram sucesso nas determinações da solubilidade do ácido nas misturas de solventes, encontrando que a adição de etanol ou n-propanol em água aumenta a solubilidade do ácido e ainda, que houve contribuição da temperatura, a solubilidade do ácido aumentou com a elevação da temperatura. O estudo também concluiu que o processo utilizado para obter os valores de solubilidade do estudo produziram dados experimentais confiáveis.

Oliveira (2009) determinou a solubilidade de compostos químicos em água e em solventes e em misturas de solventes em várias concentrações e em temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60ºC. De maneira geral, observou-se que as solubilidades dos ácidos estudados aumentam com a temperatura e que no caso da solubilidade em água a ordem crescente é ácido salicílico, ácido bórico, ácido succínico, ácido málico e ácido cítrico. O estudo indicou que a solubilidade do ácido cítrico aumenta, de maneira genérica, com o aumento da temperatura de saturação da solução (Figuras 2.4 e 2.5). Em n-propanol, quando a solubilidade é comparada em temperaturas menores, a ordem crescente de solubilidade encontrada foi succínico, bórico, salicílico, málico e, em temperaturas maiores, a ordem crescente de solubilidade foi bórico, succínico, málico e salicílico.

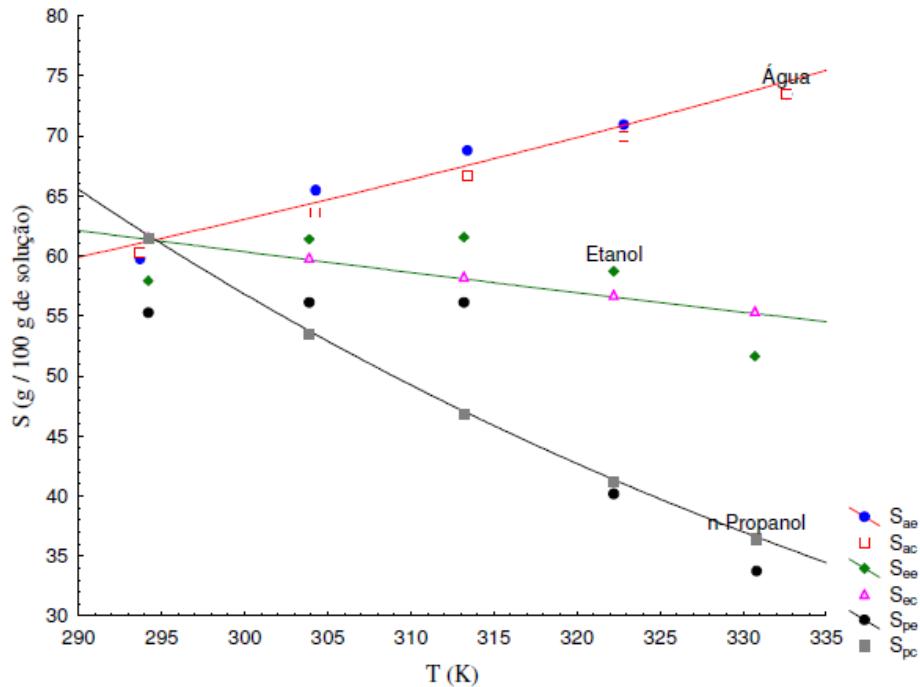


Figura 2.4 - Solubilidade do ácido cítrico em água, etanol e em misturas de etanol e água, em função da temperatura , ajustadas por uma equação exponencial (Extraído de OLIVEIRA, 2009).

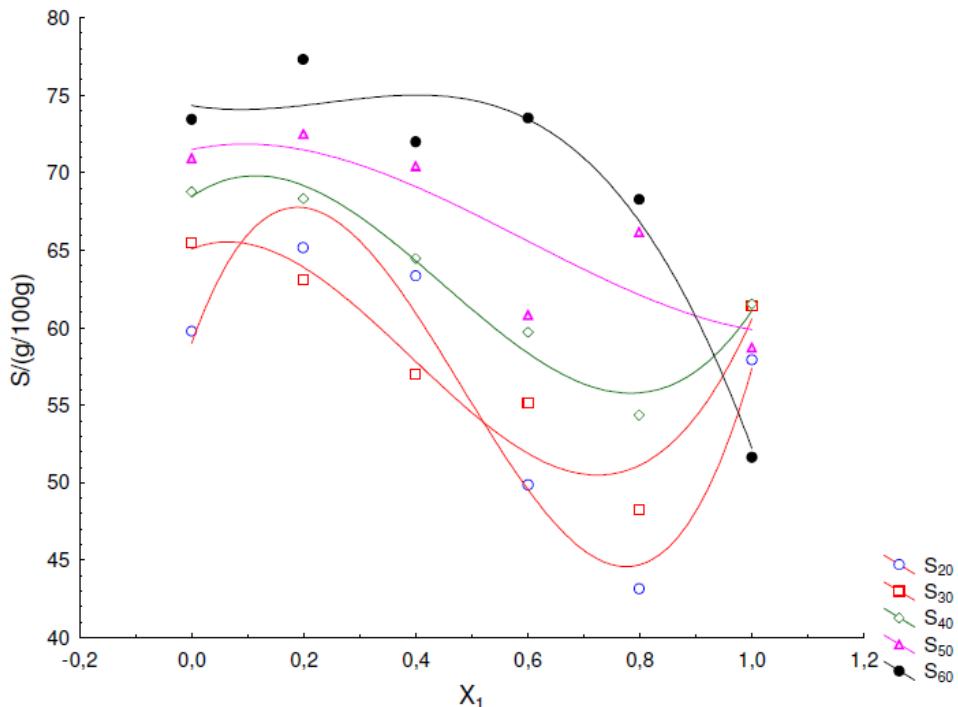


Figura 2.5 - Solubilidade do ácido cítrico em função da fração molar inicial de etanol (X_2) na mistura líquida (Extraído de OLIVEIRA, 2009).

Outro estudo interessante e recente foi o realizado por Jouyban et al. (2010) que 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. Testes preliminares foram feitos para obtenção do tempo de decantação, o qual foi confirmado em 72 h. 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. Utilizou-se um agitador disposto no interior de uma incubadora equipada com um sistema de controle de temperatura com a incerteza de 0,2K. 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 e os dados de solubilidade obtidos foram obtidos em triplicatas.

A solubilidade de ácido ascórbico (vitamina C) em água, etanol, propan-1-ol e em misturas de água + etanol e água + propan-1-ol, foi estudada por Ribeiro Neto et al. (2010) em temperaturas de 25 a 35°C. A solubilidade foi medida por gravimetria em pressão atmosférica de 0,0920 MPa. O estudo foi realizado em célula de equilíbrio com temperatura controlada por um banho termostático e os resultados mostraram concordância satisfatória dos dados experimentais com dados disponíveis na literatura e, ainda, que houve eficiência do método. Verificou-se que a solubilidade do ácido ascórbico aumenta em função da fração da massa de água em misturas iniciais de água e etanol na faixa de temperatura avaliada e que a solubilidade da vitamina C aumenta com a temperatura.

Borges, Silva e Franco Jr. (2013) estudaram a solubilidade de acetato de etila em soluções diluídas de frutose e em baixas temperaturas. A solubilidade do acetato de etila foi determinada, experimentalmente, em soluções contendo frutose em concentrações que variaram de 0,005-0,020 g g_{H₂O}⁻¹. Dados experimentais de solubilidade do soluto orgânico, nas soluções água-frutose, em temperaturas que variaram de 5°C a 20°C. Através de medidas transientes da absorbância com o tempo de decantação (Figura 2.6), observaram que o equilíbrio do sistema acetato-água-açúcar leva mais que 20 h para ser alcançado para amostragem final da fase líquida. Estes mesmos autores observaram que a solubilidade do acetato de etila decresceu quando a concentração do substrato, ou seja, a solubilidade

Revisão Bibliográfica

diminuiu à medida que a concentração de frutose aumentou, e ainda, que o aumento na temperatura do sistema desfavoreceu a solubilização do acetato de etila em misturas diluídas de frutose. A Tabela 2.2 apresenta os dados experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas de frutose em concentrações de 0,005 a 0,0020 g/gH₂O.

Tabela 2.2 - Solubilidade do acetato de etila, C_{eq} (g_{soluto}/ g_{solução}) em soluções aquosas de frutose em temperaturas de 5, 10 e 20 °C.

Temperatura (°C)	Concentração da solução de frutose C(g g _{H₂O} ⁻¹)	Solubilidade C _{eq} (g _{soluto} / g _{solução})
5	0,005	0,0529 ± 0,002
	0,010	0,0579 ± 0,002
	0,020	0,0464 ± 0,001
10	0,005	0,0415 ± 0,001
	0,010	0,0413 ± 0,001
	0,020	0,0274 ± 0,001
20	0,005	0,0370 ± 0,001
	0,010	0,0336 ± 0,001
	0,020	0,0276 ± 0,001

(Fonte: BORGES, SILVA E FRANCO JR., 2013).

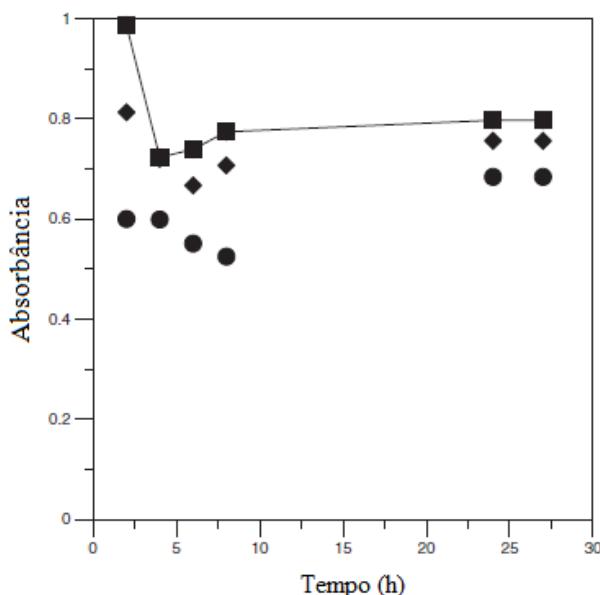


Figura 2.6 - Variação da absorbância da mistura com o tempo à temperatura de 5 °C (◆ 0,005 g g_{H₂O}⁻¹; ■ 0,010 g g_{H₂O}⁻¹ ● 0,020 g g_{H₂O}⁻¹). (Fonte: BORGES, SILVA E FRANCO JR., 2013).

2.6. Correlações, ajustes e modelagem de dados de solubilidade

Oliveira e Cabral (1997) coletaram dados de equilíbrio de fases a pressões elevadas dos sistemas binários CO₂-Limoneno e CO₂-Citral e do sistema ternário CO₂-Limoneno-Citral da literatura e usaram na modelagem termodinâmica que emprega a equação de estado de Peng-Robinson. Os parâmetros de interação binária entre CO₂-Limoneno e CO₂-Citral foram obtidos pelo ajuste dos modelos a dados experimentais, fazendo uso de dois programas computacionais, os quais envolvem a minimização de uma função objetivo, pelo método Simplex de Nelder e Mead (1965), que foi escrita em termos dos desvios relativos entre os pontos experimentais e os calculados pelos modelos. O equilíbrio de fases do sistema ternário foi calculado utilizando-se os parâmetros de interação binária ajustados previamente e considerando parâmetros nulos entre os componentes limoneno e citral. A análise dos resultados indicou, para as condições supercríticas, que os dois modelos foram capazes de predizer qualitativamente o sistema ternário, fornecendo resultados compatíveis, em ordem de grandeza, com os valores experimentais.

Maximo, Meireles e Batista (2010) estudaram a avaliação do equilíbrio termodinâmico e do pH de soluções de ácidos policarboxílicos e observaram que o efeito da temperatura no pH de soluções aquosas de ácidos policarboxílicos é dependente da concentração e da estrutura molecular dos ácidos. O equilíbrio termodinâmico de soluções aquosas de ácidos policarboxílicos presentes em sucos e polpas de fruta, ácido cítrico, málico, malônico, oxálico, succínico e tartárico foram estudados através da determinação experimental do pH em células isotérmicas, entre 278,2 e 323,2 K e porcentagem mássica entre 1 e 20 %. Também, os dados experimentais foram correlacionados com os dados preditos através do cálculo dos coeficientes de atividades utilizando o modelo UNIFAC-Lyngby. Os dados experimentais foram correlacionados com dados preditos a partir da resolução de um sistema de equações não lineares em algoritmo computacional programado em MATLAB. O coeficiente de atividade foi calculado através da utilização isolada ou combinada, do método UNIFAC-Lyngby e da equação modificada de Debye-Hückel, levando em consideração as interações de curto e longo-alcance presentes na solução. De modo geral, o modelo combinado descreveu com melhor precisão o comportamento do pH das soluções do que a utilização dos modelos isolados. Além disso, de acordo com o equilíbrio químico das soluções, a temperatura tem efeito significativo no pH das soluções, o que significa que algumas propriedades dessas misturas são alteradas durante os processos térmicos.

Gong, Wang e Qu (2011) avaliaram experimentalmente a solubilidade de D-glicose, D-frutose e sacarose em misturas solventes compostas por água e etanol em baixas temperaturas. Ainda, utilizaram o modelos UNIFAC modificado, S-UNIFAC e mS-UNIFAC para predizer o equilíbrio sólido-líquido. Estes autores observaram que a solubilidade dos três açúcares diminui com a diminuição do equilíbrio da temperatura e que comparando os modelos, os resultados calculados com o UNIFAC modificado ajusta-se melhor com os resultados experimentais.

Malagoni (2006) e Pires (2011) com o objetivo 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, utilizaram duas equações racionais. De acordo com os autores, as equações que foram utilizadas em seus estudos foram desenvolvidas por Heidman et al.(1985) e Yaws et al.(1993), contudo, foram modificadas e adequados para o ajuste aos dados do estudo.

Em estudos sobre o processo de cristalização da sacarose em leito vibrado, Quintino (2014) avaliou, dentre outros aspectos, a análise da influência das variáveis supersaturação, intensidade de vibração e tempo de operação no processo de cristalização. Utilizou o *software Table Curve 2D* (versão 5.0) para identificar a equação que melhor descrevia a curva de ajuste dos pontos experimentais do processo de cristalização. O *software* anteriormente citado é uma ferramenta utilizada para indicar previamente equações que possam ser capazes de ajustar dados experimentais a partir da avaliação dos resíduos, dos parâmetros e do coeficiente de correlação quadrática (R^2).

Uma vez que é impossível obter dados experimentais em todas as combinações de temperatura e composições de mistura, torna-se essencial a descrição do equilíbrio de fases por um modelo termodinâmico que possa ser utilizado em interpolações e, por conseguinte, auxiliar na seleção de condições operacionais de equipamentos e processos (SANAIOTTI, 2010).

Oliveira (2009) realizou estudos experimentais para obter a solubilidade do ácido málico em solventes puros e em misturas de solventes que são importantes no estudo da quantificação deste composto na indústria alimentícia, especialmente naquelas bebidas carbonatadas não-gaseificadas. Os experimentos compreenderam a solubilidade do ácido málico em misturas hidroalcoólicas, na faixa de temperatura de 20 a 60°C, e células de equilíbrio encamisadas empregadas no estudo do equilíbrio sólido-líquido. Com os dados experimentais obtidos para cada sistemas e utilizando equações empíricas, na forma polinomial e na forma exponencial, foi realizado um ajuste de parâmetros a modelos

Revisão Bibliográfica

conhecidos dos dados experimentais. Em termos de modelos para ajuste dos dados experimentais notou-se que, sistemas em que se empregou solventes puros, podem ser descritos tanto pela equação exponencial quanto pela polinomial. Por outro lado, os dados de solubilidade em misturas água-álcool foram melhor ajustados pela equação exponencial.

Sousa Jr., Malagoni e Franco Jr. (2012) realizaram análises de modelos triviais para estimativa da solubilidade de sistemas contendo ácidos em solução. Os autores selecionaram alguns dados de sistemas experimentais contendo um ácido, como por exemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido salicílico e ácido benzoíco, em presença de um ou mais solventes (ácido acético, acetonitrila, acetona, água, etanoato de butila+metanol, água+metanol.). Os dados experimentais foram ajustados com três modelos que os prevêem a influência da temperatura na solubilidade do composto e são apresentados na forma de uma equação contendo seus respectivos parâmetros ajustáveis. Neste estudo as equações utilizadas foram propostas por Williamson et al. (1944), Nordstrom e Rasmuson (2006) e Buchowsky et al.(1980), respectivamente, Equações 2.10, 2.11 e 2.12.

$$\ln X_2 = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad 2.10$$

$$\ln X_2 = A'T^2 + B'T + C' \quad 2.11$$

$$X_2 = \frac{A''}{e^{B.(T^{-1} - T_m^{-1})} - 1 + A''} \quad 2.12$$

Em que X_2 é a fração molar do soluto na fase líquida e A , B e C são parâmetros ajustáveis.

Os resultados indicaram que a melhor performance foi obtida através da utilização do modelo proposto por Williamson et al. (1944) na maioria dos dados analisados. O modelo proposto por Nordstrom e Rasmuson (2006) apresentou uma perda de desempenho quando há aumento da temperatura do meio, em algumas situações, contudo, de forma geral, apresentou bons ajustes. Já o modelo proposto por Buchowsky et al.(1980), apresentou melhor desempenho à medida que o sistema apresenta mistura de dois solventes com um soluto. Por outro lado, na presença de apenas um solvente nota-se um menor desempenho deste modelo.

Nordstrom e Rasmuson (2006) investigaram a solubilidade do ácido salicílico em metanol, acetonitrilo, ácido acético, acetona, água, e acetato de etila, na faixa de temperatura de 10 a 50°C. Nos estudos a fusão do ácido salicílico foi determinada por calorimetria de varredura diferencial e a correlação foi observada entre a solubilidade e a entalpia de van't Hoff de solução. Os autores identificaram que a solubilidade do ácido salicílico variou consideravelmente com solvente, indicativo de comportamento não ideal e a correlação entre diferentes solventes, à temperatura constante foi observada traçando a entalpia van't Hoff da solução em função de $\ln x$. O ácido salicílico exibe uma solubilidade muito baixa em água quando comparado com os solventes orgânicos. Ainda, realizaram os dados e solubilidade do ácido salicílico foram com polinômios de segundo grau e os ajustes apresentaram coeficiente de correlação quadrática (R^2) satisfatórios, com valores superiores a 0,9997 para todos os solventes estudados.

O conhecimento do comportamento termodinâmico de misturas é uma informação relevante durante o projeto de equipamentos empregados em processos de separação. Tradicionalmente para a representação do equilíbrio de fases de misturas envolvidas nestes processos são empregados modelos de coeficiente de atividade. Esses por sua vez possuem parâmetros de interação intermoleculares que precisam ser determinados a partir de dados experimentais de equilíbrio.

A determinação destes parâmetros caracteriza um problema inverso, isto é, um problema de estimação de parâmetros (SILVA, FRANCO JR. e LOBATO, 2014). Esses mesmos autores determinaram os parâmetros de interação do sistema ternário acetato de etila/água/açúcar usando o Algoritmo de Evolução Diferencial com sub-populações ($ED_{sp.}$). No estudo utilizou-se dados experimentais de equilíbrio para sistemas ternários e modelos tradicionais de coeficiente de atividade em temperaturas distintas e foram estimados parâmetros dos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC. A Tabela 2.3 mostra os dados dos parâmetros de interação dos sistemas. Os resultados obtidos indicaram que a metodologia proposta configura-se como uma interessante alternativa para a resolução do problema inverso proposto.

Tabela 2.3 - Parâmetros de interação dos sistemas considerando todos os modelos termodinâmicos via aplicação do MLM e do algoritmo ED_{sp}.

Modelo	Metodologia	Sistema	$a_{12}/a_{21}/a_{23}/a_{32}/a_{13}/a_{31}$ (cal/mol)
Wilson	MLM	Acetato de etila (1)/ Água (2)/Glicose (3)	1115,34/1998,75/-1078,59/384,75/-3613,21/- 5332,59
	ED _{sp}		1115,34/1998,75/-1078,58/384,74/-3613,19/- 5332,62*
	MLM	Acetato de etila (1)/ Água (2)/Sacarose (3)	1115,34/1998,75/37,66/-43,73/-2296,90/-4630,44
	ED _{sp}		1115,34/1998,75/37,65/-43,73/-2296,89/-4630,43*
NRTL	MLM	Acetato de etila (1)/ Água (2)/Glicose (3)	734,67/2176,70/366,68/-963,85/2335,93/1911,35
	ED _{sp}		734,67/2176,70/366,67/-963,84/2335,92/1911,36*
	MLM	Acetato de etila (1)/ Água (2)/Sacarose (3)	734,67/2176,70/931,18/-1154,58/2963,60/1875,07
	ED _{sp}		734,67/2176,70/931,18/- 1154,55/2963,60/1875,06*
UNIQUAC	MLM	Acetato de etila (1)/ Água (2)/Glicose (3)	-150,43/-438,35/399,23/-207,34/166,83/409,43
	ED _{sp}		-150,43/-438,35/399,23/-207,34/166,80/409,42*
	MLM	Acetato de etila (1)/ Água (2)/Sacarose (3)	-150,43/-438,35/-136,87/140,72/-298,63/75,77
	ED _{sp}		-150,43/-438,35/-136,88/140,70/-298,60/75,78*

(Fonte: SILVA, FRANCO JR. e LOBATO, 2014)

Os pesquisadores concluíram que os resultados obtidos pelo algoritmo ED_{sp} sempre foram superiores aos encontrados pelo Método de Levenberg-Marquardt - MLM e pelo Algoritmo de Evolução Diferencial - ED. Nos casos onde aplicou-se o MLM e o algoritmo ED observou-se que os mesmos são sensíveis a escolha da estimativa inicial, conduzindo desta forma para soluções locais. Já o algoritmo ED_{sp}, observa-se que, independentemente da escolha da semente inicial, o algoritmo sempre foi capaz de obter a melhor solução. Isto se deve ao procedimento de diversidade de soluções através troca de informações entre as subpopulações consideradas. Ainda, em termos dos modelos termodinâmicos considerados, a escolha do melhor, para o sistema considerado, pode ser realizada a partir da predição dos valores de solubilidade para temperaturas na faixa de 5°C a 25°C com os parâmetros determinados.

Estudos recentes têm dado atenção especial para o cálculo das propriedades termofísicas usando modelos preditivos. Considerando o sistema em equilíbrio líquido-líquido, empregando a Equação (2.9), já apresentada, é possível avaliar a solubilidade com os dados obtidos através dos experimentos de solubilidade dos compostos aromáticos em várias soluções aquosas, contendo diferentes tipos e concentrações de açúcares. Modelos tradicionais de coeficiente de atividade devem ser inseridos e seus parâmetros deverão, de alguma forma, serem encontrados.

Diante do exposto, observa-se que a importância dos ajustes e das correlações dos dados experimentais fim de verificar tendências entre os dados estudados.

2.7. Compostos aromáticos aplicados na indústria alimentícia

Uma das questões fundamentais para a área de alimentos é a relação entre a qualidade percebida pelo consumidor e a presença de compostos responsáveis por seu sabor e aroma, parâmetros essenciais da qualidade de alimentos (GAVA; SILVA; FRIAS, 2008). O aroma é ocasionado por várias substâncias voláteis, representantes de muitas classes de compostos como hidrocarbonetos, aldeídos, ésteres, cetonas, álcoois, aminas, autoxidação de carotenóides, sulfurados, metabólitos de lipídeos e outros componentes (MACHADO et al., 2007).

Aromatizante é a substância que confere e intensifica o aroma nos alimentos, e flavorizante é a substância que confere ou intensifica o sabor e o aroma dos alimentos (VENTURINI FILHO, 2010).

Ésteres de ácidos carboxílicos são componentes importantes de aromas naturais usados na indústria alimentícia que contribuem na formação e acentuação dos aromas em alimentos. Muitos deles são responsáveis por odores de frutas e fragrâncias dos alimentos que são constituídos principalmente por ácidos e seus derivados de cadeia curta como acetatos, propionatos e butiratos (MACEDO e PASTORE, 1997).

A retenção de componentes aromáticos em matrizes de alimentos é importante na percepção de produtos alimentícios e em sistemas aquosos a retenção destes compostos podem ser modificados pelas interações fisico-químicas entre as macromoléculas assim como proteínas polissacarídeos, lipídios e componentes aromáticos (DRUAUX e VOILLEY, 1997; de ROOS, 2003; SEUVRE et al., 2000).

Ainda, interações específicas resultam na associação de componentes aromáticos aos componentes dos alimentos, tal como as ligações covalentes e ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Entretanto, essas interações dependem das propriedades físico-químicas e formulações dos aromas e das macromoléculas (MEYNIER et al. 2004; REINERS et al, 2000). Ainda, por exemplo, de acordo com Rinaudo (2004), o exato mecanismo envolvido na retenção de aromas em soluções contendo polissacarídeos não está completamente entendido, visto que uma das razões para explicar tal dificuldade, são a estrutura química de alguns polissacarídeos que variam de acordo com a quantidade e com processo industrial de obtenção e purificação.

Ésteres, álcoois e cetonas são considerados importantes no que diz respeito aos sabores de fruta e bebidas sintéticos. Furanonas e ésteres têm sido descritos como os constituintes de aroma mais importantes em doces e sucos (BLANCH e CASTILLO, 2012).

Entre os ésteres, acetato de butila e etila são incluídos. O maior grupo de compostos de sabor nos vinhos consiste em ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos. Acetato de butila, e muitos dos seus ésteres de cadeia longa de vinho são formadas por leveduras, principalmente, por meio de reações enzimáticas durante a fermentação e não nas reações químicas entre o etanol e os ácidos correspondentes (FRANCO e JANZANTTI, 2005; SUOMALAINEN e NYKÄNEN, 1983). Sabe-se que 29% dos compostos detectados na natureza são os ésteres de fruta. Além disso, eles tinham um maior número de compostos identificados, e as notas frutadas doces de cupuaçu acerola ou aroma, por exemplo, foram atribuídos pela sua presença. Ésteres alifáticos composto da classe maior (31 %) do total de compostos voláteis encontrados no sumo doce frutado. O extrato obtido a partir de diferentes amostras de frutas do Brasil apresenta um agradável aroma frutado doce, ter proporções mais elevadas de compostos de alto ponto de ebulição doces. (FRANCO e JANZANTTI, 2005).

Os flavorizantes e aromatizantes, quando adicionados aos alimentos e bebidas, exercem funções como criar sabores inexistentes, reforçar, repor, substituir e mascarar aqueles presentes. Os principais aromas utilizados na indústria de bebidas são obtidos de extratos alcoólicos ou essências, soluções aquosas ou emulsões, soluções aromáticas em glicerol ou propilenoglicol (VENTURINI FILHO, 2010).

Ésteres encontram-se abundantemente na natureza e muitos deles são responsáveis pelos perfumes naturais e pelos odores e aromas das frutas. Etanoato de pentila (acetato de *n*-amila), tem odor de banana, metanoato de 2-metilpropila (formiato de isobutila) tem odor e sabor de framboesa, acetato de etila é utilizado como um componente de formulações de essências artificiais de maçã, pera, framboesa, pêssego, e groselha, e o acetato de butila tem sabor de maça verde (RUSSEL, 2008; SAFFIOTI, 1968; SOLOMONS, 1983).

Compostos voláteis do aroma são em sua maioria, substâncias termolábeis, sujeitos a rearranjos, ciclizações e oxidações, quando submetidos a qualquer aumento da temperatura ou mudança físico e química (FRANCO, 2004).

Os ésteres de baixa massa molecular são solúveis em água como resultado da ligação de hidrogênio entre a água e o oxigênio carboxílico. Entretanto, à medida que a massa molecular aumenta a solubilidade diminui (RUSSEL, 2008).

Covarrubias-Cervantes et al. (2005a) avaliaram os efeitos a natureza e a concentração de substratos em soluções aquosas sobre a solubilidade de compostos aromáticos e identificaram que a solubilidade decrescia com o aumento da hidrofobicidade. E que a solubilidade decrescia com o aumento da concentração de substrato, além de perceberem que

propriedades das soluções como a atividade de água também influenciaram na solubilidade dos aromas.

Covarrubias-Cervantes et al. (2005b) estudaram experimentalmente o efeito da temperatura na solubilidade de vários componentes aromáticos em soluções aquosas, em temperaturas baixas e em temperaturas negativas, objetivando compreender as interações físico e químicas de moléculas voláteis em alimentos em baixas temperaturas. Nos ensaios, os autores observaram que a solubilidade de várias soluções aquosas diminuía quando a concentração do substrato aumentava e que a solubilidade em soluções contendo polióis foi maior quando comparada às soluções que continham apenas polissacarídeos.

As exatas composições de muitas bebidas alcoólicas são segredos comerciais; no entanto, há uma extensa literatura sobre os componentes de aroma que estão normalmente presentes em níveis reduzidos, mais do que 1300 dos quais foram identificados (SUOMALAINEN; NYKÄNEN, 1983). As informações sobre os compostos aromáticos é menos extensa. Um exemplo interessante é o licor chinês (FAN ;QIAN, 2006), que tem forte aroma frutado, como aromas de abacaxi e banana. Sessenta e oito componentes voláteis, incluindo álcoois, ésteres, ácidos, acetais, cetonas, aldeídos e compostos heterocíclicos, foram identificados em licores chineses (FAN; QIAN, 2006). Poucos estudos relatam sobre compostos aromáticos neles. Seria muito importante o conhecimento dos dados de concentração de equilíbrio para o aroma do tipo chinesa aroma de bebidas, com base no coeficiente de atividade do odor calculado. Até agora, nenhum estudo informou sobre a contribuição de compostos aromáticos para o *bouquet* característico deste licor (FAN; QIAN, 2006).

Sucos já foram caracterizados por açúcar, aminoácido, ácido carboxílico e pseudocomponentes cinzas em solução aquosa (ABDERRAFI; BOUNAHMIDI, 1999). Correlacionar parâmetros de interação de equações tradicionais ou novos, é importante a obtenção de dados experimentais para os sistemas envolvidos. Para o estudo da destilação, bem como processos de extração, será necessária a obtenção de dados de equilíbrio termodinâmico para o equilíbrio líquido-líquido (OLIVEIRA et al., 2007-2008; MALAGONI; FRANCO, 2007; PIRES; FRANCO JR., 2008; OLIVEIRA, 2009) de modo a determinar as composições e as suas possíveis utilizações industriais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, utilizando figuras e tabelas, estão registrados os reagentes e materiais utilizados. Ainda, foram realizadas ilustrações da célula e do aparato experimental. Os compostos utilizados neste estudo foram também especificados de acordo com as informações fornecidas pelos fabricantes. Por fim, a descrição da metodologia experimental utilizada, para determinação da solubilidade dos ésteres, foi apresentada.

3.1. Aparato experimental

O equipamento experimental para determinação estática da solubilidade dos ésteres, em soluções de açúcares, consiste de vasos encamisados de vidro *pyrex* (OLIVEIRA, 2009), de volume interno de 40 mL, conectados em série, denominados de células ou reatores. A ilustração do aparato experimental está apresentada na Figura 3.1.

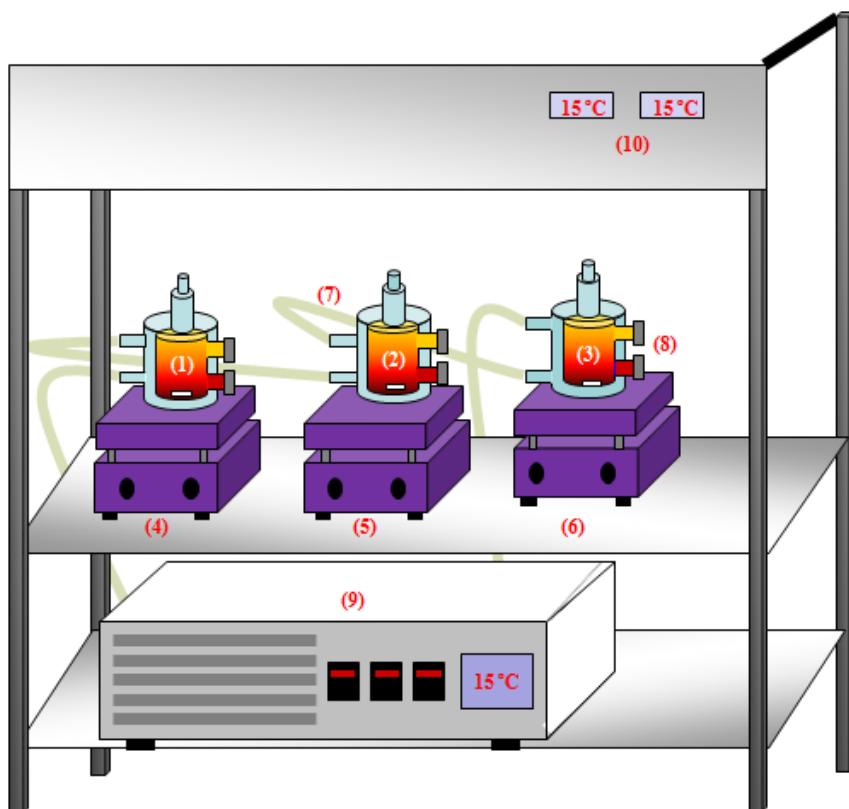


Figura 3.1 - Esquema do aparato experimental (1), (2) e (3) Célula de equilíbrio; (4), (5) e (6) agitadores magnéticos; (7) mangueiras de látex; (8) septos de borracha; (9) banho termostático e (10) Indicador e controle de temperatura (Fonte: OLIVEIRA, 2009 Adaptada).

Neste trabalho, três células de equilíbrio foram interligadas por mangueiras de látex e conectados a um banho termostático da marca Nova Ética – Modelo 521-2, o qual mantém a temperatura do sistema constante (precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Cada célula está apoiada sobre um agitador magnético (Fisaton - Modelo 753A). A camisa externa, por onde circulava água, proveniente do banho termostático, propiciando a termostatização da mistura.

A Figura 3.2 ilustra a célula de equilíbrio, no qual é possível visualizar, do lado esquerdo, as junções de entrada (1) e saída (2) de água pela camisa, e no lado direito, os septos de borracha, pontos estes, onde se realizou as amostragens com o uso de uma seringa *pyrex* (HAMILTOM - Modelo 701) com volume total de $10 \mu\text{L}$.

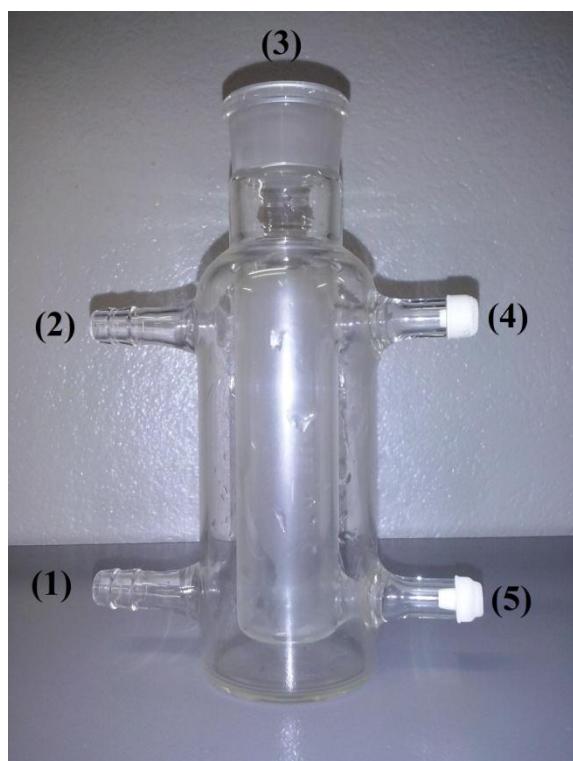


Figura 3.2 - Imagem da célula de equilíbrio: (1) Entrada de água; (2) Saída de água; (3) Entrada dos reagentes; (4) e (5) septos de borracha para amostragem

3.2. Reagentes utilizados nos ensaios experimentais

Os reagentes químicos utilizados para obtenção das soluções aquosas de açúcares, bem como os ésteres empregados apresentam as especificações indicadas pelos fabricantes, sem que houvesse purificação ou qualquer outro tratamento complementar, e estão indicados pela Tabela 3.1. Todos os materiais foram utilizados conforme recebidos, sem qualquer

purificação adicional. A água destilada e deionizada, ultrapura, foi obtida do Mega Purity, modelo New Human UP900.

Tabela 3.1 - Especificação dos reagentes utilizados nos ensaios experimentais

Composto	Fórmula Molecular	Grau de Pureza (%)	Fabricante
Acetato de Butila	C ₆ H ₁₂ O ₂	99,5	ISOFAR
Acetato de Etila	C ₄ H ₈ O ₂	99,5	DINÂMICA
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	> 99,9	IMPEX
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	> 99,7	ISOFAR
Frutose	C ₈ H ₁₄ O ₆	> 99,9	ISOFAR

3.3. Preparação das soluções aquosas

Para o preparo das soluções a serem utilizadas, nos ensaios experimentais, as massas de água e dos açúcares foram pesadas em balança semi-analítica ACCULAB, modelo Vicon (precisão \pm 0,01g) e analítica MARTE - Modelo AX200 (precisão \pm 0,0001g), respectivamente.

Todas as soluções aquosas de açúcares foram previamente preparadas (m/m) com água destilada e deionizada em temperatura igual a 25°C, agitadas até dissolução completa utilizando agitadores magnéticos e estocadas em frasco âmbar. Visando obter a influência da temperatura e da concentração do açúcar (glicose, frutose e sacarose) na solubilidade do aroma (acetato de butila e acetato de etila), trabalhou-se nas faixas especificadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições experimentais empregadas nas células de equilíbrio

Solutos	Co-soluto	Concentração do co-soluto em H ₂ O (g L ⁻¹)	Temperatura (°C)				
			5	10	15	20	25
Acetato de Butila	Acetato de Etila	10					
		20					
		30					
	Frutose	10					
		20					
		30					
	Sacarose	10					
		20					
		30					

3.4. Ensaios experimentais

As medições de solubilidade foram feitas utilizando uma técnica com base na experiência do grupo de pesquisa sobre equilíbrios sólido-líquido e líquido-líquido (OLIVEIRA et al., 2007-2008; MALAGONI e FRANCO, 2007; PIRES e FRANCO JR., 2008; OLIVEIRA, 2009). As células de vidro com volume de cerca de 40 cm³ cada foram carregadas com a quantidade apropriada de compostos, açúcar e água, para realizar a desejada concentração 10-30 g L⁻¹. Cada solução de diferente composição foi preparada com a pesagem da quantidade desejada de cada composto em uma balança de precisão (0,0001 g ±). Os ésteres foram adicionados à solução de açúcar com um ligeiro excesso em relação à solubilidade do mesmo em água pura, sendo 3 mL de acetato de butila e 5 mL de acetato de etila em 40 cm³ de volume total.

As misturas foram, magneticamente, agitadas à temperatura constante durante pelo menos 2 (duas) h. Este o tempo foi considerado suficiente para atingir o equilíbrio, com base em alguns testes preliminares e de acordo com a experiência da equipe (PIRES; FRANCO JR., 2008; OLIVEIRA, 2009). Depois da solução estar convenientemente saturada, a agitação foi paralisada, observando-se um excesso de éster sobrenadante que gradualmente se formou na superfície. A mistura foi então deixada em repouso durante pelo menos 24 h a uma temperatura constante. Em alguns experimentos, no período de decantação ou repouso, amostras de 1µL foram retiradas, pelo septo inferior e analisadas por cromatografia gasosa, em períodos de 2 h. Dessa forma foi possível garantir o valor da solubilidade no equilíbrio. Em geral, esperou-se um período de decantação superior a 24 h para então realizar a amostragem da fase aquosa em triplicata e sua quantificação por cromatografia gasosa. As replicatas dos cromatogramas de solubilidade dos acetatos de butila e etila em água e em soluções aquosas estão apresentados nos Apêndices A, B e C.

3.5. Medições da solubilidade dos ésteres

A quantificação da solubilidade dos componentes aromáticos foi determinada por cromatografia gasosa (CG) e foi utilizado um cromatógrafo Modelo Focus GC SSL/FID – Termo Eletron S.p.A. e *software* CHROMQUEST 5.0 para aquisição de dados.

As amostras da fase aquosa (1,0 µL) foram injetadas no cromatógrafo a gás (CG) FID (Temperatura forno = 90°C; Temperatura injetor = 120°C e Tempo da corrida = 5,0 min) e a

quantificação dos componentes solubilizados, na solução aquosa, foram determinados a partir das áreas dos picos e do preparo de soluções insaturadas em concentrações conhecidas de soluto e açúcar. Para todas as concentrações de açúcar estudadas foi possível construir curvas de calibração (Apêndice D). Estas curvas permitiram converter área cromatográfica (AC) do soluto em valor de solubilidade, S, em $g\ 100g^{-1}$ de solução.

Para os ensaios experimentais de determinação da solubilidade dos ésteres (acetato de butila e acetato de etila) em água destilada utilizou-se a coluna carbowax a base de polietilenoglicol com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 micrômetros de espessura de filme e para os ensaios de determinação da solubilidade em soluções aquosas de açúcar (glicose, frutose e sacarose) utilizou-se a coluna OV-5 capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm x 0,25 um, 5% de fenil-metilpolisiloxano). A temperatura da coluna era 513,2 K e as vazões volumétricas de gases foram: N_2 30,0 L min^{-1} , ar sintético 280 L min^{-1} e H_2 30,0 L min^{-1} .

Toda a amostragem foi realizada em triplicata. O desvio padrão médio nas medições de solubilidade esteve na faixa de aproximadamente 0,0024 - 018 g $100\ g^{-1}$ para o acetato de butila e 0,015 - 081 g $100\ g^{-1}$ para o acetato de etila.

Dados experimentais de solubilidade dos acetatos de butila e etila em água pura e em soluções aquosas são apresentados nos Apêndices A, B e C.

A Figura 3.3 apresenta um esquema ilustrativo e a Figura 3.4 a imagem do cromatógrafo gasoso utilizado nos ensaios para determinação da solubilidade dos ésteres.

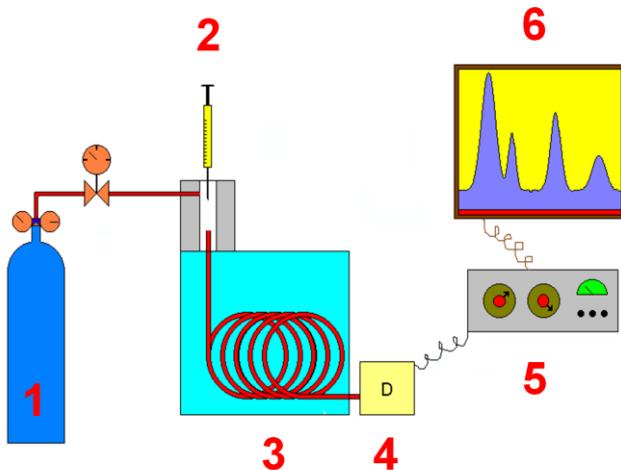


Figura 3.3 - Esquema ilustrativo do cromatógrafo a gás (Focus GC SSI/FID – Termo Eletron S.p.A.) (1. Sistema para o Gás e Controles de Vazão / Pressão; 2. Sistema de Injeção da amostra (Vaporização); 3. Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna; 4. Detector; 5. Tratamento (Amplificação) do Sinal; 6 - Registro do Sinal (Registrador ou Computador - Processador DELL).

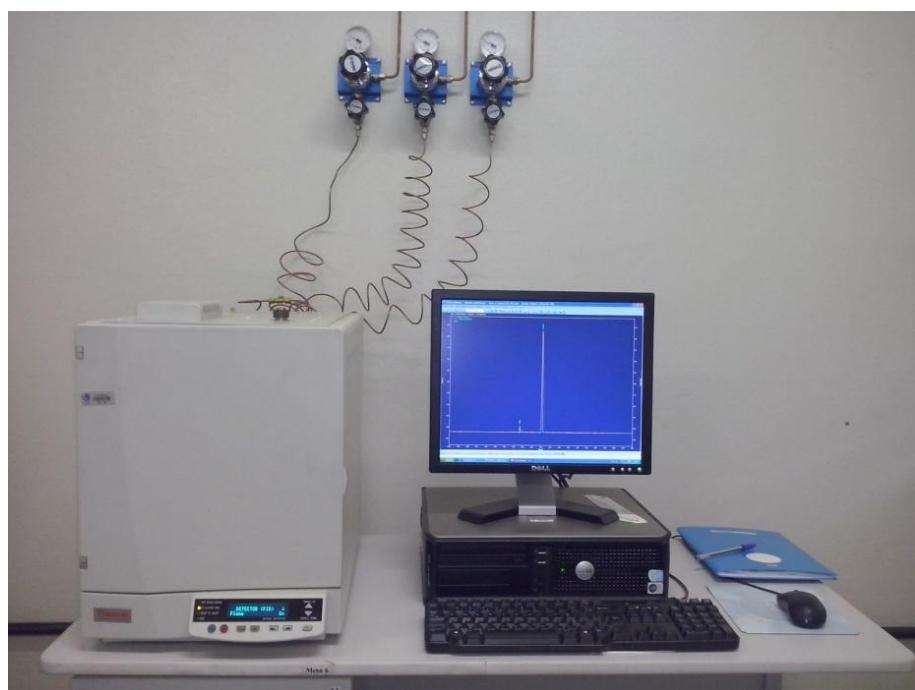


Figura 3.4 - Ilustração do cromatógrafo Modelo Focus GC SSI/FID – Termo Eletron S.p.A.

3.6. Curva de calibração

A curva de calibração de um composto é o processo que relaciona o sinal analítico medido com a concentração do analito. E para construir a curva de calibração, para cada um dos ésteres, utilizou-se o método de adição padrão. Este método consiste da adição de quantidades conhecidas do analito que está sendo analisado a quantidades conhecidas da amostra.

Posteriormente, construiu-se uma curva analítica relacionando as quantidades do analito adicionado à amostra com os respectivos sinais obtidos. O ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas corresponde à concentração a ser determinada, sem qualquer adição do padrão. A extrapolação da reta define, no eixo das abscissas, a concentração da substância na amostra analisada (SKOOG; WEST, 2006).

A partir da construção da curva obteve-se a equação correspondente à mesma pela qual se calculou-se a solubilidade dos ésteres em soluções contendo açúcares e em água destilada. Através do preparo de soluções insaturadas concentrações conhecidas de soluto e açúcar, para todas as concentrações de açúcar estudadas foi possível construir curvas de calibração (Apêndice D). Estas curvas permitiram converter área cromatográfica (AC) do

sólido em valor de solubilidade, S , em $\text{g } 100\text{g}^{-1}$ de solução. As curvas de calibração utilizadas são reportadas no Apêndice D.

3.7. Correlação dos resultados experimentais

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 quatro equações.

Uma equação de ajuste dos pontos experimentais foi obtida através do *software Table Curve 2D* (versão 5.0). Para definição de uma equação, considerou-se a avaliação prévia do coeficiente de correlação quadrática (R^2), dos resíduos e do menor número de parâmetros. Assim, a equação escolhida de acordo com os critérios anteriormente citados foi uma equação de potência, Equação 3.1.

As demais equações foram extraídas da literatura (Equações 3.2, 3.3 e 3.4). Estas equações foram desenvolvidas, respectivamente, por Nordstrom e Rasmuson (2006), Yaws et al. (1993), Heidman et al. (1985).

$$S = a + bT^c \quad 3.1$$

$$\ln x_3 = a'T^2 + b'T + c' \quad 3.2$$

$$\log S = a'' + \frac{b''}{T} + \frac{c''}{T^2} \quad 3.3$$

$$\ln S = a''' + \frac{b'''}{T} + c''' \ln T \quad 3.4$$

onde:

S = solubilidade, expressa em $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$

T = temperatura, em Kelvin.

x_3 é a fração molar do soluto na fase líquida

E a , b e c ; a' , b' e c' ; a'' , b'' e c'' e a''' , b''' e c''' são parâmetros a serem ajustados.

A estimação de parâmetros das Equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 foram realizadas para todos os sistemas e modelos deste projeto utilizando o *software Statistica 7.0*. O método de estimação de parâmetros utilizado foi de Levenberg-Marquardt (MORÉ, 1978) e o ajuste das equações foi feitas através da minimização dos quadrados dos erros.

O valor médio dos desvios (*DRM*) para cada conjunto de dados experimentais com um total de *N* pontos de equilíbrio selecionados para cada modelo foi calculado por:

$$DRM = \frac{\sum_{i=1}^N |S_{exp} - S_{ajuste}|}{N} / S_{exp} \cdot 100 \quad 3.5$$

$$DRM = \frac{\sum_{i=1}^N |X_{exp} - X_{ajuste}|}{N} / X_{exp} \cdot 100 \quad 3.6$$

A comparação destes valores obtidos pelo modelo com os valores experimentais foi realizada através da avaliação dos erros relativos, bem como através das médias dos desvios em que se tem as diferenças entre os valores de solubilidade do soluto obtido experimentalmente (S_{exp}) e os valores de solubilidade predito pelos modelos (S_{ajuste}) em função dos valores de solubilidade do soluto obtido experimentalmente (S_{exp}).

Utilizando a Equação 3.6, foi realizada a comparação destes valores obtidos pelo modelo com valores experimentais através da avaliação dos erros relativos, bem como através das médias dos desvios em que se tem as diferenças entre os valores de fração molar do soluto obtido experimentalmente (x_{exp}) e os valores de fração molar correlacionado pelos modelos (x_{ajuste}) em função dos valores de fração molar do soluto obtido experimentalmente (x_{exp}).

Os resultados dos ajustes e dos desvios médios relativos, referentes às Equações 3.5 e 3.6 serão apresentados no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, encontram-se apresentados os resultados experimentais para os sistemas relacionados na Tabela 3.1, disponível no Capítulo 3 deste documento. Primeiramente são apresentados os resultados para os sistemas binários contendo um aroma em água pura (água-acetato de butila e água-acetato de etila) e, posteriormente, soluções água-glicose, água-frutose e água-sacarose com acetato de butila, e por fim, para as soluções contendo acetato de etila. Para todos os sistemas realizaram-se os ajustes dos dados experimentais de solubilidade e são apresentados no fim deste capítulo.

4.1. Curva de Equilíbrio

Antes de determinar experimentalmente a solubilidade dos ésteres em soluções aquosas em baixas temperaturas, o tempo para alcançar o equilíbrio foi determinado. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as curvas de solubilidade (S) em função do tempo (t) até o alcance do equilíbrio, para o sistema Água (1)- Glicose/Frutose/Sacarose (2)-Acetato de Butila (3) e Água (1)-Glicose/Frutose/Sacarose(2)-Acetato de Etila (3), respectivamente, no qual objetivava-se avaliar o comportamento do sistema quanto ao equilíbrio em relação ao tempo. Nestes ensaios experimentais todas as soluções de açúcares apresentavam concentração igual a 10 g L^{-1} e a temperatura dos sistemas monitorados foram iguais 25°C .

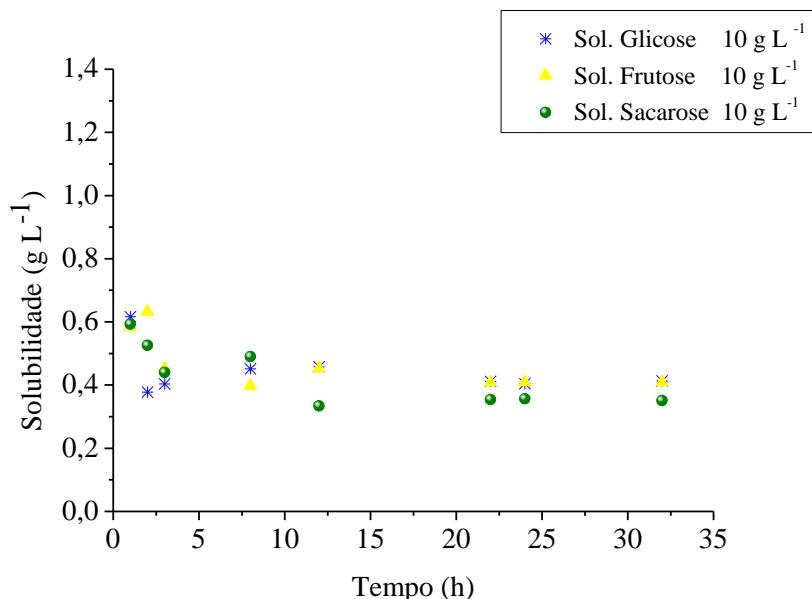


Figura 4.1 - Curva de solubilidade ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função do tempo de repouso (h) para acetato de butila soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L^{-1} .

Observando as Figuras 4.1 e 4.2 é possível constatar que o equilíbrio do sistema mencionado ocorre no tempo igual a 22 h. E, portanto, o tempo de repouso dos sistemas, estudados permitiu concluir o uso do tempo de 24 h para amostragem final, para todas as soluções de açúcares e ésteres.

Nos períodos iniciais da avaliação do equilíbrio termodinâmico dos acetatos observou-se que há uma variação na solubilidade muito aparente, indicando que a transferência de massa continua ocorrendo em sua totalidade. Em outras palavras, os acetatos em estudo não se solubilizaram completamente nas soluções aquosas, demonstrando que amostragens no intervalo inicial não correspondem à solubilidade final do composto e que o equilíbrio das fases, aquosa e orgânica, só foi alcançado após, pelo menos 22 h de repouso.

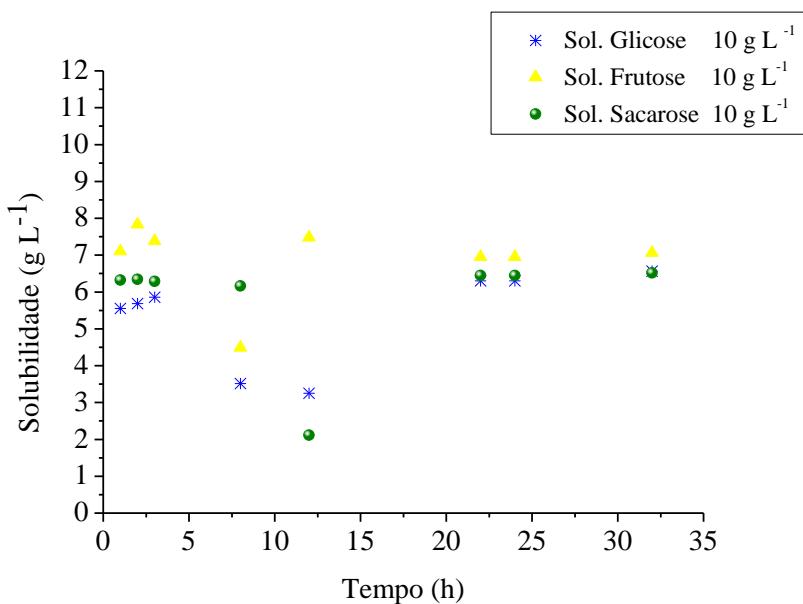


Figura 4.2 - Curva de solubilidade ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função do tempo de repouso (h) para acetato de etila em soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L^{-1} .

Resultados similares foram obtidos por Covarrubias-Cervantes et al. (2005a) que observaram a cinética de solubilidade do acetato de etila, hexanoato de etila e no n-hexanol em solução de sacarose com concentração igual a 57,5 g por 100 g de solução. Os autores identificaram que o equilíbrio entre as duas fases foi alcançada, para todos aromas, após 20 h.

Borges, Silva e Franco Jr. (2013) determinaram a solubilidade do acetato de etila experimentalmente, em soluções contendo frutose em concentrações que variaram de 0,005 a 0,020 $\text{g g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ e observaram através de medidas transientes da absorbância com o tempo de decantação que o equilíbrio do sistema acetato de água-açúcar-acetato de etila leva mais que

20 h para ser alcançado, e concluíram que é preciso que, após a agitação do sistema, o mesmo permaneça em repouso por um tempo superior a 22 h para amostragem final da fase líquida.

4.2. Solubilidade dos ésteres em água pura

4.2.1. Solubilidades dos acetatos de butila e acetato de etila em água pura

Neste subitem estão elencados, em forma de Tabelas e Figuras os resultados experimentais da solubilidade dos ésteres, acetato de butila e de etila em água, nas temperaturas de 5, 10, 15, 20 e 25 °C.

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 foram obtidos por meio da realização de experimentos conforme metodologia descrita no Capítulo 3 deste trabalho. Esta Tabela apresentada a seguir, reúne os valores experimentais de solubilidade estudados em água pura. Para cada temperatura correspondente estão representadas na coluna X_3 as frações molares, seguida pelas solubilidades experimentais (S) dos ésteres. As triplicatas dos dados experimentais da solubilidade dos acetatos de butila e etila em água pura são reportados no Apêndice A.

As Figuras 4.3 e 4.4 ilustram o efeito da temperatura sobre solubilidade experimental dos ésteres estudados em água pura.

A Tabela 4.1 apresenta todos os valores experimentais de solubilidade acrescidos dos respectivos desvios padrão bem como as frações molares do acetato de butila e do acetato de etila em água pura. Nesta mesma tabela também são apresentados dados de solubilidade dos compostos disponíveis na literatura para comparação. É possível observar que, seguindo os dados da literatura, a solubilidade de ambos os acetatos, diminuem, de maneira geral, com o aumento da temperatura da solução. Em outras palavras, a elevação da temperatura afeta negativamente a solubilidade dos ésteres. Apenas alguns dados de solubilidade dos acetatos em estudo são passíveis de comparação com a literatura, para acetato de butila apenas foram encontrados dados a 25°C e para acetato de etila dados em 10, 20 e 25°C.

Na Figura 4.3, observa-se que em temperatura igual a 5°C, a solubilidade do acetato de butila é 1,0851 g 100g⁻¹ e em T = 25°C é 0,5917. Já na Figura 4.4, que reporta a cinética de solubilidade do acetato de etila em função da temperatura, a solubilidade do acetato de etila em T = 5°C e T = 25°C é 9,5419 g 100g⁻¹ e 7,1504 g 100g⁻¹, respectivamente.

É possível observar que as solubilidades de ambos os ésteres apresentaram-se fortemente dependentes da temperatura, diminuindo com o aumento da temperatura. Comparando os resultados, é importante ressaltar que o acetato de butila apresentou-se bem menos solúvel do que o acetato de etila e esse fato pode estar relacionado com o tamanho da cadeia do éster. De acordo Naknean e Meenune (2010), com o comprimento da cadeia de compostos de sabor é outro fator que influencia na retenção e liberação de compostos de aroma. Moléculas de comprimento de cadeia longa serão mais retidas do que as moléculas de cadeia curta.

Tabela 4.1– Solubilidade dos ésteres (g 100 g⁻¹) em água pura em diferentes temperaturas

	<i>T</i> (°C)	<i>X₃ ± σ</i>	<i>S ± σ</i> (g 100g ⁻¹)				
Acetato de Butila	5	1,2705 x10 ⁻³ ± 0,0001	1,0851 ± 0,0096 ^a				
	10	8,3474 x10 ⁻³ ± 0,0011	0,7748 ± 0,1007 ^a				
	15	8,0027 x10 ⁻³ ± 0,0020	0,7327 ± 0,0188 ^a				
	20	7,7628 x10 ⁻³ ± 0,0008	0,6630 ± 0,0704 ^a				
	25	6,9273 x10 ⁻³ ± 0,0001	0,5917 ± 0,0108 ^a	0,5928 ^b	0,6573 ^c	0,6618 ^h	
Acetato de Etila	5	4,8735x10 ⁻³ ± 0,0031	9,5418 ± 0,1885 ^a				
	10	4,7044 x10 ⁻³ ± 0,0034	9,2108 ± 0,2076 ^a	7,31 ⁱ			
	15	4,3844 x10 ⁻³ ± 0,0014	8,5842 ± 0,0470 ^a				
	20	4,3100 x10 ⁻³ ± 0,0100	8,4385 ± 0,6055 ^a	8,32 ^d	8,42 ^e	8,53 ^f	
	25	3,6521 x10 ⁻³ ± 0,0109	7,1504 ± 0,8901 ^a	7,270 ^g	7,950 ^f	8,123 ^h	

^a Resultados experimentais deste estudo

^b Smith e Bonner (1950)

^c Krupatkin e Glagoleva (1970)

^d Altshuller e Everson (1953)

^g Glasstone and Pound (1925)

^e Shlesinger e Kubasowa (1929)

^f Merriman (1913)

^h Richon e Viallard (1985)

ⁱ Covarrubias-Cervantes (2005a)

De acordo com Russel (2008), ésteres de baixa massa molecular são solúveis em água como resultado da ligação de hidrogênio entre água e o oxigênio carboxílico. Entretanto, à medida que a massa molecular aumenta, a solubilidade diminui. Os ensaios experimentais corroboraram com esta informação, uma vez que a solubilidade do acetato de butila que apresenta massa molecular igual a 116,16 g mol⁻¹ possui solubilidade inferior (como será

comprovado nos resultados deste trabalho) ao acetato de etila que possui massa molar igual a $88,11 \text{ g mol}^{-1}$.

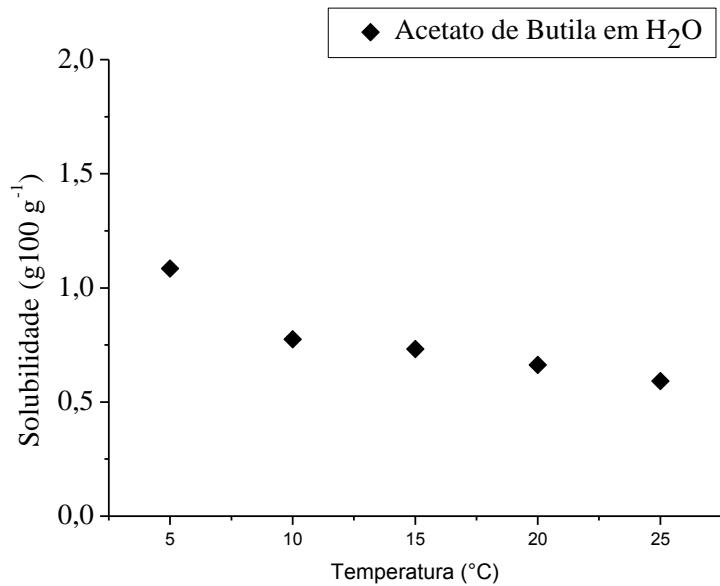


Figura 4.3 - Solubilidade do acetato de butila (g 100 g⁻¹) em água pura em diferentes temperaturas.

A Figura 4.4, reporta dados experimentais e da literatura, ilustrando o decaimento da solubilidade em função da temperatura para o sistema água-acetato de etila.

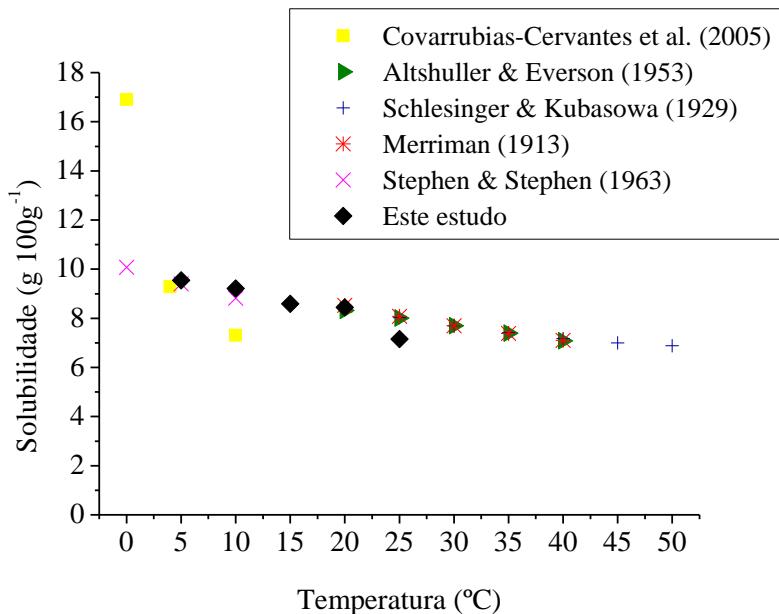


Figura 4.4 - Solubilidade do acetato de etila (g 100 g⁻¹) em água pura em diferentes temperaturas.

Além da Figura 4.4, a Tabela 4.2 reproduz dados de solubilidade de acetato de etila em água da literatura, quando disponível, na faixa de temperatura de 0 a 50 °C.

Na literatura atual não há muitos dados disponíveis sobre a solubilidade dos acetatos em estudo. Estão reproduzidos na Tabela 4.1 resultados de solubilidade em água para acetato de etila nas temperaturas de 0, 4, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50°C. Nesta tabela, além de apresentar dados numa ampla faixa de temperaturas, inclusive temperaturas mais elevadas, é possível observar a dependência da solubilidade do composto em função da temperatura observada por vários autores.

Tabela 4.2- Solubilidade ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) de acetato de etila em água disponível na literatura

	Temperatura (°C)										
	0	4	5	10	20	25	30	35	40	45	50
Covarrubias-Cervantes (2005b)	16,91	9,29	-	7,31	-	-	-	-	-	-	-
Altshuller & Everson (1953)	-	-	-	-	-	8,01	7,70	7,39	7,08	-	-
Schlesinger & Kubasowa (1929)	-	-	-	-	8,42	8,03	7,69	7,41	7,18	7,0	6,88
Merriman (1913)	-	-	-	-	8,53	8,08	7,7	7,38	7,1	8,53	8,08
Stephen & Stephen (1963)	10,08	-	9,404	8,817	-	-	-	-	-	-	-

Richon e Viallard (1985) estudaram a solubilidade de diversos ésteres em água, dentre eles acetato de metila, acetato de etila, acetato de butila, propionato de metila e acetato de isobutila, estabelecendo algumas relações empíricas referente às estruturas dos ésteres. Os resultados apresentaram ênfase às relações entre as estruturas moleculares dos ésteres e suas solubilidades em água. Os autores afirmaram que o estabelecimento de uma ligação de hidrogênio com um de oxigênio do grupo carbonila parece ser o fator essencial solubilização para estas moléculas orgânicas. Contudo as regras referentes à contribuição da estrutura molecular, por meio do comportamento eletrônico do éster sobre a sua solubilidade em água necessitam de uma análise mais aprofundada.

Para as solubilidades dos acetatos de butila e etila em água pura ($T = 25^\circ\text{C}$), Richon e Viallard (1985) encontraram 0,6618 e 8,123 $\text{g } 100\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Em temperaturas mais amenas, pode-se destacar os dados de solubilidade para o acetato de etila disponíveis em temperaturas de 0, 4 e 10°C de Covarrubias-Cervantes

(2005a) em que a solubilidade é igual a 16,91 g 100g⁻¹; 9,29 g 100g⁻¹ e 7,31 g 100g⁻¹ e os Stephen e Stephen (1963) em temperaturas de 0, 5 e 10 °C com solubilidades iguais a 10,08 g 100g⁻¹; 9,40 g 100g⁻¹ e 8,42 g 100g⁻¹ respectivamente.

4.3. Acetato de butila

4.3.1. Solubilidade do acetato de butila em função da temperatura em soluções com mesma concentração de açúcar

Os resultados apresentados em forma gráfica e na Tabela 4.3 apresentam os resultados experimentais para a solubilidade do acetato de butila em soluções de açúcar (glicose, frutose e sacarose) em diferentes concentrações (10, 20 e 30 g L⁻¹), conforme metodologias descritas no Capítulo 3. As triplicatas dos dados experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções de açúcares são apresentados no Apêndice B.

Nas Figuras 4.5 a 4.7 são ilustrados os resultados experimentais de solubilidade em função da temperatura considerando as mesmas concentrações de açúcar utilizados, no qual é possível observar o efeito da temperatura sobre a solubilidade. A medida que a temperatura aumenta, a solubilidade diminui em todas as concentrações e tipos de açúcares estudados.

Em concentrações iguais a 10 g L⁻¹ (Figura 4.5), observa-se que a solução aquosa contendo sacarose, açúcar este que apresenta massa molecular igual a 342,2965 g mol⁻¹, sinaliza que a massa molecular possa influenciar na solubilidade do aromatizante, visto que a sacarose apresenta massa molecular maior que a glicose e sacarose. Contudo, em concentrações iguais a 20 g L⁻¹, este fato não ficou claramente evidenciado uma vez que menor solubilidade do acetato de butila foi em soluções de glicose (massa molecular igual 180,1556 g mol⁻¹). Já em concentrações de 30 g L⁻¹, as menores solubilidades foram nas soluções contendo frutose e sacarose.

Também é importante destacar que os açúcares investigados tiveram uma influência negativa sobre a solubilidade do acetato de butila em comparação com água pura, ou seja, a presença dos açúcares prejudicaram a solubilidade do acetato nas soluções aquosas.

Observou-se que interações entre água-aroma (solubilidade) em uma solução binária, parece ser afetada pela temperatura, assim como também pela natureza das interações água-aroma. Ainda, a presença de um terceiro soluto (tal como um carboidrato) na solução aquosa

(o sistema ternário) mostra um importante efeito sobre a solubilidade do aroma em função da temperatura, apresentando tanto uma mínima e uma máxima. Esta mesma observação foi identificada por Covarrubias-Cervantes (2005a).

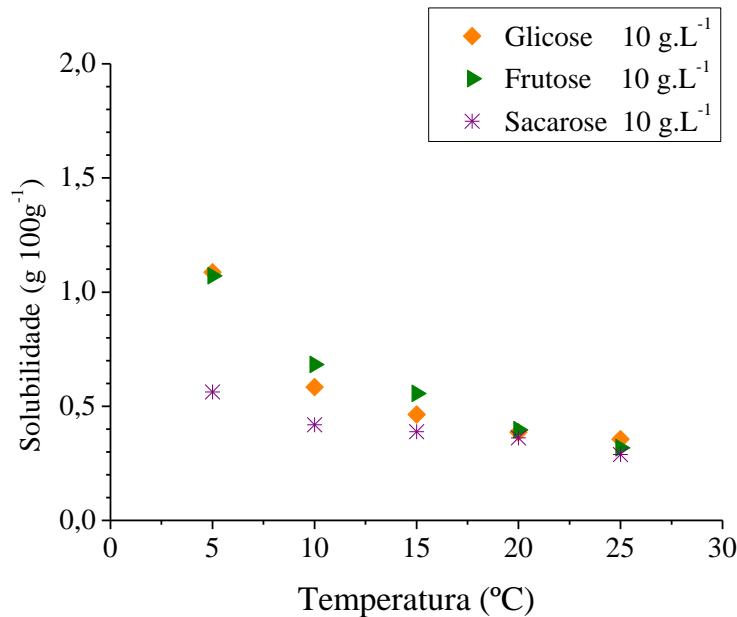


Figura 4.5 - Curva de solubilidade do acetato de butila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L^{-1} .

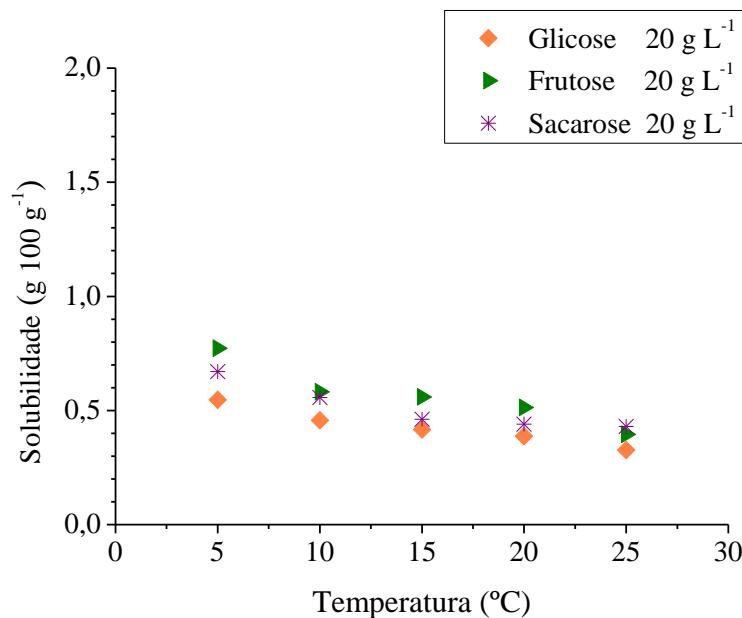


Figura 4.6 - Curva de solubilidade do acetato de butila ($\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 20 g L^{-1} .

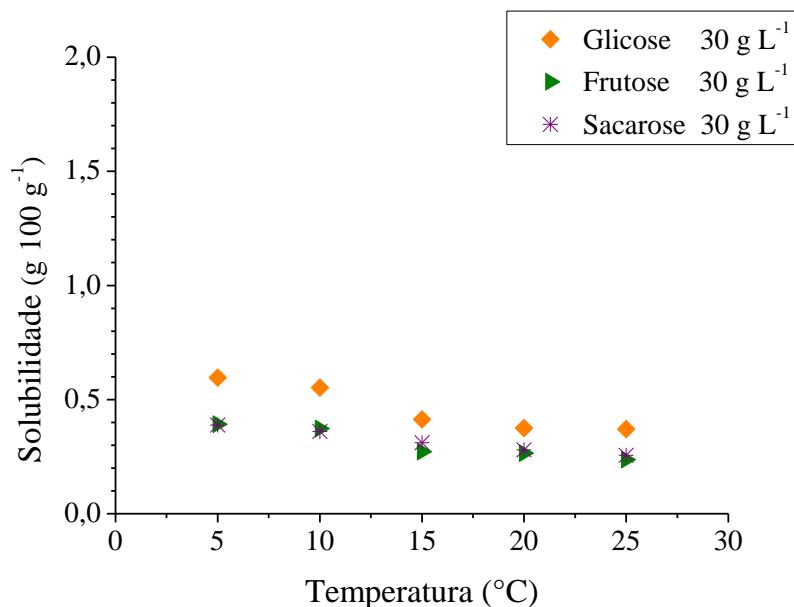


Figura 4.7 - Curva de solubilidade do acetato de butila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 30 g L^{-1} .

Muitos estudos demonstraram que os polissacarídeos podem influenciar a taxa e intensidade de liberação de aroma em alimentos e a influência sobre a retenção e liberação de compostos de sabor associados aos tipos de carboidratos e polissacarídeos. Interação entre aromas e polissacarídeos desempenham um importante papel na percepção de aroma dos produtos alimentares e consequentemente, a sua aceitabilidade para os consumidores (NAKNEAN E MEENUNE, 2010).

Goubet, Le Quere e Voilley (1998) em estudos sobre a influência das características físico-químicas e do estado físico de carboidratos na retenção de aromas reportaram que numerosos estudos tem sido realizados para explicar como os compostos voláteis são retidos nos alimentos e que tem sido reconhecido que as condições operacionais e a natureza dos aromatizantes e dos transportadores são fatores determinantes.

Os autores reportaram também que quando carboidratos são usados como transportadores, tem se observado que a taxa de retenção varia de acordo com o composto aromático e várias características físico-químicas de compostos aromáticos podem explicar parcialmente essas diferenças. Os efeitos dos fatores principais o peso molecular, a presença de diferentes grupos químicos, polaridade e a volatilidade do aroma.

A Tabela 4.4 reporta os dados de solubilidade (S) do acetato de butila ($\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) nas diferentes soluções de açúcares em função da temperatura.

Tabela 4.3 – Solubilidades do acetato de butila (g 100 g⁻¹) em diferentes soluções de açúcar e temperaturas no sistema Água (1) + Açúcar (2) + Acetato de Butila (3).

	T (°C)	10 g L ⁻¹			20 g L ⁻¹			30 g L ⁻¹		
		X ₃ ± σ		S ± σ (g 100g ⁻¹)	X ₃ ± σ		S ± σ (g 100g ⁻¹)	X ₃ ± σ		S ± σ (g 100g ⁻¹)
Solução de Glicose	5	5,5026 x10 ⁻³	± 0,0003	1,0867 ± 0,0514	2,8251 x10 ⁻³	± 0,0001	0,5472 ± 0,0129	3,0350 x10 ⁻³	± 0,0001	0,5958 ± 0,0176
	10	2,9998 x10 ⁻³	± 0,0003	0,5838 ± 0,0502	2,3517 x10 ⁻³	± 0,0000	0,4574 ± 0,0014	2,8395 x10 ⁻³	± 0,0001	0,5525 ± 0,0149
	15	2,3823 x10 ⁻³	± 0,0001	0,4633 ± 0,0239	2,1418 x10 ⁻³	± 0,0002	0,4165 ± 0,0471	2,1252 x10 ⁻³	± 0,0003	0,4132 ± 0,0605
	20	1,9849 x10 ⁻³	± 0,0002	0,3859 ± 0,0457	1,9950 x10 ⁻³	± 0,0002	0,3878 ± 0,0313	1,9281 x10 ⁻³	± 0,0001	0,3748 ± 0,0206
	25	1,8295 x10 ⁻³	± 0,0002	0,3556 ± 0,0337	1,6787 x10 ⁻³	± 0,0000	0,3263 ± 0,0050	1,9089 x10 ⁻³	± 0,0002	0,3711 ± 0,0367
Solução de Frutose	5	3,2495 x10 ⁻³	± 0,0001	1,0709 ± 0,0381	1,9777 x10 ⁻³	± 0,0001	0,7729 ± 0,0368	1,0027 x10 ⁻³	± 0,0001	0,3915 ± 0,0026
	10	1,7455 x10 ⁻³	± 0,0000	0,6826 ± 0,0266	1,4906 x10 ⁻³	± 0,0000	0,5822 ± 0,0046	9,5512 x10 ⁻⁴	± 0,0000	0,3729 ± 0,0453
	15	1,4237 x10 ⁻³	± 0,0000	0,5560 ± 0,0033	1,4314 x10 ⁻³	± 0,0000	0,5590 ± 0,0063	6,9651 x10 ⁻⁴	± 0,0000	0,2718 ± 0,0024
	20	1,0156 x10 ⁻³	± 0,0000	0,3965 ± 0,0115	1,3153 x10 ⁻³	± 0,0000	0,5136 ± 0,0139	6,7935 x10 ⁻⁴	± 0,0000	0,2652 ± 0,0040
	25	8,1444 x10 ⁻⁴	± 0,0001	0,3179 ± 0,0356	1,0131 x10 ⁻³	± 0,0000	0,3955 ± 0,0024	6,0799 x10 ⁻⁴	± 0,0000	0,2373 ± 0,0103
Solução de Sacarose	5	1,7049 x10 ⁻³	± 0,0001	0,5623 ± 0,0453	2,2993 x10 ⁻³	± 0,0001	0,6704 ± 0,0354	1,3352 x10 ⁻³	± 0,0001	0,3890 ± 0,0289
	10	1,4393 x10 ⁻³	± 0,0000	0,4193 ± 0,0102	1,9095 x10 ⁻³	± 0,0000	0,5565 ± 0,0127	1,2363 x10 ⁻³	± 0,0000	0,3601 ± 0,0083
	15	1,3332 x10 ⁻³	± 0,0006	0,3884 ± 0,0288	1,5856 x10 ⁻³	± 0,0001	0,4620 ± 0,0217	1,0670 x10 ⁻³	± 0,0001	0,3107 ± 0,0180
	20	1,2431 x10 ⁻³	± 0,0001	0,3621 ± 0,0149	1,5109 x10 ⁻³	± 0,0000	0,4402 ± 0,0122	9,600 x10 ⁻⁴	± 0,0001	0,2795 ± 0,0193
	25	9,9179 x10 ⁻⁴	± 0,0001	0,2888 ± 0,0199	1,4779 x10 ⁻³	± 0,0000	0,4306 ± 0,0050	8,7811 x10 ⁻⁴	± 0,0000	0,2557 ± 0,0056

Verificou-se que os fatores os quais afetam a retenção e liberação de compostos de aroma em carboidratos em alimentos são dependentes das propriedades físico e químicas do compostos de aroma, do tipo de carboidrato e da concentração do carboidrato. Além disso, várias características físico e químicas do composto volátil poderiam em parte explicar estas diferenças, tais como o peso molecular, o grupo químico e a polaridade, conforme também foi descrito por Naknean e Meenune (2010). Ainda, quando o mesmo carboidrato é utilizado como um transportador, foi observado que a taxa de retenção varia de acordo com o composto aromático encapsulado (GOUBET, LE QUERE E VOILLEY, 1998).

A elevada solubilidade de alguns açúcares e que são mais frequentemente adicionados ou encontrados em alimentos (sacarose, frutose, maltose, lactose e glicose), constitui-se em propriedade importante pelos seus efeitos de texturas e preservação. Devido à capacidade da molécula dos açúcares de se ligarem às moléculas de água, o teor desta pode ser elevado, alterando-se a textura, sem um aumento considerável da atividade de água. (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

De acordo com Bobbio e Bobbio (2001), a capacidade de ligar água por ligações de hidrogênio pode se tornar um problema, no caso de alguns açúcares muito higroscópios, como é o caso da frutose, já que o açúcar pode afetar a estrutura do alimentos pela absorção de água da atmosfera.

4.3.2. Dados experimentais das solubilidades do acetato de butila em soluções contendo açúcares em diferentes concentrações

As Figuras 4.8 a 4.10 ilustram o efeito do aumento da concentração do açúcar na solubilidade do acetato de butila em soluções aquosa contendo glicose, frutose e sacarose.

Nas soluções aquosas de glicose (Figura 4.8), observa-se que o aumento da concentração do substrato não influenciou significativamente na solubilidade do éster. Em algumas temperaturas, há inclusive uma interposição de dados, ou seja, mesmo com o aumento da concentração de 10 para 30 g L⁻¹, a solubilidade do acetato de butila não apresentou-se negativamente influenciada. Segundo Queiroz et al. (2008), as condições de equilíbrio de uma solução açucarada são significativamente influenciadas pela presença de outros componentes e aditivos e, consequentemente, a concentração de solubilidade pode ser drasticamente alterada.

Os efeitos da concentração do açúcar ficam pronunciados nas soluções de frutose e sacarose (Figuras 4.9 e 4.10). Quando há um aumento na concentração do substrato, observa-se uma influência na diminuição da solubilidade do acetato de butila.

Averiguou-se que as interações moleculares em uma solução açucarada podem ser significativamente alteradas pela presença de outros componentes, mudando assim as solubilidades. Dessa forma, como apresentado por Queiroz et al. (2008), muitos componentes dos alimentos, tais como carboidratos, proteínas e lipídios, mostram-se ter um efeito negativo na solubilidade de equilíbrio da sacarose, uma vez que eles competem pela água disponível, diminuindo assim a quantidade de sacarose solúvel na água.

As interações entre as substâncias de aroma voláteis e compostos não-voláteis são de dois tipos: atrativas, quando há fixação de compostos voláteis em substratos não-voláteis, ou repulsivas, quando há liberação dos compostos voláteis. A natureza destas interações dependem das propriedades físico-químicas dos compostos e, em particular, sobre a ligação que possa ocorrer entre eles. E ainda, de acordo com Solms, Osman-Ismail e Beyeler (1973), Voilley et al. (1990) e Le Thanh (1992) a fixação de substâncias aromáticas em alimentos resulta de vários processos, como ligações covalente, de hidrogênio (entre os substratos e substâncias voláteis polares), hidrofóbicas e formação de complexos de inclusão de componentes voláteis.

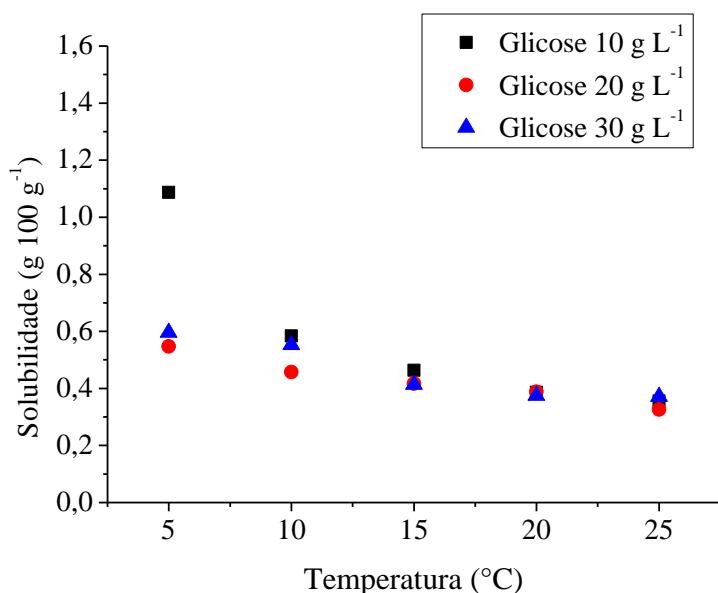


Figura 4.8 - Curva de solubilidade do acetato de butila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de glicose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g L^{-1} .

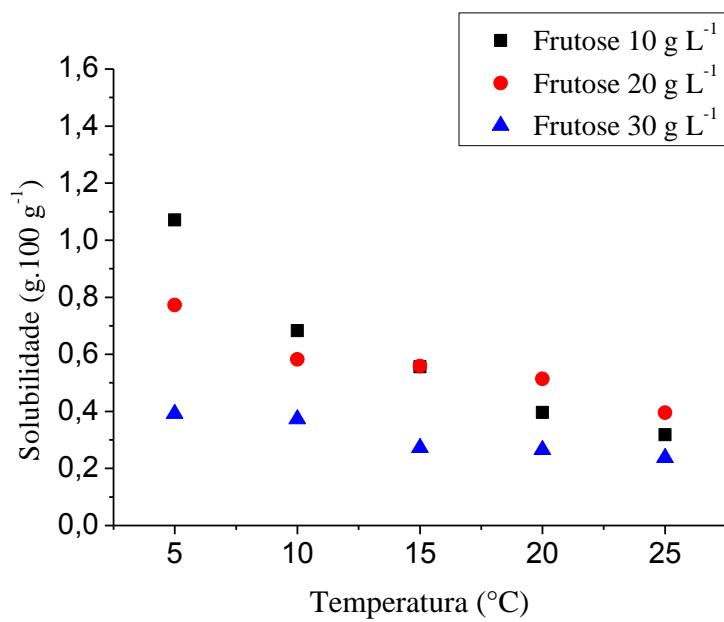


Figura 4.9 - Curva de solubilidade do acetato de butila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de frutose com concentrações iguais a 10 , 20 e 30 g L^{-1} .

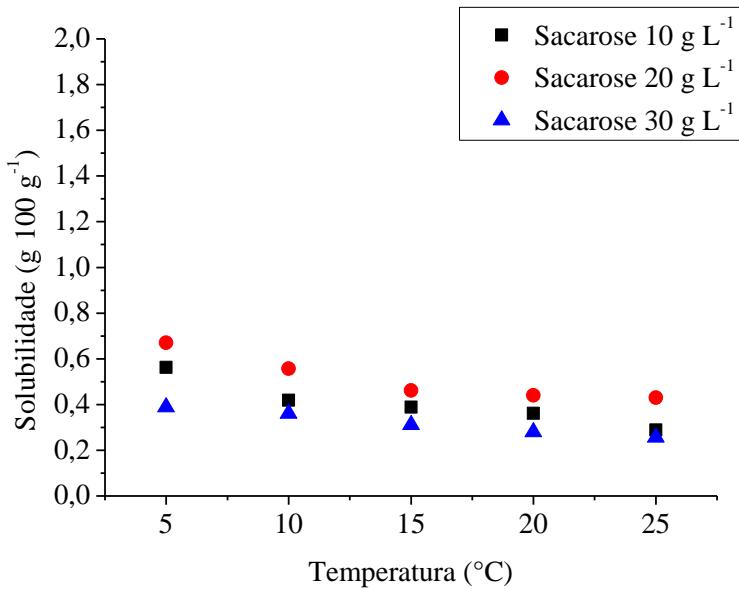


Figura 4.10 - Curva de solubilidade do acetato de butila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de sacarose com concentrações iguais a 10 , 20 e 30 g L^{-1} .

Os polissacarídeos influenciam na liberação do aroma através da pressão de vapor ou podem influenciar na taxa de transferência de massa. Carboidratos complexos, como é o caso da sacarose, oferecem mais possibilidades para interações químicas do que um açúcar

simples (mono e dissacarídeos) devido à diversidade de grupos funcionais disponíveis. Também, em sistemas modelos, os polissacarídeos, geralmente, induzem uma redução na liberação de aromas causada por um aumento da viscosidade e/ou por interações moleculares com compostos de aromas (NAKNEAN E MEENUNE, 2010). A retenção de compostos voláteis em sistemas ricos em carboidratos é mais complexo (SOLMS, OSMAN-ISMAIL, e BEYELER, 1973).

Os resultados reportados nas Figuras 4.8 a 4.10 apresentaram o efeito da natureza, da concentração de cossolutos e da temperatura em soluções aquosas na solubilidade do componente aromático estudado. Ademais, estes resultados estão em conformidade com os obtidos por Covarrubias-Cervantes (2005b), que avaliaram o efeito da natureza e da concentração de substratos em soluções aquosas na solubilidade de diferentes componentes aromáticos. Como conclusão obtiveram que comparada à água, a solubilidade das moléculas voláteis em soluções aquosas foi maior nas soluções aquosas com polióis do que em soluções contendo carboidratos, embora a solubilidade diminuía com o aumento da concentração de substrato.

Neste estudo, os autores identificaram também que as propriedades das soluções aquosas, tais como atividade de água, também influenciam na solubilidade composto aromático, e identificaram também que a solubilidade dos componentes em soluções aquosas de sacarose que possuem o mesmo número de carbono igual a seis (6C), como 2-hexanoato, n-hexanal e n-hexanol, não apresentaram diferenças significativas. Também, reportaram que os compostos 2-hexanoato, n-hexanal e n-hexanol, que têm o seu grupo funcional no extremo da molécula, enquanto que em butanoato de etila tem seu grupo funcional localizado no centro da molécula, sugerindo que a posição do grupo funcional de uma molécula linear pode influenciar de maneira favorável a sua solubilidade.

Em concordância com os dados apresentados nesse documento, Stephen e Stephen (1963) que também observaram o efeito da temperatura na solubilidade de aromas. Neste trabalho, a solubilidade de 2-butanona, acetato de etila, 2-hexanona e do n-hexanol aumentou com a diminuição da temperatura. Essas medidas de solubilidades, em água pura, foram analisadas em uma faixa ampla de temperatura, de -10 a 50 °C.

Considerando os resultados reportados no presente trabalho, ficou claro que todos os açúcares estudados tiveram uma influência negativa sobre a solubilidade do acetato de butila em comparação com água pura. Este resultado pode ser explicado pela existência de interações entre forças intermoleculares e polaridade das moléculas de água, o açúcar e

acetato de butila. Além disso, os dados presentes neste estudo indicaram que a temperatura afeta os compostos de aroma em soluções aquosas e em água pura (SILVA; FRANCO JR., 2014a; SILVA; FRANCO JR., 2014b).

Diante do exposto, observa-se que interações intermoleculares desempenham um papel importante no comportamento físico-químico de soluções aquosas contendo açúcares. Elas podem ocorrer entre todos os componentes e podem ser de natureza muito diferente.

4.4. Acetato de etila

4.4.1. Solubilidades do acetato de etila em função da temperatura em soluções com mesma concentração de açúcar

Neste subitem são apresentados os resultados de solubilidade experimental do acetato de etila nas temperaturas de 5, 10, 15, 20 e 25°C. As triplicatas dos dados experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções de açúcares são apresentados no Apêndice C.

As Figuras 4.11 a 4.13 ilustram o efeito da solubilidade do acetato de etila em soluções aquosas contendo açúcares em função da temperatura. Os dados experimentais de fração molar e de solubilidade bem como seus respectivos desvios são mostrados na Tabela 4.4. É possível observar com clareza que a solubilidade deste éster, também, diminui com o aumento da temperatura.

Em soluções aquosas contendo açúcares, em concentrações de 10 g L⁻¹, não se evidenciou que a solubilidade do acetato de etila foi influenciada pela massa molecular dos açúcares em estudo. Na solução contendo sacarose, a solubilidade do componente aromático apresentou maior valor quando comparado com a solubilidade nas soluções contendo glicose e frutose. Este mesmo fato foi identificado no caso anterior sobre a solubilidade do acetato de butila nas mesmas soluções e de mesma concentração.

A solubilidade do acetato de etila nas soluções aquosas de glicose e frutose apresentaram o comportamento similar de solubilização.

Nas soluções de açúcares (glicose, frutose e sacarose) com concentrações iguais a 20 g L⁻¹ a solubilidade não foi constatada influência do tipo de açúcar sobre a solubilidade do acetato de etila. Na Figura 4.12 observa-se que há uma diminuição da solubilidade em função da temperatura, como descrito na literatura, porém mesmo a sacarose apresentando maior

Resultados e Discussões

massa molecular quando comparado com a glicose e frutose, não se verificou que o tipo do açúcar apresentasse influência na solubilidade do aroma nesta concentração de açúcares.

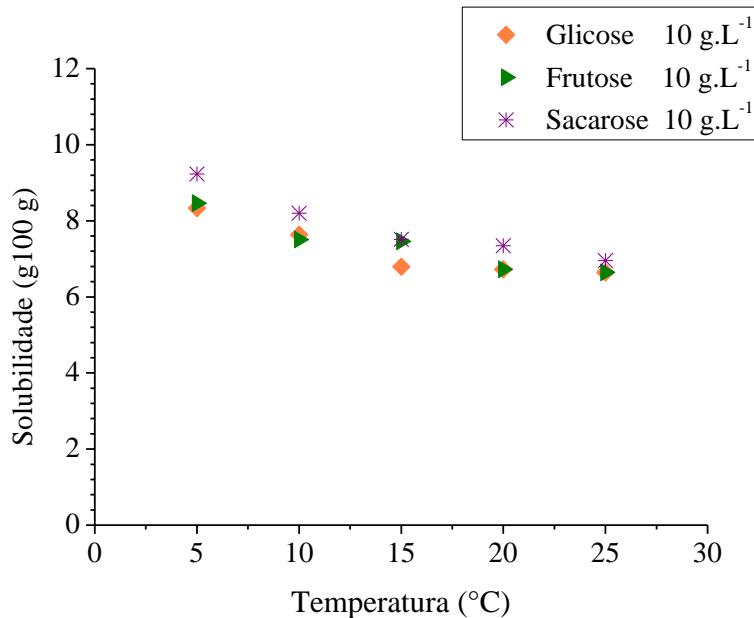


Figura 4.11 - Curva de solubilidade de acetato de etila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 10 g L^{-1} .

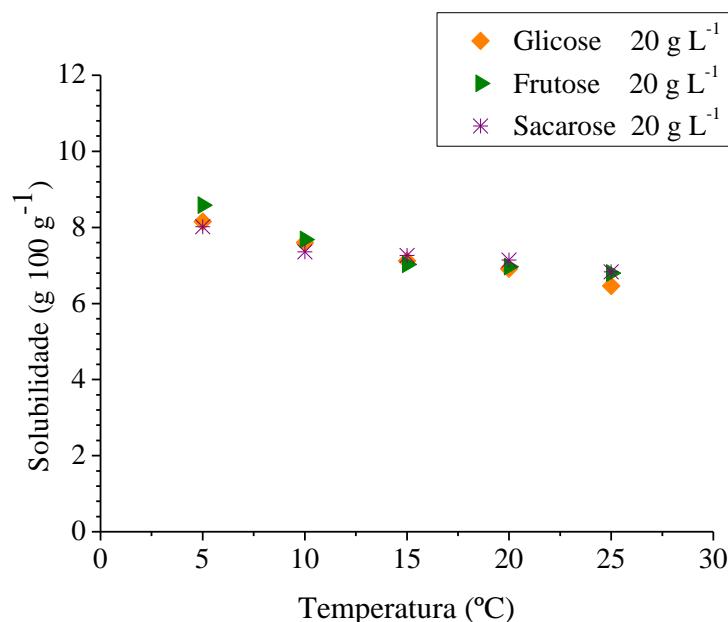


Figura 4.12 - Curva de solubilidade de acetato de etila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 20 g L^{-1} .

Já na Figura 4.13 observa-se que além da diminuição da solubilidade em função da temperatura, como descrito na literatura, se verificou que o tipo do açúcar apresentou influência na solubilidade do aroma nesta concentração de açúcares, no qual a sacarose que apresenta maior massa molecular quando comparado com a glicose e frutose, prejudicou a solubilidade do acetato em questão.

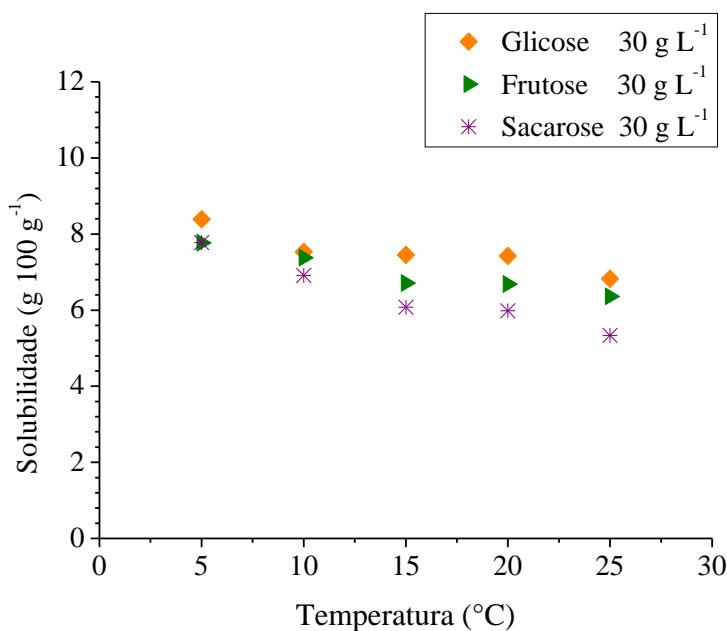


Figura 4.13 - Curva de solubilidade de acetato de etila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de glicose, frutose e sacarose com concentrações iguais a 30 g L^{-1} .

A Figura 4.14, ilustra este fenômeno da identificado por Covarrubias-Cervantes (2005a).

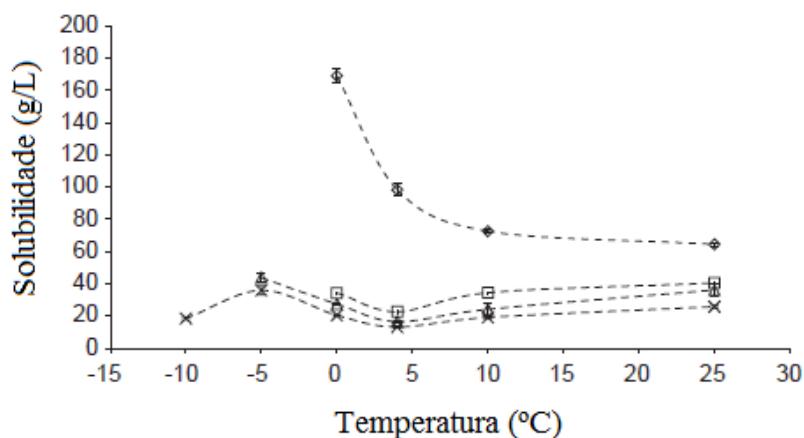


Figura 4.14 - Solubilidade do acetato de etila em água e em solução aquosa de sacarose em várias temperatura (\diamond Água; \square 30g sacarose/100g água; \triangle 43,5g sacarose/100g água

e \times 57,5 g sacarose/100g água). [Extraído de COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b Adaptada].

É possível afirmar que independentemente da concentração ou do tipo de açúcar, a temperatura influencia na solubilidade do acetato de etila. Notadamente, à medida que há um acréscimo de temperatura, verifica-se uma queda na solubilidade do componente.

Desta forma, seguindo a tendência do aumento da solubilidade com a diminuição da temperatura, Covarrubias-Cervantes et al. (2005b) também identificaram comportamento similar quando estudaram a solubilidade do acetato de etila, dentre outros componentes aromáticos. Observaram que a solubilidade do acetato de etila na água foi bem superior do que em soluções aquosas de sacarose com concentrações de 30 g 100g⁻¹, 43,5g 100g⁻¹ e 57,5g 100g⁻¹, em temperaturas entre -10 e 10 °C. Observaram que a maior solubilidade do acetato de etila foi em temperatura igual a 0°C, atingindo 16,91 g 100g⁻¹ e que a solubilidade aumentava com a diminuição da temperatura.

Borges, Silva e Ribeiro Jr. (2013) determinaram medidas de solubilidade de um composto aromatizante, no caso o acetato de etila, em soluções aquosas diluídas (0,005; 0,010 e 0,020 g gH₂O⁻¹) de frutose. O sistema estudado foi acetato de etila–água-frutose nas temperaturas de 5,0; 10,0 e 20,0°C. Os experimentos foram executados empregando-se o método estático tradicional de obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido (OLIVEIRA, 2004; OLIVEIRA et al., 2007), as amostras foram coletadas através do septo e foram diluídas cem vezes em balões volumétricos e posteriormente, levadas ao espectrofotômetro para leitura da absorbância. Estes autores verificaram a solubilidade do acetato de etila decresceu quando a concentração do substrato (frutose) cresceu. Verificou-se que o aumento na temperatura do sistema desfavorece a solubilização do acetato de etila em misturas diluídas de frutose.

A Tabela 4.5 reporta os dados de solubilidade (*S*) do acetato de etila (g 100 g⁻¹) nas diferentes soluções de açúcares em função da temperatura , apresentando também a fração molar (*X₃*) do acetato de etila na fase aquosa.

Tabela 4.4 – Solubilidades experimentais do acetato de etila (g 100 g⁻¹) em diferentes soluções de açúcar e temperaturas no sistema Água (1) + Açúcar (2) + Acetato de Etila (3)

	T (°C)	10 g L ⁻¹			20 g L ⁻¹			30 g L ⁻¹		
		X ₃ ± σ	S ± σ (g 100g ⁻¹)	X ₃ ± σ	S ± σ (g 100g ⁻¹)	X ₃ ± σ	S ± σ (g 100g ⁻¹)	X ₃ ± σ	S ± σ (g 100g ⁻¹)	X ₃ ± σ
Solução de Glicose	5	4,1174x10 ⁻² ± 0,0036	8,3338 ± 0,7528	4,0323x10 ⁻² ± 0,0010	8,1526 ± 0,2075	4,0746x10 ⁻² ± 0,0010	8,3593 ± 0,2058			
	10	3,7839x10 ⁻² ± 0,0011	7,6308 ± 0,2276	3,7695x10 ⁻² ± 0,0019	7,6008 ± 0,3912	3,7363x10 ⁻² ± 0,0014	7,5310 ± 0,2845			
	15	3,3811 x10 ⁻² ± 0,0014	6,7901 ± 0,2854	3,5402x10 ⁻² ± 0,0018	7,1215 ± 0,3762	3,8142x10 ⁻² ± 0,0020	7,4499 ± 0,4295			
	20	3,3493 x10 ⁻² ± 0,0017	6,7242 ± 0,3611	3,4403x10 ⁻² ± 0,0003	6,9129 ± 0,0534	3,6848x10 ⁻² ± 0,0003	7,4229 ± 0,0675			
	25	3,3107 x10 ⁻² ± 0,0006	6,6436 ± 0,1338	3,2224x10 ⁻² ± 0,0005	6,4605 ± 0,1133	3,3989x10 ⁻² ± 0,0005	6,8269 ± 0,1136			
Solução de Frutose	5	2,1243 x10 ⁻² ± 0,0004	8,4648 ± 0,1744	2,1533x10 ⁻² ± 0,0003	8,5830 ± 0,1271	1,9524x10 ⁻² ± 0,0016	7,7668 ± 0,6676			
	10	1,8883 x10 ⁻² ± 0,0020	7,5075 ± 0,8082	1,9315x10 ⁻² ± 0,0017	7,6823 ± 0,6956	1,8561x10 ⁻² ± 0,0008	7,3760 ± 0,3418			
	15	1,8763 x10 ⁻² ± 0,0001	7,4575 ± 0,0303	1,7707x10 ⁻² ± 0,0002	7,0303 ± 0,0879	1,6909x10 ⁻² ± 0,0002	6,7079 ± 0,0936			
	20	1,8586 x10 ⁻² ± 0,0006	7,3859 ± 0,2242	1,7543x10 ⁻² ± 0,0008	6,9645 ± 0,3175	1,6850x10 ⁻² ± 0,0003	6,6844 ± 0,1082			
	25	1,7766 x10 ⁻² ± 0,0001	7,0540 ± 0,0499	1,7140x10 ⁻² ± 0,0008	6,8014 ± 0,3299	1,6045x10 ⁻² ± 0,0002	6,3597 ± 0,0868			
Solução de Sacarose	5	3,0759 x10 ⁻² ± 0,0007	9,2320 ± 0,2118	2,6831x10 ⁻² ± 0,0005	8,0205 ± 0,1628	2,6024x10 ⁻² ± 0,0017	7,7734 ± 0,5313			
	10	2,7421 x10 ⁻² ± 0,0002	8,2017 ± 0,0616	2,4675x10 ⁻² ± 0,0001	7,3595 ± 0,0327	2,3203x10 ⁻² ± 0,0004	6,9100 ± 0,1217			
	15	2,5169 x10 ⁻² ± 0,0000	7,5106 ± 0,0151	2,4357x10 ⁻² ± 0,0006	7,2625 ± 0,1748	2,0458x10 ⁻² ± 0,0007	6,0757 ± 0,2197			
	20	2,4624 x10 ⁻² ± 0,0004	7,3439 ± 0,1194	2,3963x10 ⁻² ± 0,0002	7,1419 ± 0,0519	2,0154x10 ⁻² ± 0,0003	5,9833 ± 0,0929			
	25	2,3354 x10 ⁻² ± 0,0006	6,9563 ± 0,1882	2,2945x10 ⁻² ± 0,0001	6,8316 ± 0,0213	1,8006x10 ⁻² ± 0,0003	5,3341 ± 0,0810			

De acordo com Errington et al. (1998) a constante de Henry para metano-água e etano-água foi diretamente proporcional à densidade da água pura a uma dada temperatura e pressão. Os valores máximos para constante de Henry foram os efeitos combinados de contribuições entálpicas e entrópicas e foi uma característica de todos os hidrocarbonetos dissolvidos em água.

Em água, em baixas temperaturas, formam-se cavidades como um resultado da ligação de hidrogênio forte, e por isso a solubilidade de pequenas moléculas dissolvidas aumenta quando a temperatura diminui (efeito entrópico). Já em água fria, com temperaturas abaixo de 0°C, a pequena transferência de soluto é devido à ordenação das moléculas de água vizinhas (entropia). Na verdade, a pequena transferência de soluto pode ser devido à entropia resultante da forma em que as moléculas de água podem agrupar-se em vez de se misturar livremente com os outros (GLUILLOT; GUISSANAI, 1993; SOUTHALL; DILL, 2000; COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b).

Com o aumento da temperatura, as redes de ligação de hidrogênio quebram-se, permitindo que as moléculas de hidrocarboneto do acetato a penetrem na fase aquosa e, dessa forma, a solubilidade dos hidrocarbonetos aumenta novamente. A quebra das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água vizinhas de aglomerados pode permitir uma melhor interação entre todas as moléculas (efeitos entálpicos) (GLUILLOT; GUISSANAI, 1993; SOUTHALL; DILL, 2000; COVARRUBIAS-CERVANTES et al., 2005b).

4.4.2. Dados experimentais das solubilidades do acetato de etila em soluções contendo açúcares em diferentes concentrações

As Figuras 4.15 a 4.17 exemplificam o comportamento da solubilidade do acetato em função do substrato (açúcar).

Nas soluções aquosas de frutose e sacarose observou-se decréscimo da solubilidade do acetato de etila em função do aumento de substrato. A medida que houve aumento da concentração do açúcar, a solubilidade foi diminuída. O mesmo comportamento não pode ser observado nas soluções aquosas de glicose, no qual na maior concentração, 30 g L⁻¹, a solubilidade nas temperaturas de 15, 20 e 25 °C foi maior e nas temperaturas de 5 e 10°C se mantiveram semelhantes.

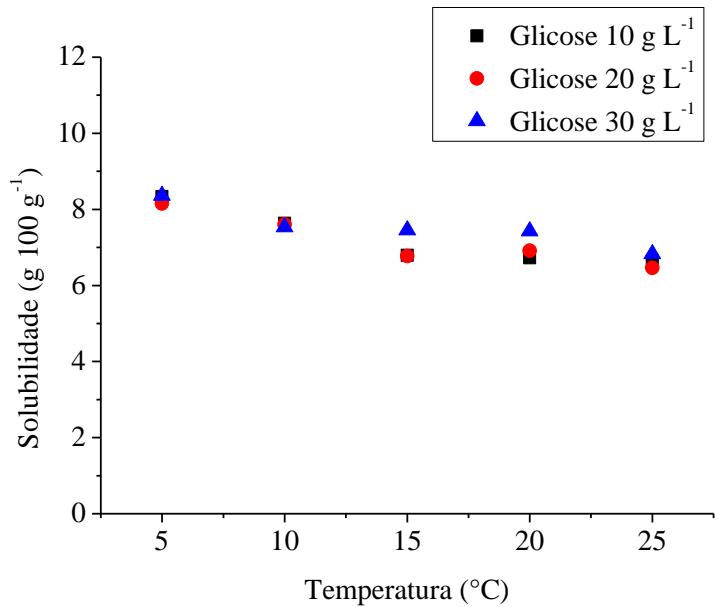


Figura 4.15 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g⁻¹) em função da temperatura para as soluções de glicose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g. L⁻¹.

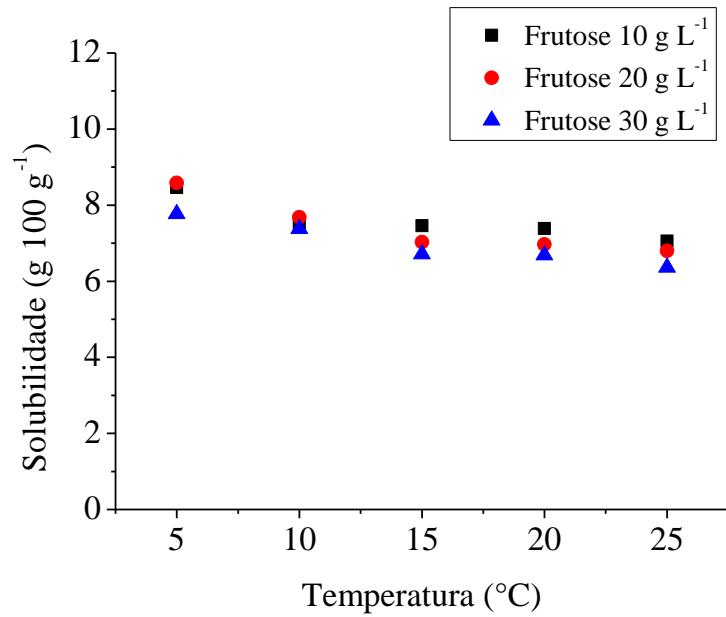


Figura 4.16 - Curva de solubilidade de acetato de etila (g 100g⁻¹) em função da temperatura para as soluções de frutose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g. L⁻¹.

Comparando o efeito da concentração do substrato sobre a solubilidade do acetato de etila, observou-se que para as soluções de glicose não se identificou efeito negativo, demonstrando que a solubilidade não foi prejudicada pelo aumento da concentração de glicose. Já nas soluções aquosas preparadas com frutose e sacarose observa-se que o aumento da concentração afetava diretamente a solubilidade do éster. Em ambas situações, observou-se que a solubilidade do acetato de etila em concentrações iguais a 30 g L^{-1} foram inferiores às solubilidades em concentrações iguais a 20 g L^{-1} e estas inferiores às de 10 g L^{-1} , em toda a faixa de temperatura estudada.

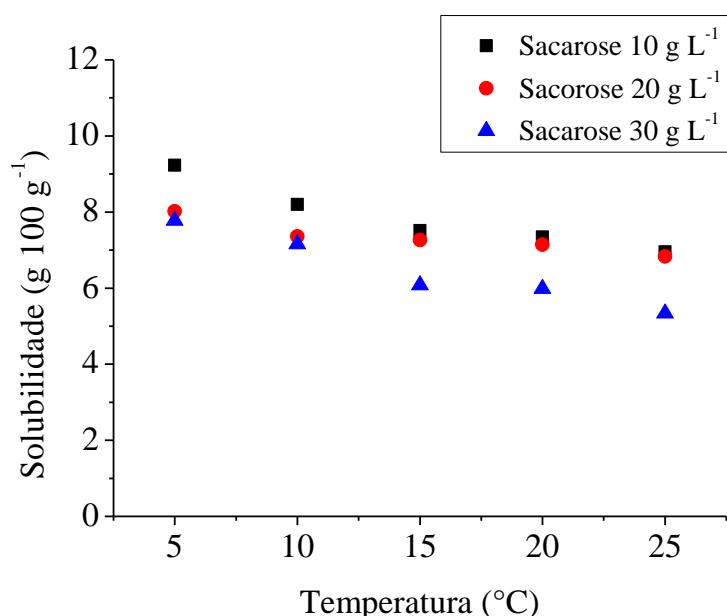


Figura 4.17 - Curva de solubilidade de acetato de etila ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$) em função da temperatura para as soluções de sacarose com concentrações iguais a 10, 20 e 30 g L^{-1} .

Na Figura 4.16, observa-se que nas soluções de frutose, em temperaturas de 5 e 10°C nas concentrações iguais a 10 e 20 g L^{-1} , as solubilidades do acetato de etila são semelhantes, contudo sendo superiores à solubilidade de 30 g L^{-1} .

O efeito da natureza e da concentração de substratos na solubilidade de aromas foi avaliada e observou-se que a natureza das interações entre solutos e substratos resultam na regra "semelhante dissolve semelhante" e que, em media, a natureza química e a estrutura do substrato determinam a afinidade do aroma pelo solvente. A Figura 4.14, anteriormente apresentada, ilustra este fenômeno identificado por Covarrubias-Cervantes (2005a),

corroborando com os resultados experimentais obtidos que seguem a mesma tendência da literatura.

Via de regra, alguns fatores que afetam a retenção e liberação de compostos aromáticos voláteis por carboidratos são função das propriedades físico-químicas do compostos de aroma, tipo de carboidratos e sua concentrações (NAKNEAN E MEENUNE, 2010).

Naknean e Meenune (2010) observaram que aromas com elevado peso molecular tendem a se reter em carboidratos de baixo peso molecular, e as moléculas do comprimento da cadeia linear longo serão mantidas na matriz polissacarídica mais do que os de moléculas ou aromas cadeias curtas.

Entre os compostos aromáticos voláteis, tais como álcool, aldeído, éster e cetona, álcool normalmente é melhor mantidos em carboidratos. E, a retenção de compostos aromáticos voláteis polares (hidrofílicos) tende a ser muito baixa em carboidratos complexos (NAKNEAN E MEENUNE, 2010).

Além da influência da temperatura sobre a solubilidade dos aromas nas soluções aquosas e em água pura, verificou-se também que todos os açúcares estudados tiveram uma influência negativa sobre de solubilidade do acetato de etila em comparação com água pura. Este fato está possivelmente relacionado com a existência de interações entre forças intermoleculares e polaridade das moléculas de água, o açúcar e acetato de etila.

4.5. Correlação dos dados experimentais de solubilidade

A fim de verificar a possibilidade da correlação dos dados de solubilidade dos ésteres , a partir de equações para correlacionar dados de solubilidade em função da temperatura, empregou-se quatro equações . Uma equação (Equação 3.1) foi escolhida previamente a partir do *software Table Curve 2D* (versão 5.0) e demais equações (Equações 3.2, 3.3 e 3.4) foram extraídas da literatura para ajustar aos dados.

$$S = a + bT^c \quad 3.1$$

$$\ln x_3 = a'T^2 + b'T + c' \quad 3.2$$

$$\log S = a'' + \frac{b''}{T} + \frac{c'}{T^2} \quad 3.3$$

$$\ln S = a''' + \frac{b'''}{T} + c''' \ln T \quad 3.4$$

onde:

S = solubilidade, expressa em g 100 g⁻¹

T = temperatura, em Kelvin.

x_3 é a fração molar do soluto na fase líquida

E a , b e c ; a' , b' e c' ; a'' , b'' e c'' e a''' , b''' e c''' são parâmetros a serem ajustados.

Observa-se que as equações 3.1 a 3.4 trataram de ajustes à três parâmetros, e que a estimativa de parâmetros das equações foram realizados para todos os sistemas e modelos deste projeto utilizando o software *Statistica 7.0*. O método de estimativa de parâmetros utilizado foi de Levenberg-Marquardt (MORÉ, 1978), o ajuste das equações foi feitas através da minimização dos quadrados dos erros e o nível de significância foi de 5%. Além do coeficiente de correlação quadrática (R^2) são também apresentados o valor médio dos desvios (DRM) para cada conjunto de dados experimentais com um total de N pontos de equilíbrio selecionados para cada modelo foi calculado por conforme equação descrita no Capítulo 3.

Inicialmente são apresentados os ajustes relacionados aos experimentos contendo os acetato de butila e acetato de etila em água, bem como suas respectivas representações gráficas. A seguir são apresentados os ajustes em soluções aquosas para as quatro equações. As representações gráficas de cada ajuste estão apresentadas nos Apêndices E, F e G.

4.5.1. Ajustes de resultados de solubilidade em água pura

Após a obtenção das solubilidades experimentais dos acetatos de butila e etila em água, já apresentadas na Tabela 4.2, foram utilizadas as Equações 3.1 a 3.4, anteriormente descritas, para ajustar aos dados.

A Tabela 4.3 e as Figuras 4.18 e 4.19 reportam resultados da correlação referente à Equação 3.1.

Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.1 em sistemas contendo e acetato de butila e acetato de etila em água pura.

	Parâmetros	Desvios	
Acetato de Butila	$a = 1,9525 \times 10^2$ $b = -1,6164 \times 10^2$ $c = 3,27 \times 10^{-2}$	179868 177143 30,240	$R^2 = 0,9188$ DRM = 6,88%
Acetato de Etila	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9523$
	$a = -6,9296 \times 10^2$ $b = 9,0779 \times 10^2$ $c = -4,5507 \times 10^{-2}$	339401 325956,8893 22,0714	DRM = 2,44%

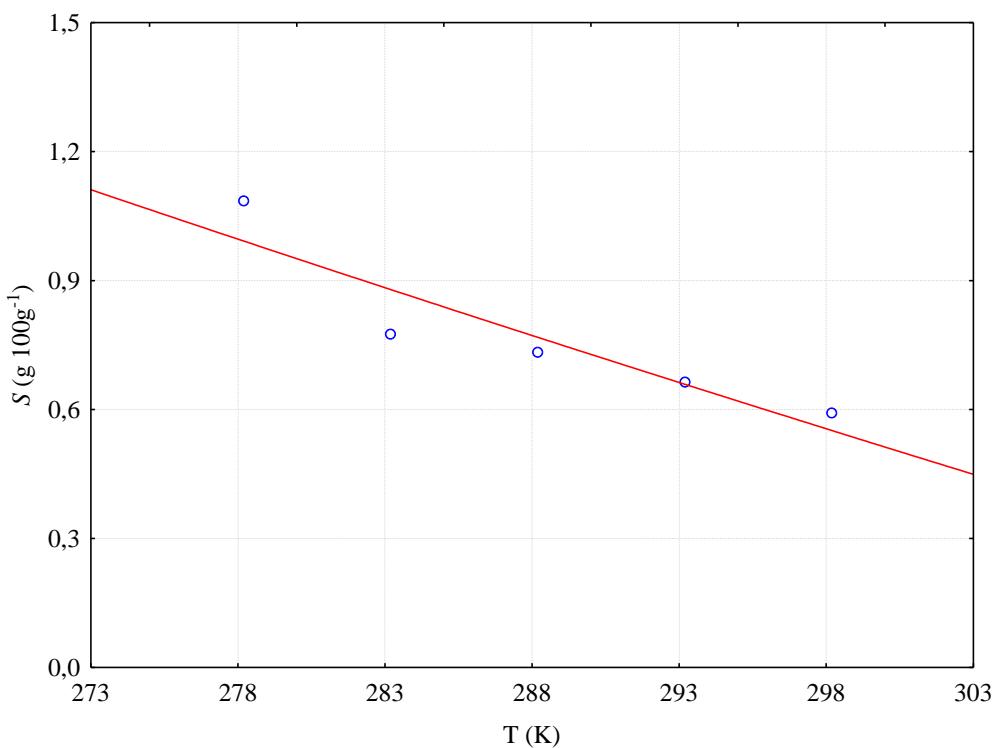


Figura 4.18 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.1 para solubilidade de acetato de butila em água pura.

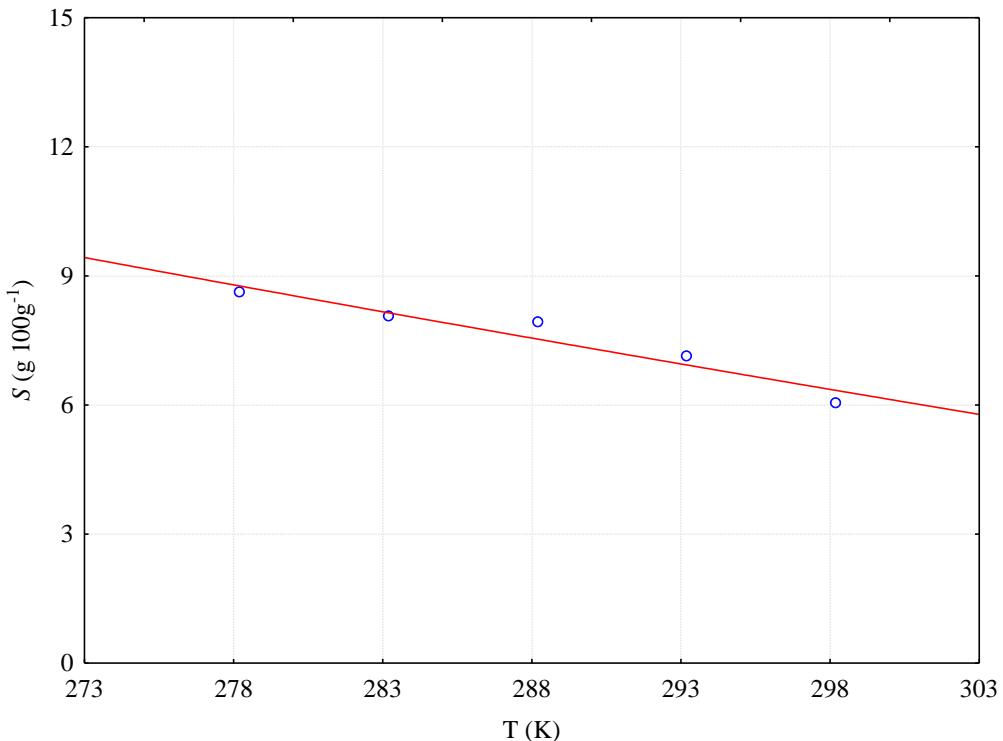


Figura 4.19 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.1 para solubilidade de acetato de etila em água pura.

A correlação dos dados experimentais de solubilidade e os parâmetros das equações de potência para acetato de butila e etila em água pura são apresentados na Tabela 4.4 e nas Figuras 4.20 e 4.21.

Tabela 4.6 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.2 em sistemas contendo acetato de butila e acetato de etila em água pura.

	Parâmetros	Desvios	R^2 = 0,9607
Acetato de Butila	$a = 2,173 \times 10^{-3}$ $b = -1,2789$ $c = 1,8322 \times 10^2$	0,0011 0,6344 91,1140	DRM = 6,28%
	Parâmetros	Desvios	R^2 = 0,9835
Acetato de Etila	$a = -5,365 \times 10^{-4}$ $b = 2,961 \times 10^{-1}$ $c = -4,3883 \times 10^1$	0,0004 0,2118 30,4642	DRM = 1,82%

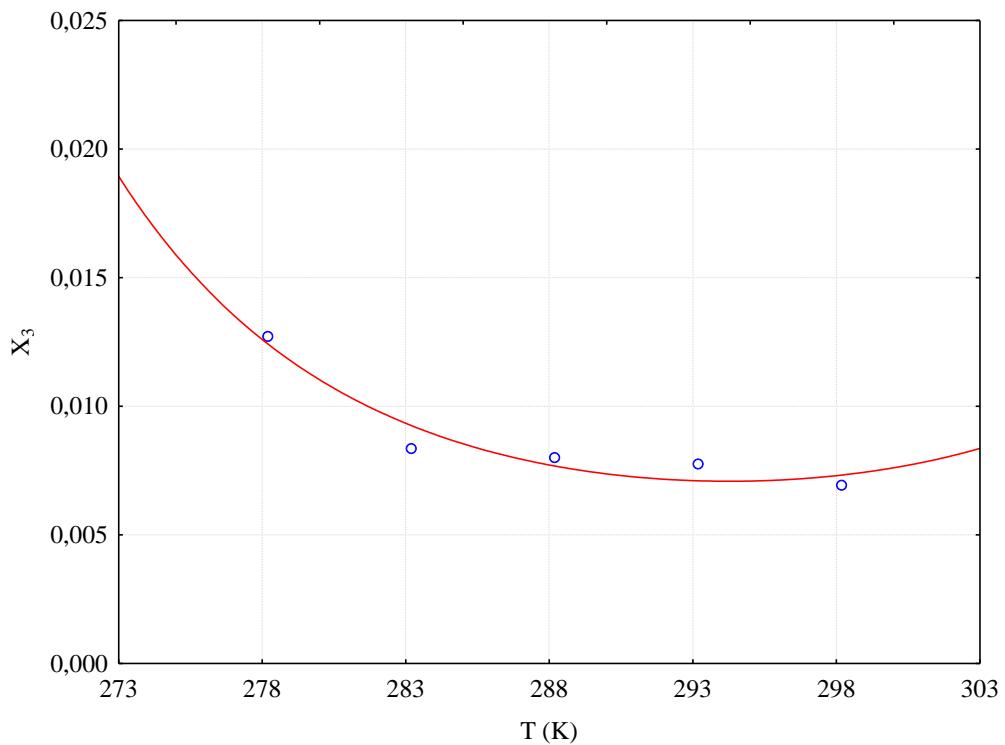


Figura 4.20 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.2 para solubilidade de acetato de butila em água pura.

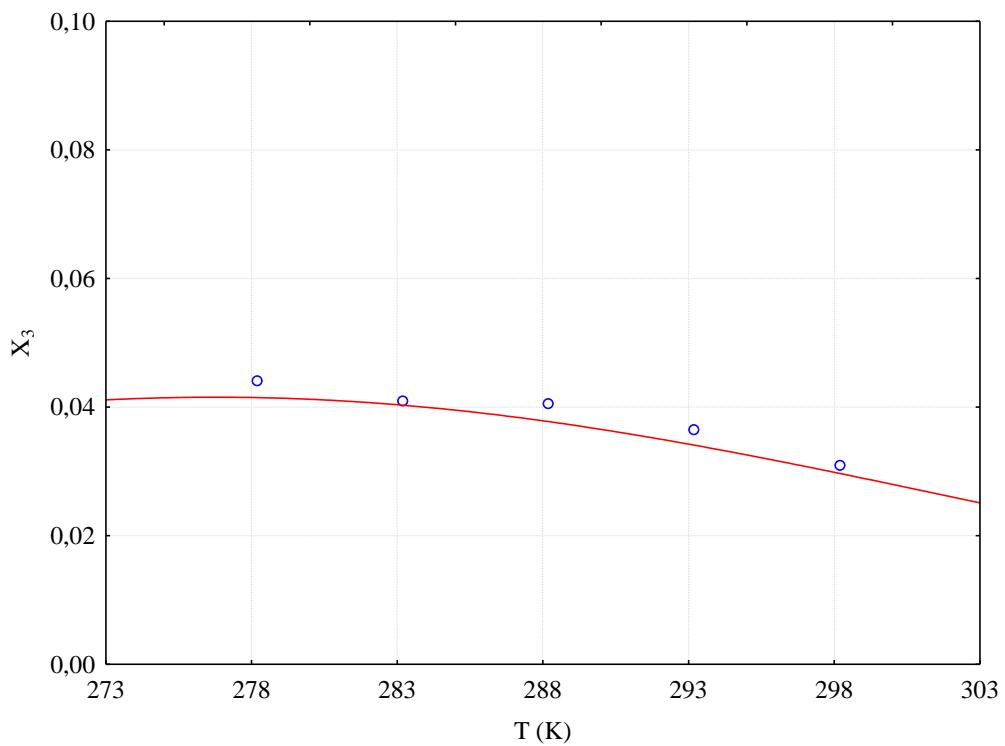


Figura 4.21 - Representação gráfica de ajuste pela Equação 3.2 para solubilidade de acetato de etila em água pura.

Já Tabela 4.5 e as Figuras 4.22 e 4.23 reportam resultados da correlação referente à Equação 3.3.

Tabela 4.7 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.3 em sistemas contendo acetato de butila e acetato de etila em água pura.

Acetato de Butila	Parâmetros		$R^2 = 0,9797$ $DRM = 4,26\%$
	$a = 4,5274 \times 10^1$	Desvios 27,4764	
	$b = -2,7143 \times 10^4$	15773,2192	
		2262498,4610	
Acetato de Etila	Parâmetros		$R^2 = 0,9732$ $DRM = 1,88\%$
	$a = -2,1145$	5,204	
	$b = 1,2243 \times 10^4$	2992,617	
		430030,761	

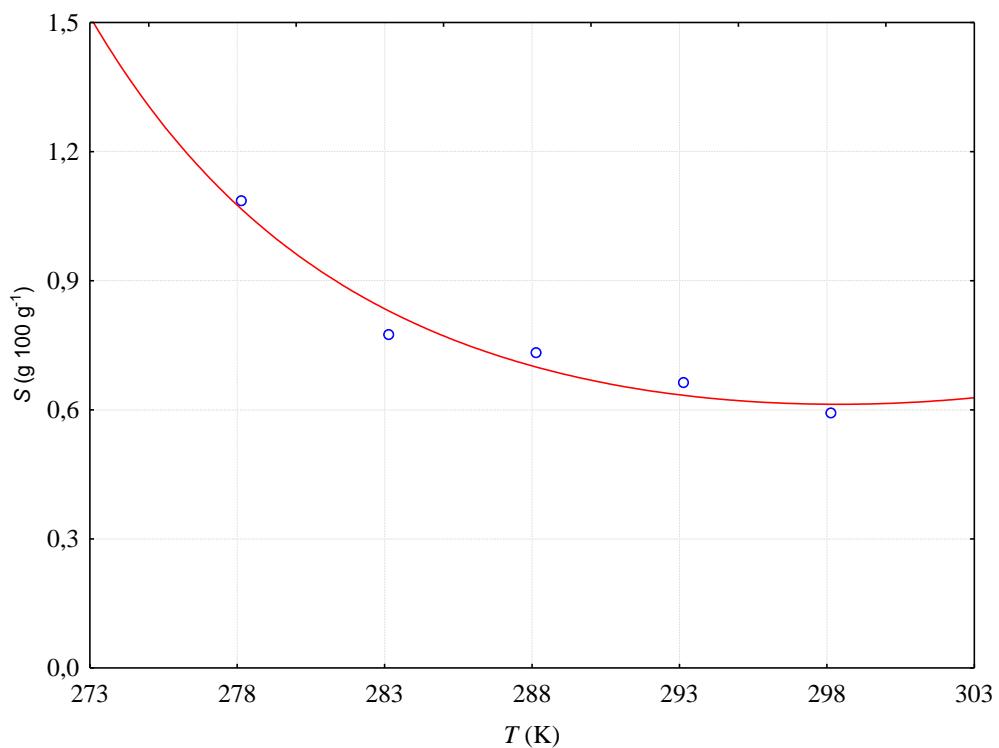


Figura 4.22 - Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.3 para solubilidade de acetato de butila em água pura

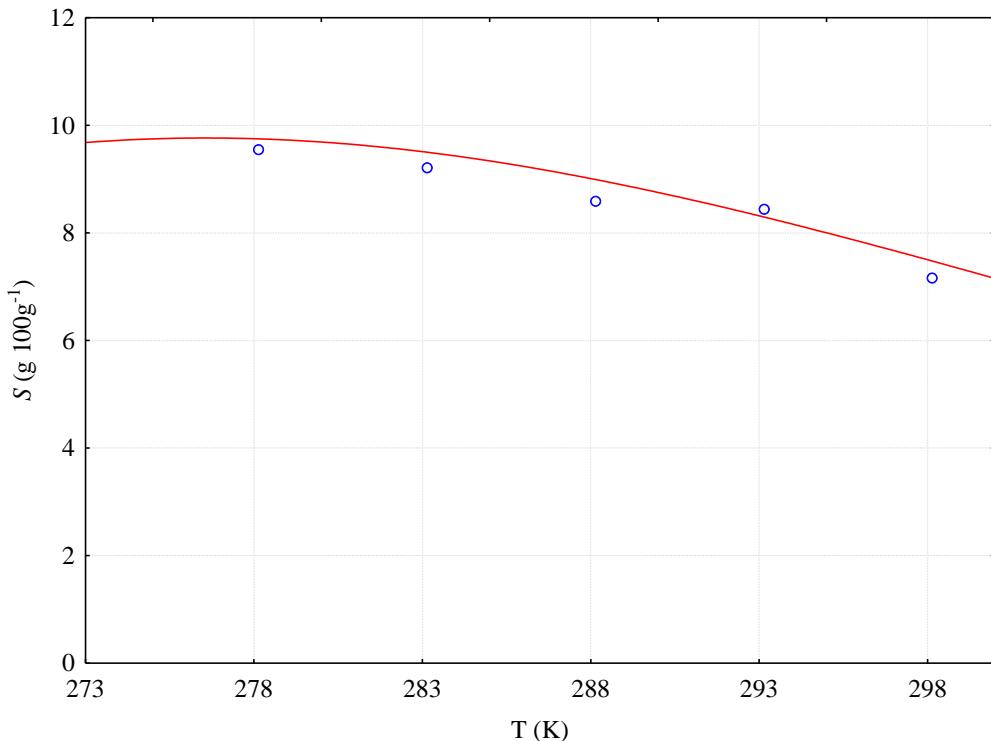


Figura 4.23 - Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.3 para solubilidade de acetato de etila em água pura

Os parâmetros, desvios e coeficiente de correlação quadrática referentes à Equação 3.4 são apresentados na Tabela 4.6 e as Figuras 4.24 e 4.25 ilustram graficamente o ajuste da equação aos dados experimentais de solubilidade em água dos acetatos de butila e etila.

Tabela 4.8 Parâmetros obtidos com a Equação 3.4 em sistemas contendo e acetato de butila e acetato de etila em água pura.

	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9864$
Acetato de Butila	$a = -4,8619 \times 10^{-1}$ $b = 1,3314 \times 10^4$ $c = -8,8830 \times 10^{-2}$	17,8647 4949,6697 0,0160	$DRM = 4,61\%$
	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9413$
Acetato de Etila	$a = -1,4873$ $b = 1,0464 \times 10^3$ $c = -2,2918$	48,4232 8427,6014 12535285,0364	$DRM = 2,86\%$

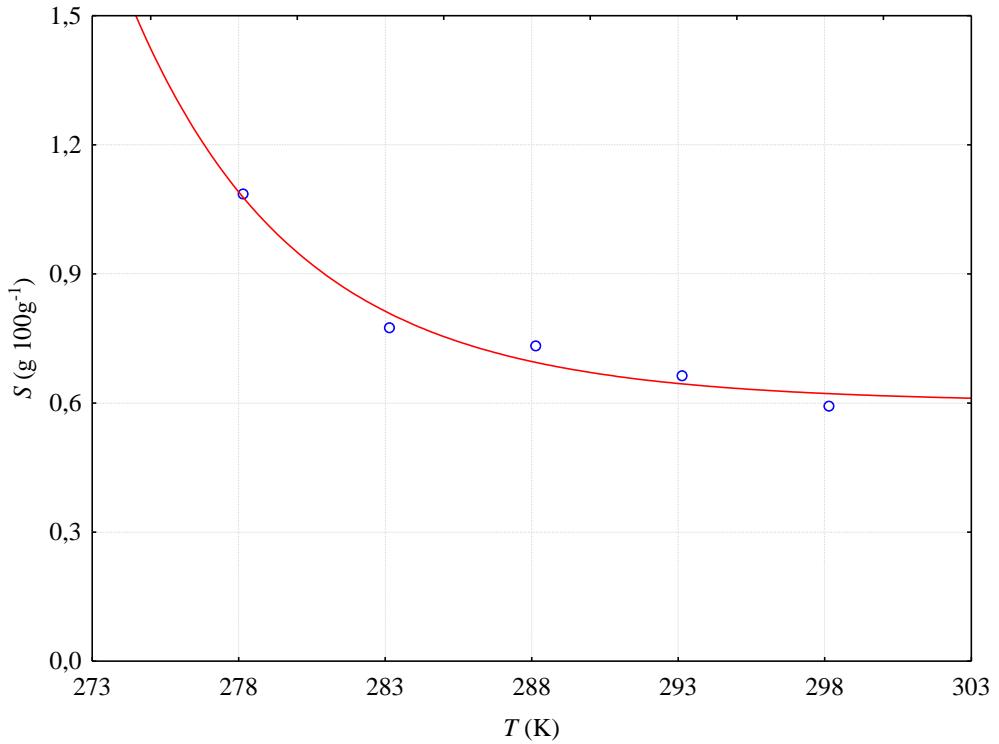


Figura 4.24 - Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.4 para solubilidade de acetato de butila em água pura

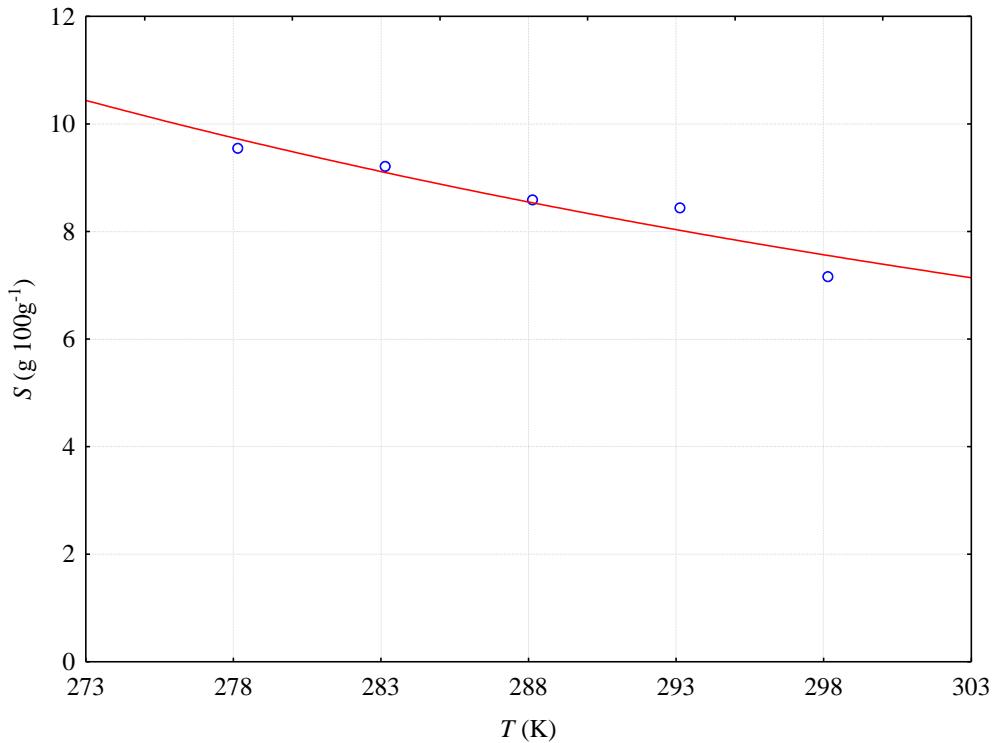


Figura 4.25- Representação gráfica de ajuste por a Equação 3.4 para solubilidade de acetato de etila em água pura

Analizando os coeficientes de correlação quadrática (R^2) observou-se que em todos os ajustes (Equações 3.1 a 3.4) os valores foram superiores a 0,9188 e os desvios relativos médios (DRM) dos resultados de solubilidade do acetato de butila em água variaram entre 4,26 a 6,88%. O maior valor de R^2 (0,9864) foi obtido pela Equação 3.4 e o menor DRM foi encontrado na Equação 3.3 (DRM = 4,26%).

Avaliando o R^2 e DRM para os dados de solubilidade de acetato de etila em água tem-se que o melhor ajuste foi o obtido pela Equação 3.2, no qual obteve valores iguais a 0,9835 e 1,82%, respectivamente. Para as demais equações os resultados também demonstraram-se satisfatórios enquanto na Equação 3.1 os valores foram R^2 igual 0,9523 e DRM igual 2,44%, nas Equações 3.3 e 3.4 os valores foram, respectivamente, 0,9732 e 1,88%, e, 0,9413 e 2,86%.

As equações 3.3 e 3.4 foram utilizadas no estudo da solubilidade de orgânicos em água por Malagoni (2006) com o intuito de correlacionar os dados de solubilidade em função da temperatura, contudo a tentativa de correlação proposta não apresentou um bom ajuste quando comparado com os dados experimentais obtidos no estudo.

Pires (2011), partindo das mesmas equações (Equações 3.3 e 3.4) que consideram apenas a variável temperatura como fator determinante na solubilidade do soluto, propôs modificações nestas equações, introduzindo os efeitos da concentração do eletrólito secundário e do etanol presentes na mistura eletrolítica inicial de solventes. Neste estudo, as duas equações forneceram bons ajustes aos dados experimentais, no qual os parâmetros estimados para as equações apresentaram desvios padrões aceitáveis, não comprometendo a correlação dos dados experimentais. E que também, os coeficientes de correlação foram satisfatórios e o uso das duas equações fica estimulado para o ajuste dos dados experimentais dos sistemas estudados.

4.5.2. Ajustes dos resultados de solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas

As Tabelas 4.7 a 4.10 apresentam os parâmetros obtidos pelos ajustes das equações, bem como seus respectivos desvios, além dos coeficientes de correlação quadrática (R^2) e dos Desvios Médios relativos (DRM) para cada equação ajustada. As representações gráficas de cada ajuste para as soluções aquosas e acetato de butila estão apresentadas no Apêndice F.

Comparando os dados dos ajustes fornecidos pelos dados dos coeficientes de correlação quadrática (R^2) valores percentuais de DRM observa-se que os mesmos sugerem que os resultados foram satisfatórios em todas as equações utilizadas.

Tabela 4.9 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.1 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila

		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,8812$
Glicose	10 g L ⁻¹	$a'' = 1,3758 \times 10^2$ $b'' = -9,2106 \times 10^1$ $c'' = 7,0119 \times 10^{-2}$	71774,26 67407,31 36,79	DRM = 20,66%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9823$
		$a'' = 5,3540 \times 10^1$ $b'' = -3,878 \times 10^1$ $c'' = 5,5537 \times 10^{-2}$	12446,5565 11945,0977 13,0421	DRM = 2,66%
Frutose	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9404$
		$a'' = 1,2094 \times 10^3$ $b'' = -1,1886 \times 10^3$ $c'' = 2,996 \times 10^{-3}$	1050090,9596 1049941,0615 2,6020	DRM = 6,67%
	10 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9587$
Sacarose		$a'' = 4,0728 \times 10^3$ $b'' = -4,0139 \times 10^3$ $c'' = 2,543 \times 10^3$	3108251,5499 3107933,8609 1,9409	DRM = 12,25%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9524$
		$a'' = 3,1249 \times 10^2$ $b'' = -2,8616 \times 10^2$ $c'' = 1,5228 \times 10^1$	437124,1788 435588,7767 21,3483	DRM = 4,98%
	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9480$
		$a'' = 1,9377 \times 10^3$ $b'' = -1,9238 \times 10^3$ $c'' = 1,239 \times 10^{-3}$	588892,0124 588878,1282 0,3761	DRM = 4,95%
	10 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9505$
		$a'' = 1,1386 \times 10^2$ $b'' = -9,5324 \times 10^1$ $c'' = 3,0744 \times 10^{-2}$	83788,6096 82655,9775 22,7261	DRM = 5,55%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9505$
		$a'' = 1,0529 \times 10^4$ $b'' = -1,0509 \times 10^4$ $c'' = 3,27 \times 10^{-2}$	3593655,2686 3593646,5321 0,1118	DRM = 6,02%
	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9936$
		$a'' = -2,1756 \times 10^1$ $b'' = 3,6893 \times 10^1$ $c'' = -9,068 \times 10^{-2}$	1892,9789 1539,8489 7,7591	DRM = 1,62%

Em todos os ajustes propostos, os valores de R^2 apresentaram-se superiores a 0,9 e os desvios médios relativos, em sua maioria foram inferiores a 6,0%, indicando assim bons ajustes do modelos aos dados experimentais, com exceção o sistema Glicose 10 g L⁻¹, que

apresentou resultados de R^2 e DRM ruins. Os menores valores dos desvios dos parâmetros foram obtidos na Equação 3.2 e 3.4, para um nível de significância igual a 5%. Já resultado dos desvios para as Equações 3.1 e 3.3 reportam valores muito elevados e devido a este fato o ajuste por estas equações pode comprometer a correlação dos dados experimentais.

Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.2 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila

		Parâmetros	Desvios	
Glicose	10 g L ⁻¹	$a'' = 3,740 \times 10^{-3}$	0,0008	$R^2 = 0,9957$
		$b'' = -2,209$	0,4563	$DRM = 4,66\%$
		$c'' = 3,1986 \times 10^2$	65,3648	
Glicose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9884$
		$a'' = 2,480 \times 10^{-1}$	0,0004	$DRM = 2,29\%$
		$b'' = -1,667 \times 10^{-1}$	0,2523	
Glicose	30 g L ⁻¹	$c'' = 2,1319 \times 10^1$	36,2380	$DRM = 4,86\%$
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9641$
		$a'' = 6,0 \times 10^{-4}$	0,0009	
Frutose	10 g L ⁻¹	$b'' = 3,7275 \times 10^1$	0,5350	$DRM = 5,89\%$
		$c'' = 5,1489 \times 10^1$	76,8128	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9935$
Frutose	20 g L ⁻¹	$a'' = 2,6860 \times 10^{-3}$	0,0012	$DRM = 5,75\%$
		$b'' = -1,6138$	0,6600	
		$c'' = 2,3532 \times 10^2$	94,3854	
Frutose	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9624$
		$a'' = 4,050 \times 10^{-4}$	0,0010	$DRM = 4,55\%$
		$b'' = -2,6241 \times 10^{-1}$	0,5855	
Frutose	30 g L ⁻¹	$c'' = 3,5422 \times 10^1$	84,0395	$DRM = 3,09\%$
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9559$
		$a'' = 2,29 \times 10^{-4}$	0,0010	
Sacarose	10 g L ⁻¹	$b'' = -1,5896 \times 10^{-1}$	0,5890	$DRM = 1,09\%$
		$c'' = 1,9651 \times 10^1$	84,5651	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9801$
Sacarose	20 g L ⁻¹	$a'' = -1,0 \times 10^2$	0,0006	$DRM = 1,36\%$
		$b'' = 3,3507 \times 10^{-2}$	0,3380	
		$c'' = -7,9427$	48,5451	
Sacarose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9970$
		$a'' = 1,287 \times 10^{-3}$	0,0002	$DRM = 1,09\%$
		$b'' = -7,6436 \times 10^1$	0,1336	
Sacarose	30 g L ⁻¹	$c'' = 1,0695 \times 10^2$	19,1914	$DRM = 1,36\%$
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9952$
		$a'' = 2,0 \times 10^{-5}$	0,0003	
Sacarose	30 g L ⁻¹	$b'' = 1,014 \times 10^{-2}$	0,1495	$DRM = 1,36\%$
		$c'' = -2,1936$	21,4759	

Tabela 4.11 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.3 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila

		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9964$
Glicose	10 g L ⁻¹	$a'' = 1,2021 \times 10^2$	26,2617	$DRM = 4,22\%$
		$b'' = -7,1613 \times 10^4$	15042,7014	
		$c'' = 1,0582 \times 10^7$	2152898,6492	
Glicose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9893$
		$a'' = 3,3195$	15,6784	$DRM = 2,29\%$
		$b'' = -2,9883 \times 10^3$	9002,4326	
Glicose	30 g L ⁻¹	$c'' = 5,5379 \times 10^5$	1291651,1976	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9632$
		$a'' = 1,2956 \times 10^1$	34,2246	$DRM = 5,00\%$
Frutose	10 g L ⁻¹	$b'' = -8,6356 \times 10^3$	19645,2699	
		$c'' = 1,3822 \times 10^6$	2817749,0570	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9961$
Frutose	20 g L ⁻¹	$a'' = 3,1403 \times 10^1$	26,4563	$DRM = 3,21\%$
		$b'' = -2,0359 \times 10^1$	15130,5597	
		$c'' = 3,2354 \times 10^5$	2162351,7182	
Frutose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9631$
		$a'' = 8,7809$	36,5815	$DRM = 5,77\%$
		$b'' = -6,2493 \times 10^3$	20992,5350	
Frutose	30 g L ⁻¹	$c'' = 1,0495 \times 10^6$	3010207,5068	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9556$
		$a'' = -2,0437 \times 10^{-1}$	37,2567	$DRM = 4,60\%$
Sacarose	10 g L ⁻¹	$b'' = -1,1594 \times 10^3$	21383,7827	
		$c'' = 3,0752 \times 10^5$	3066871,7788	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9745$
Sacarose	10 g L ⁻¹	$a'' = 2,0961 \times 10^1$	31,3069	$DRM = 4,89\%$
		$b'' = -1,3366 \times 10^4$	17965,8542	
		$c'' = 2,0762 \times 10^6$	2576190,1104	
Sacarose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9967$
		$a'' = 4,0044 \times 10^1$	8,9122	$DRM = 1,14\%$
		$b'' = -2,4045 \times 10^4$	5119,0816	
Sacarose	30 g L ⁻¹	$c'' = 3,5768 \times 10^6$	734690,3273	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9952$
		$a'' = -7,0403$	9,3963	$DRM = 1,37\%$
		$b'' = 2,9766 \times 10^3$	5396,3379	
		$c'' = -3,1472 \times 10^5$	774412,7320	

Tabela 4.12 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.4 em sistemas de solução de açúcares e acetato de butila

		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9988$
Glicose	10 g L ⁻¹	$a''' = -6,3385 \times 10^1$ $b''' = 1,7541 \times 10^4$ $c''' = -1,8103 \times 10^{-1}$	6,6641 1849,8778 0,0095	DRM = 2,18%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9892$
		$a''' = -1,3383 \times 10^1$ $b''' = 3,4367 \times 10^3$ $c''' = -3,0092 \times 10^{-1}$	11,8282 3123,1388 0,2173	DRM = 2,32%
Frutose	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9944$
		$a''' = -1,8180 \times 10^1$ $b''' = 7,7777 \times 10^3$ $c''' = -2,5196 \times 10^{-1}$	22,3331 6019,3504 0,2029	DRM = 5,11%
	10 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9959$
Sacarose		$a''' = -2,9809 \times 10^1$ $b''' = 8,2449 \times 10^3$ $c''' = -2,7177 \times 10^{-1}$	7,8268 2151,6699 0,0799	DRM = 3,36%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9631$
		$a''' = -1,867 \times 10^{-1}$ $b''' = 4,9814 \times 10^3$ $c''' = -2,2023 \times 10^{-1}$	22,2320 6004,9301 0,2027	DRM = 5,87%
	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9557$
		$a''' = 1,1978 \times 10^1$ $b''' = 3,0144 \times 10^3$ $c''' = -4,4712 \times 10^{-1}$	25,0402 6535,0247 1,1269	DRM = 4,58%
	10 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9760$
		$a''' = -2,9112 \times 10^1$ $b''' = 7,7480 \times 10^3$ $c''' = -2,3229 \times 10^{-1}$	19,1051 5244,2004 0,0580	DRM = 4,95%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9943$
		$a''' = 3,8712 \times 10^1$ $b''' = 1,0400 \times 10^4$ $c''' = -1,5999 \times 10^{-1}$	10,0731 2782,2239 0,0117	DRM = 1,67%
	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9948$
		$a''' = -7,4186$ $b''' = 1,8039 \times 10^3$ $c''' = -2,4130$	15,1786 3516,7200 62909,8908	DRM = 1,24%

4.5.3. Ajustes dos resultados de solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas

A seguir são mostrados os dados de ajustes para a solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas.

As Tabelas 4.11 a 4.14 apresentam os parâmetros obtidos pelos ajustes das equações, bem como seus respectivos desvios, além dos coeficientes de correlação quadrática (R^2) e dos Desvios Relativos Médios (DRM) para cada equação ajustada. As representações gráficas de cada ajuste para as soluções aquosas e acetato de butila estão apresentadas no Apêndice G.

Os valores dos DRM obtidos pela Equação 3.1 variaram entre 1,35 e 2,93% e dos R^2 , com exceção do ajuste para o sistema de Frutose 30 g L⁻¹ ($R^2 = 0,8836$), variaram entre 0,9207 a 0,9901.

Os valores de R^2 e DRM obtidos para a Equação 3.3 variaram entre 0,9286 a 0,9954 e 0,71 a 2,12 %, respectivamente. Já para a Equação 3.4 estas mesmas medidas apresentaram valores na faixa de 0,09320 a 0,9964 e 0,65 a 2,14%, .

Dentre as quatro equações propostas para ajustar aos dados experimentais de solubilidade do acetato de etila em soluções aquosas, as equações 3.2, 3.3 e 3.4 apresentaram os menores desvios dos parâmetros, ao nível de significância igual a 5%, e os melhores dentre as anteriormente citadas foram encontrados para o Equação 3.2.

Confrontando os dados dos coeficientes de correlação quadrática (R^2), assim como os valores percentuais de desvios relativos médios (DRM) sugerem que os resultados foram satisfatórios em todas equações selecionadas para realização dos ajustes.

Em todos os ajustes propostos, os coeficientes de correlação quadrática apresentaram-se superiores a 0,9 e todos os desvios médios relativos, foram inferiores a 3,0 %, indicando assim bons ajustes dos dados experimentais. Assim, quaisquer das equações utilizadas , demonstram ser válidas para realizar os ajustes de solubilidade do acetato de etila em soluções de açúcares.

Tabela 4.13 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.1 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila

		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9235$
Glicose	10 g L ⁻¹	$a'' = 9,3833 \times 10^2$	990892,2760	$DRM = 2,91\%$
		$b'' = -8,0075 \times 10^2$	980684,2968	
		$c'' = 2,663 \times 10^{-2}$	28,3710	
Glicose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9901$
		$a'' = 3,8217 \times 10^2$	55308,3464	$DRM = 0,95\%$
		$b'' = -2,6296 \times 10^2$	52548,0599	
Glicose	30 g L ⁻¹	$c'' = 6,2634 \times 10^{-2}$	9,2555	$DRM = 2,19\%$
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9207$
		$a'' = 6,7018 \times 10^1$	74,8199	
Frutose	10 g L ⁻¹	$b'' = 2,6898 \times 10^7$	4101558518,0893	$DRM = 2,44\%$
		$c'' = -2,6814$	29,2374	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,8836$
Frutose	20 g L ⁻¹	$a'' = 3,9073 \times 10^2$	313522,4757	$DRM = 2,93\%$
		$b'' = -2,9795 \times 10^2$	305114,2622	
		$c'' = 4,4407 \times 10^{-2}$	36,3815	
Frutose	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9241$
		$a'' = 6,1662 \times 10^2$	423289,9023	$DRM = 1,35\%$
		$b'' = -4,8396 \times 10^2$	413636,5534	
Sacarose	10 g L ⁻¹	$c'' = 4,0644 \times 10^{-2}$	28,3093	$DRM = 2,59\%$
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9743$
		$a'' = 3,4084$	0,6082	
Sacarose	20 g L ⁻¹	$b'' = 4,132 \times 10^{14}$	0,0000	$DRM = 1,39\%$
		$c'' = -5,7197$	0,0298	
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9583$
Sacarose	10 g L ⁻¹	$a'' = 8,5186 \times 10^2$	475436,7846	$DRM = 2,42\%$
		$b'' = -6,8436 \times 10^2$	466329,5538	
		$c'' = 3,7025 \times 10^{-2}$	20,8763	
Sacarose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9452$
		$a'' = 1,5867$	52,1952	$DRM = 1,39\%$
		$b'' = 1,6405$	2031149417,5723	
Sacarose	30 g L ⁻¹	$c'' = -2,6254$	23,8297	$DRM = 2,42\%$
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9774$
		$a'' = -1,2418 \times 10^1$	157,9037	
Sacarose	20 g L ⁻¹	$b'' = 4,5690 \times 10^5$	34581668,6736	$DRM = 1,39\%$
		$c'' = -1,783$	14,9268	

Tabela 4.14 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.2 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila

		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9888$
Glicose	10 g L ⁻¹	$a'' = 6,91 \times 10^{-4}$	0,0002	
		$b'' = -4,0958 \times 10^{-1}$	0,1270	
		$c'' = 5,7262 \times 10^1$	18,2652	DRM = 1,04%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9952$
		$a'' = 1,22 \times 10^{-4}$	0,0001	
		$b'' = -8,112 \times 10^{-2}$	0,0740	
	30 g L ⁻¹	$c'' = 9,9219$	10,6459	DRM = 0,65%
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9268$
		$a'' = 1,75 \times 10^{-4}$	0,0004	
Frutose	10 g L ⁻¹	$b'' = -1,0922 \times 10^{-1}$	0,2289	
		$c'' = 1,3622 \times 10^1$	32,9412	DRM = 2,04%
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9381$
	20 g L ⁻¹	$a'' = 4,43 \times 10^{-4}$	0,0004	
		$b'' = -2,6299 \times 10^{-1}$	0,2056	
		$c'' = 3,4999 \times 10^1$	29,5916	DRM = 1,92%
	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9948$
		$a'' = 7,16 \times 10^{-4}$	0,0001	
		$b'' = -4,2397 \times 10^{-1}$	0,0857	
Sacarose	10 g L ⁻¹	$c'' = 5,8682$	12,3312	DRM = 0,72%
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9808$
		$a'' = 2,60 \times 10^{-4}$	0,0002	
	20 g L ⁻¹	$b'' = -1,5978 \times 10^{-1}$	0,1374	
		$c'' = 2,0401 \times 10^1$	19,7788	DRM = 1,22%
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9946$
	30 g L ⁻¹	$a'' = 5,58 \times 10^{-4}$	0,0002	
		$b'' = -3,3485 \times 10^{-1}$	0,1005	
		$c'' = 4,6481$	14,4498	DRM = 0,92%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9625$
		$a'' = 2,44 \times 10^{-4}$	0,0002	
		$b'' = -1,4747 \times 10^{-1}$	0,1373	
	30 g L ⁻¹	$c'' = 1,8528 \times 10^1$	19,7465	DRM = 1,28%
		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9879$
		$a'' = 3,67 \times 10^{-4}$	0,0003	
	30 g L ⁻¹	$b'' = -2,2908 \times 10^{-1}$	0,1950	
		$c'' = 3,1694 \times 10^1$	28,0224	DRM = 1,66%

Tabela 4.15 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.3 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila

		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9883$
Glicose	10 g L ⁻¹	$a'' = 2,3573 \times 10^1$	8,4881	$DRM = 1,11\%$
		$b'' = -1,3503 \times 10^4$	4881,2307	
		$c'' = 2,0035 \times 10^6$	701394,1366	
Glicose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9953$
		$a'' = 2,8251$	4,7352	$DRM = 0,66\%$
		$b'' = -1,5649 \times 10^3$	2723,0831	
Glicose	30 g L ⁻¹	$c'' = 2,8328 \times 10^5$	391293,6165	
	10 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9286$
		$a'' = 6,1968$	14,7467	$DRM = 2,12\%$
Frutose		$b'' = -3,3680 \times 10^3$	8483,2725	
		$c'' = 5,2829 \times 10^5$	1219417,8210	
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9420$
Frutose		$a'' = 1,5867 \times 10^1$	12,7490	$DRM = 1,92\%$
		$b'' = -8,9114 \times 10^3$	7334,7922	
		$c'' = 1,3224 \times 10^6$	1054426,5365	
Frutose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9954$
		$a'' = 2,4410$	5,2037	$DRM = 0,71\%$
		$b'' = -1,3968 \times 10^4$	2992,6170	
Frutose	30 g L ⁻¹	$c'' = 2,0688 \times 10^6$	430030,7605	
	10 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9808$
		$a'' = 7,8580$	8,7761	$DRM = 1,23\%$
Sacarose		$b'' = -4,4003 \times 10^3$	5047,6241	
		$c'' = 6,8499 \times 10^5$	725429,1612	
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9952$
Sacarose		$a'' = 1,84 \times 10^1$	6,1141	$DRM = 0,87\%$
		$b'' = -1,0573 \times 10^4$	3515,1775	
		$c'' = 1,5920 \times 10^6$	504983,0904	
Sacarose	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9643$
		$a'' = 8,5702$	8,6191	$DRM = 1,29$
		$b'' = -4,6927 \times 10^3$	4959,1093	
Sacarose	30 g L ⁻¹	$c'' = 7,1189 \times 10^5$	712957,8446	
	10 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9883$
		$a'' = 1,0214$	12,3434	$DRM = 1,69\%$
Sacarose		$b'' = -6,0665 \times 10^3$	7092,6779	
		$c'' = 9,6607 \times 10^5$	1018377,0867	

Tabela 4.16 - Parâmetros obtidos com a Equação 3.4 em sistemas de solução de açúcares e acetato de etila

		Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9842$
Glicose	10 g L ⁻¹	$a''' = -3,1265 \times 10^1$ $b''' = 8,9136 \times 10^3$ $c''' = 3,2390 \times 10^{-1}$	14,41510 3972,08344 0,01124	DRM = 1,27%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9954$
		$a''' = -6,8103$ $b''' = 2,2821 \times 10^3$ $c''' = 2,5104 \times 10^{-1}$	6,8557 1756,5646 0,0965	DRM = 0,65%
Frutose	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9320$
	10 g L ⁻¹	$a''' = -1,9354 \times 10^1$ $b''' = 5,5657 \times 10^3$ $c''' = 3,2861 \times 10^{-1}$	26,8722 7303,9776 0,0374	DRM = 2,14%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9632$
Sacarose	10 g L ⁻¹	$a''' = -5,0019 \times 10^1$ $b''' = 1,4014 \times 10^4$ $c''' = 3,4576 \times 10^{-1}$	27,1416 7524,5950 0,0057	DRM = 1,59%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9955$
		$a''' = -3,6368 \times 10^1$ $b''' = 1,0324 \times 10^3$ $c''' = 3,3195 \times 10^{-1}$	8,0535 2224,9194 0,0046	DRM = 0,68%
	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9806$
	10 g L ⁻¹	$a''' = -1,4165 \times 10^1$ $b''' = 4,1844 \times 10^3$ $c''' = 2,9922 \times 10^{-1}$	13,8533 3715,5866 0,0423	DRM = 1,22%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9964$
	10 g L ⁻¹	$a''' = -2,6056 \times 10^1$ $b''' = 7,5360 \times 10^3$ $c''' = 3,3001 \times 10^{-1}$	6,5348 1793,7769 0,0083	DRM = 0,71%
	20 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9697$
		$a''' = -2,5127 \times 10^1$ $b''' = 7,0965 \times 10^3$ $c''' = 3,3282 \times 10^{-1}$	17,7747 4871,0873 0,0128	DRM = 1,24%
	30 g L ⁻¹	Parâmetros	Desvios	$R^2 = 0,9883$
	10 g L ⁻¹	$a''' = -1,4893 \times 10^1$ $b''' = 4,562 \times 10^3$ $c''' = 2,5203 \times 10^{-1}$	11,1985 3015,3914 0,0609	DRM = 1,69%

A Equação 3.2 utilizada neste estudo também foi aplicada em outros estudos de solubilidade em função da temperatura, como foi o caso dos estudos de Apelblat, Manzurola e Balal (2005) e Cuevas-Valenzuela et al. (2014).

Apelblat, Manzurola e Balal (2005) verificaram a solubilidade dos ácidos benzeno-policarboxílicos em água para diferentes faixas e intervalos de temperatura, variando de 278,2 a 330,7 K. Os dados foram correlacionados para avaliar a solubilidade em função da temperatura, aplicando uma equação empírica derivada do trabalho de Williamson et al.

(1944). Os autores obtiveram bons valores para os três parâmetros da equação e os coeficientes de correlação quadrática dos sistemas investigados foram satisfatórios.

A solubilidade da catequina em água e em misturas de água-ethanol foi estudada por Cuevas-Valenzuela et al. (2014), dentro da faixa de temperatura do sistema 277,6-331,2 K. Este composto, a catequina, é um polifenol comumente encontrado na natureza e sua solubilidade aquosa é um parâmetro chave para a concepção e otimização de processos de extração utilizados para obter bioativos fenólicos compostos a partir de material vegetal. A solubilidade da catequina também foi correlacionada com a equação empírica derivada do trabalho de Williamson et al. (1944) e apresentou bons resultados de ajuste aos dados experimentais. A concordância satisfatória dos dados foi limitada apenas pela condições de temperatura e de pressão avaliadas no estudo, uma vez que a equação utilizada é um modelo empírico.

Em termos de modelos para ajuste dos dados de solubilidade dos ésteres, de maneira genérica, notou-se que, os dados experimentais podem ser descritos por quaisquer uma das equações apresentadas. Por outro lado, quando são comparados os ajustes da solubilidade do acetato de butila com os de etila, observou-se que os ajustes do segundo composto foram melhores, apresentando menores desvios.

A utilização do *software Table Curve* como uma ferramenta na seleção de equações para ajuste de dados experimentais apresentou-se útil, contudo não mostrou resultados animadores face aos elevados valores dos desvios encontrados para alguns parâmetros no qual utilizou-se equação selecionada através deste *software*. Analisando outros trabalhos na literatura que ajustaram equações aos dados experimentais, observou-se que, de um modo geral, os desvios dos parâmetros não são publicados e/ou apresentados. E que como apresentados neste estudo, os desvios dos parâmetros podem ser definitivos para decisão do uso de determinada equação em detrimento de outra.

Adicionalmente, verificou-se que os melhores ajustes foram da Equação 3.2, considerando os baixos desvios dos parâmetros, os valores satisfatórios do coeficiente de correlação quadrática (R²) e os baixos valores desvios relativos médios.

5 CONCLUSÃO

- A aplicação do método estático, utilizando células de equilíbrio, neste estudo mostrou-se válida para a obtenção de dados de solubilidade de aromatizantes artificiais em água pura e em soluções aquosas de glicose, frutose e sacarose, uma vez que se obteve baixos desvios padrões com as três amostras injetadas;
- Dados inéditos de solubilidade dos ésteres, acetato de butila e acetato de etila, em soluções de açúcares com diferentes concentrações foram obtidos. De modo genérico, é viável aplicar a metodologia experimental empregada neste trabalho para determinar, experimentalmente, valores de solubilidades para outros aromatizantes;
- Observou-se que o equilíbrio termodinâmico do sistema acetato-água-açúcar leva mais que 22 h para ser alcançado, tanto para o acetato de butila, quanto para o acetato de etila e que o tempo de repouso/decantação é fundamental nesse tipo de estudo. Períodos de decantação inferiores a este, podem não corresponder à solubilidade final do composto, uma vez que o equilíbrio das fases, aquosa e orgânica, pode não ter sido alcançado, ou seja, a transferência de massa continua ocorrendo.
- A técnica de análise por cromatografia gasosa mostrou-se adequada para determinação da solubilidade de acetato de etila e butila tanto em água pura, quanto em soluções contendo diferentes tipos e concentrações de açúcares. O uso da análise por ionização de chama com coluna capilar apropriada proporcionou resultados acurados para todos os sistemas estudados. Os baixos desvios encontrados permitem a continuidade de aplicação da técnica e do método em outros estudos experimentais de natureza similar.
- Verificou-se que o aumento na temperatura do sistema desfavorece a solubilização tanto do acetato de butila quanto do acetato de etila em misturas diluídas de glicose, sacarose e frutose; Ainda, constatou-se que o comportamento das curvas solubilidade em função da temperatura apresentaram-se semelhantes aos observados na literatura;
- Constatou-se também que todos os açúcares estudados tiveram uma influência negativa sobre de solubilidade do acetato de etila em comparação com água pura. Este

fato está, possivelmente, relacionado com a existência de interações ou forças intermoleculares e a polaridade das moléculas de água, o açúcar e dos acetatos;

- A correlação dos dados experimentais utilizando as equações selecionadas usando o *software Table Curve*, mostrou-se satisfatória para as quatro equações propostas, cujos valores dos coeficientes de correlação quadrática (R^2), em maioria, foram superiores a 0,90. Os desvios relativos médios (DRM) foram baixos, menores que 5%. Além dos bons valores dos desvios dos parâmetros obtidos, deve-se considerar que essas informações podem ser definitivas para a decisão do uso de determinada equação em detrimento de outra, e que não são comumente apresentados em trabalhos científicos. Adicionalmente, a Equação 3.2, foi a equação que apresentou melhores ajustes aos dados experimentais da solubilidade, tanto do acetato de butila quanto o do acetato de etila, apresentando também baixos desvios para cada parâmetro da equação.

6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da concentração e da temperatura na solubilidade dos acetatos na presença de outros açúcares tais como xilose, lactose e maltose;
- Estudar o efeito da mistura de açúcares na solubilidade dos ésteres, uma vez que a maioria dos alimentos são formados por matrizes complexas;
- Estudar outras temperaturas dentro da mesma faixa de temperatura e posteriormente validar modelos termodinâmicos;
- Avaliar os efeitos das grandezas termodinâmicas quando o sistema contendo acetato + açúcar, for alimentos pastoso ou sólido;
- Dar continuidade ao estudo da modelagem termodinâmica do sistema líquido, empregando modelos de coeficientes de atividade triviais como UNIQUAC, NRTL e Wilson;
- Propor uma metodologia de estudos para verificar o equilíbrio em sistemas sólidos, como por exemplo os alimentos que empregam flavorizantes e aromatizantes.

REFERÊNCIAS

- ABDERRAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and estimation of vapor–liquid equilibrium for industrial sugar juice using the Peng–Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam, v. 162, p. 225–240, Ago,1999.
- ALTSHULLER A. P.; EVERSON, H. E. The solubility of ethyl acetate in water. **Journal of the America Chemical Society**, Easton, USA. 75 (7), p.1727-1777, 1953.
- ANDRADE, J. B.; MARTINS, C. R.; SILVA, L. A. Porque todos os nitratos são solúveis? **Química Nova**, São Paulo - SP. v. 1. (27), n. 6, p. 1016-1020, 2004.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E.; BALAL, N.A. The solubilities of benzene polycarboxylic acids in water. **Journal of Chemical Thermodynamics**, New York, USA.v. 38 (5), p. 565-571, 2006.
- AYALA-ZAVALAA, J. F, WANG, S. Y.; WANG, C. Y.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Effect of storage temperatures on antioxidant capacity and aroma compounds in strawberry fruit. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**. London. v. 37, p. 687–695, 2004.
- BLANCH, G. P.; DEL CASTILLO, M. L. R. Changes in strawberry constituents after pre-harvest treatment with natural hormonal compounds. **Flavour Fragrance Journal**. Chichester, England. v.27, p. 180-187, 2012.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 3 ed. São Paulo: Livraria Varela. 2003. 238 p.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 2 ed. São Paulo: Livraria Varela. 2001. 143 p.
- BORGES, R. P. ; SILVA, F. C.; FRANCO JR., M. R. Solubility of ethyl acetate in diluted aqueous solutions of fructose. **Flavour Fragrance Journal**. Chichester, England. v. 28, p. 10 – 13, 2013.
- BUCHOWSKI, H.; A. KSIĄŻCZAK, S. PIETRZYK Solvent activity along saturation line and solubility of hydrogen-bonding solids **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, NY. v. 84, p. 975–979, 1980.
- COVARRUBIAS-CERVANTES, M.; BONGARD, S. ; CHAMPION, D.; VOILLEY, A. Effetcs of th e nature and concentration of substrates in aqueous solutions on the solubility of aroma compounds. **Flavour and Fragrance Journal**. Chichester, England. v. 20, p. 265 - 273. 2005a
- COVARRUBIAS-CERVANTES, M.; BONGARD, S. ; CHAMPION, D.; VOILLEY, A. Temperature effect on solubility of aroma compounds in various aqueous solutions. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**. London. v. 38, p. 371–378. 2005b.

Referências

- DASHNAU, J. L.; SHARP, K.A.; VANDERKOOI, J. M. Carbohydrate Intramolecular Hydrogen Bonding Cooperativity and Its Effect on Water Structure. **Journal of Physical Chemistry**. Ithaca, NY. v. 109, p. 24152-24159, 2005.
- DE ROOS, K. B. Effect of texture and microstructure on flavour retention and release. **International Dairy Journal**. Barking, England. v. 13, p. 593–605. 2003.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 106, p. 213-282. 1995.
- DRUAUX, C., & VOILLEY, A. Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release. **Trends in Food Science & Technology**. Cambridge, England. v. 8, p. 364–368. 1997.
- ERRINGTON, J.R.; BOULOGOURIS, G. C.; ECONOMOU, I. G.; PANAGIOTOPoulos, A. Z.; THEDOROU, D. N. **Molecular simulations of phase equilibria for water-methane and water-ethane mixtures**. Journal of Physical Chemistry B. New York, USA. v. 102. p. 8865-8873. 1998.
- FAN, W.; QIAN, M. C. Identification of aroma in Chinese “Yanghe Daqu” liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry. **Flavour Fragrance Journal**. Chichester, England. v. 21, p. 333-342, 2006.
- FRANCO, M. R. B. **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo-SP: Varela, 2004. 246p.
- FRANCO, M. R. B.; JANZARANTTI, N. S. Aroma of minor tropical fruits. **Flavour Fragrance Journal**. Chichester, England. v. 20, p. 358-371, 2005.
- GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de Alimentos: Princípios e Aplicações**. São Paulo-SP: Ed. Nobel, 2008. 511 p.
- GLASSTONE, S.; POUND, A., Solubility influences: 1. The effect of some salts, sugars and temperature on the solubility of ethyl acetate in water. **Journal of the Chemical Society**. England. v. 127. p. 2660-2667, 1925.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Vapor-liquid equilibrium data. Collection Aqueous-Organics systems, (Supplement I). **Chemistry Data Series**. v. 1. Part 1a, 1998.
- GONG X., WANG S.; and QU H. Solid-Liquid Equilibria of D-Glucose, D-Fructose and Sucrose in the Mixture of Ethanol and Water from 273.2 K to 293.2 K. Thermodynamics and Chemical Engineering Data. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. China, v. 19 (2) p. 217-222, 2011.
- GOUBET, I.; LE QUERE J. L.; VOILLEY, J. A. Retention of Aroma Compounds by Carbohydrates: Influence of Their Physicochemical Characteristics and of Their Physical State. A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Easton, USA. v. 46, p. 1981-1990. 1998.

Referências

- GLUILLOT, B.; GUISSANAI, Y. A computer simulations study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration. **Journal of Chemical Physics**. New York, USA. v. 99. p. 8075-8094. 1993.
- 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 Journal**. New York, USA. v. 31, n. 3, p. 376-384, 1985.
- JOUYBAN, A.; SOLTANPOUR, S.; CHAN, H. A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature. **International Journal of Pharmacy**. London. v. 269, p. 353–360, 2004.
- KIRSCHNER, K.N.; R.J. WOODS, R. J. Solvent interactions determine carbohydrate conformation. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. Washington, USA. v. 98 p. 10541-10545. 2001.
- KRUPATKIN, I. L.; GLAGOLEVA, M.F. Equilibrium of liquid phases in furfural-water-ethyl acetoacetate system. **Zhurnal Organicheskoi Khimii.**, New York, USA. v. 40. p.17-21. 1970.
- LE THANH, M.; THIBEAUDEAU, P.; THIBAUT, M. A; VOILLEY, A. Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water. **Food Chemistry** . London. v.43. p. 129-135. 1992
- LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo- SP. Ed. Edgard Blucher. 1999. 527 p.
- MACEDO, G. A. ; PASTORE, G. M. Lipases microbianas na produção de ésteres formadores de aroma. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, SP. v.17 (2), p. 115-119, 1997.
- MACHADO, C. C. B.; BASTOS, D.H. M.; JANZANTTI, N. S. ; FACANALI, R.; MARQUES, M. O. M.; FRANCO, M. R. B. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Química Nova**, São Paulo-SP. v. 30 (3), p. 513-518, 2007.
- MALAGONI, R. A. **Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água**. 2006. 102 f. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia/ MG. 2006.
- MALAGONI, R. A.; FRANCO JR., M. R., A Simple Apparatus for Data Solubility Determination. **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam. v. 255. p. 93–97, 2007.
- MARCHE, C.; FERRONATO, C.; JOSE, J. Solubilities of alkylcyclohexanes in water from 30°C to 180°C. **J. Chemical & Engineering Data**. Washington, USA. v. 49, p. 937-940. 2004.
- MAXIMO, G. J.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E.A.C. Boiling point of aqueous d-glucose and d-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method. **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam. 299. p. 32–41. 2010.

 Referências

- McMURRY, J. **Química Orgânica**. Trad. J. A. e Souza. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1997. v. 2.
- MERRIMAN, R. W. , Mutual Solubilities of EtOAc and water. **Journal of Chemical Society**. England. v. 103. p. 1774. 1913.
- MEYNIER, A., RAMPON, V., DALGALARRONDO, M. M., & GENOT, C. Hexanal and t-2-hexenal form covalent bonds with whey proteins and sodium caseinate in aqueous solution. **International Dairy Journal**. Barking, England v. 14, p. 681–690. 2004.
- MILLER, D. P. ; DE PABLO, J. J. Calorimetric Solution properties of simple saccharides and their significance for the stabilization of biological structure and function. **Journal Physical Chemistry**. Ithaca, NY. v. 104, p. 8876-8883. 2000.
- MORÉ, J.J. The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory. **Lecture Notes in Mathematics**, 630 p. , 1978.
- NAKNEAN, P. ; MEENUNE, M. Factors affecting retention and release of flavour compounds in food carbohydrates. **International Food Research**. Barking, England v. 17. p. 23-34. 2010.
- NIST, National Institute of Standards and Technology. Disponível em <www.nist.gov> Acesso em 23/08/2014.
- NORDSTROM, F. L., RASMUSON, A. C.. Solubility and melting properties of salicylic acid, **Journal of Chemical Engineering Data**. Washington, USA. v. 51 (5), p. 1668–1671, 2006.
- POULSON, S. R. ; HARRIGTON, R. R.; DREVER, J. I. The solubility of toluene in aqueous salt solutions. **Talanta**. Londn. v. 48, p. 633-641, 1999.
- OETTERER, M.; REGITAN-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. A. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri-SP. Ed. Manole. 2006. 612 p.
- OLIVEIRA, M. L. N. **Estudo experimental da solubilidade de alguns ácidos em misturas hidro-alcóolicas**. 2009. 322 f. Tese. Doutorado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- OLIVEIRA, A. L. de; CABRAL, F. A. Uso da equação de estado de peng-robinson com regra de mistura dependente da composição na predição do equilíbrio de fases do sistema ternário co₂-limoneno-citral. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas-SP, v. 17, n. 4, p. 489-493, 1997.
- OLIVEIRA, M. L. N.; COELHO, M. G. ; PIRES, R.F.; FRANCO JR., M. R. Solubility of Benzoic Acid in mixed solvent. **Journal of Chemical Engineering Data**. Washington, USA. v. 52. p. 298 - 300, 2006.
- OLIVEIRA, A. C.; PIRES, R. F.; COELHO, M. G.; FRANCO JR., M. R., 2007. Solubility of Benzoic Acid in Mixed Solvents. **Journal of Chemical Engineering Data**. Washington, USA. v. 52, p. 298–300.

- OLIVEIRA, M. L. N.; MALAGONI, R. A.; FEHR, M.; FRANCO JR., M. R., Obtaining Solubility Data from a Liquid-Liquid Equilibrium Cell. **Chemical Engineering Communications**. New York, USA. v. 195, p.1076-1084, 2008.
- OLIVEIRA, M. L. N. **Desenvolvimento de um aparto experimental para estudo de equilíbrio líquido-líquido**. 2004. 69 f. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG, 2004.
- ORBELY, H.; SANDLER, S. I. Relative Measurements of Activity Coefficients at infinite Dilution by Gas Chromatography. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Washington, USA. v. 30, p. 2006-2011, 1991.
- PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Representation of salt solubility in mixed solvents: A comparison of thermodynamic models. **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam. v. 116. p. 209 - 216, 1996.
- PIRES, R. F. **Contribuição ao estudo do comportamento da solubilidade dos ácidos bórico, benzoíco e salicílico em misturas eletrolíticas**. 2011. 176 f. Tese. Doutorado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- PIRES, R. F.; FRANCO JR., M. R. Solubility of Benzoic Acid in Aqueous Solutions Containing Ethanol or N-Propanol. **J. Chemical & Engineering Data**. Washington, USA. v. 53. p. 2704–2706, 2008.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3 ed. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 1999.
- QUEIROZ, M. B.; BRAÚNA, I. R. L.; FADINI, A. L.; KIECKBUSCH, T. G. Solubilidade de equilíbrio de sacarose em misturas multicomponentes de açúcares. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, SP. v. 11, n. 1, p. 70-77, 2008.
- QUINTINO, D. B. **Otimização operacional do processo de cristalização da sacarose em leito vibrado**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.96 p.
- RAN, Y.; HE, Y.; YANG, G.; JOHNSON, J. L. H.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of aqueous solubility of organics compounds by using the general solubility equation. **Chemosphere**. Oxford, England. 48, p. 487-509. 2002.
- REINERS, J. NICKLAUS, S. GUICHARD, E. Interactions between β -lactoglobulin and flavour compounds of different chemical classes. Impact of the protein on the odour perception of vanillin and eugenol. **Lait**. Les Ulis, France. v. 80. 347-360, 2000.
- RIBEIRO NETO, A. C. R.; PIRES, R. F.. MALAGONI, R. A. FRANCO JR., M. R. Solubility of vitamin C in Water, Ethanol, Propan-1-ol, Water + Ethanol, and Water +

Referências

- Propan-1-ol at (298.15 and 308.15)K. **Journal of Chemical & Engineering Data**. Washington. v. 55. p. 1718-1721. 2010.
- RICHON, D. VIALLARD, A. Water/ Ester systems. II. Solubilities studies. **Fluid Phase Equilibria**. Amsterdam. v. 21. p. 279 - 293, 1985.
- RINAUDO, M. Role of substituents on the properties of some polysaccharides. **Biomacromolecules**, Washington, USA. v. 5 (4), p. 1155-1165. 2004.
- RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2 ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2008. v.1.
- SAFFIOTI, WALDEMAR; **Fundamentos de Química**; Companhia Editora Nacional; São Paulo, Brasil; 1968.
- SANAIOTTI, G. N. **Balanços populacionais de gotas e transferência de massa em colunas de discos rotativos aplicados à desacidificação de óleos vegetais**. 2010. 170 f. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2010.
- SCHLESINGER, N.; KUBASOWA, W. **Zeitschrift Für Physikalische Chemie**. Leipzil, Germany. v. 142, p. 25. 1929.
- SEUVRE, A. M., DIAZ, M. A., VOILLEY, A. Influence of the food matrix structure on the retention of aroma compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Easton, USA. v. 48, p. 4296–4300. 2000.
- SILVA, F. C.; FRANCO JR., M. R. Solubilidade do acetato de butila em misturas aquosas insaturados de glicose, sacarose, frutose em baixas temperaturas. In: Jornada em Engenharia Química - JORNEQ, 20, 2014, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: UFU. Ago. 2012.
- SILVA, F. C.; FRANCO JR., M. R. Solubility of butyl acetate in unsaturated aqueous mixtures of glucose, sucrose and fructose at low temperatures. In: Jornada em Engenharia Química - COBEQ, 20, 2014, Florianópolis - SC, **Anais...** Florianópolis. Out. 2014
- SILVA, F. C.; FRANCO JR., M. R.; LOBATO, F.S. Determinação dos parâmetros de interação do sistema ternário acetato de etila/água/açúcar usando o algoritmo de evolução diferencial. In: - CNMAI. Caldas Novas - GO. **Anais...** Caldas Novas: UFG. Nov. 2014
- SKOOG, D.A.; WEST, D. M., HOLLER, F. J. ; CROUCH, S. R., **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed., São Paulo: Thomson Learning, 2006.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- SMITH, T. E. ; BONNER, R. F. Propyl alcohol-propyl acetate-water. Solubility data at 20°C and 35°C. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Washington, USA. v. 42. p 896-898. 1950.
- SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1983. v. 2.

- SOLMS, J., OSMAN-ISMAIL, F. AND BEYELER, M. The interaction of volatiles with food components. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**. Ottawa, CA. v. 6. p. A10-A16. 1973.
- SOUSA JR., A. C. G; MALAGONI R. A.; FRANCO JR., M. R. Análise de modelos triviais para estimativa da solubilidade de sistemas contendo ácidos em solução. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 19, 2012, Búzios- RJ, **Anais...** Búzios, 2012.
- SOUTHALL, N. T. ; DILL, K. A. The Mecanism of Hydrophobic Solvation Depends on solute radius. **Journal of Physical Chemistry B**. Washington, USA. v. 104. p. 1326-1331. 2000.
- STEPHEN H. & STEPHEN, T. **Solubilities of inorganic and organic compounds**. Binary systems Part 2. London: Pergamon Press. v. 1.p. 398 -1173. 1963.
- SUOMALAINEN, H.; NYKÄNEN, L. **Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages**. Springer London. 1983. 424 p.
- CUEVAS-VALENZUELA, J.; GONZÁLEZ-ROJAS, A.; WISNIAK, J.; APELBLAT, A.; PÉREZ-CORREA, J. R. Solubility of (+)-catechin in water and water-ethanol mixtures within the temperature range 277.6–331.2 K: Fundamental data to design polyphenol extraction processes. **Fluid Phase Equilibria**. Amesterdam. v. 382. p. 279–285. 2014.
- VENTURI FILHO, WALDEMAR GASTONI. **Bebidas não alcoólicas: Ciência e tecnologia** São Paulo-SP: Ed. Blucher, 2010. v. 2.
- VOILLEY, A.; LAMER, C.; DUBOIS, P.; FEUILLAT, M. Influence of macromolecules and treatments on the behavior of aroma compounds in a model wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Easton, USA. v. 38. p. 248-51. 1990.
- WATANABE, T. Studies on crystallization of Fructose. Seito **Gijutsu Kengu Kaishi**. v. 51, p. 1720 - 1724, 1978.
- WILLIAMSON, A. T. **Transactions of the Faraday Society**. London. v. 40, p. 421-436. 1944.
- YAWS, C. L.; LIN, X.; BU, L. The water solubility of naphthenes. **Chemical Engineer**. London. v.10. p. 122- 123, 1993.

Apêndice A. Dados experimentais da solubilidades de acetato de butila e acetato de etila em água pura

Tabela A.1 - Dados experimentais de solubilidade de acetato de butila em Água

T (°C)	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	456844	1,0796		
	456842	1,0796	1,0851	0,0096
	461845	1,0963		
10	365413	0,7748		
	315045	0,6069	0,7130	0,0923
	360122	0,7572		
15	308512	0,5851		
	397054	0,8803	0,6835	0,2087
	308512	0,5851		
20	342240	0,6976		
	345844	0,7096	0,6630	0,0705
	307556	0,5820		
25	308176	0,5840		
	312768	0,5993	0,5917	0,0108
	310472	0,5917		

Tabela A.2 - Dados experimentais de solubilidade de acetato de etila em água

T (°C)	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	2570771	9,5915		
	2598432	9,7005	9,5418	0,1885
	2505241	9,3334		
10	2505495	9,3344		
	2413280	8,9711	9,2108	0,2076
	2503574	9,3268		
15	2323497	8,6174		
	2306639	8,5510	8,5842	0,0470
	2350127	8,7223		
20	2116146	7,8007		
	2421968	9,0053	8,4385	0,6055
	2296096	8,5095		
25	2111937	7,7841		
	1790231	6,5168	7,1504	0,8961
	1862901	6,8031		

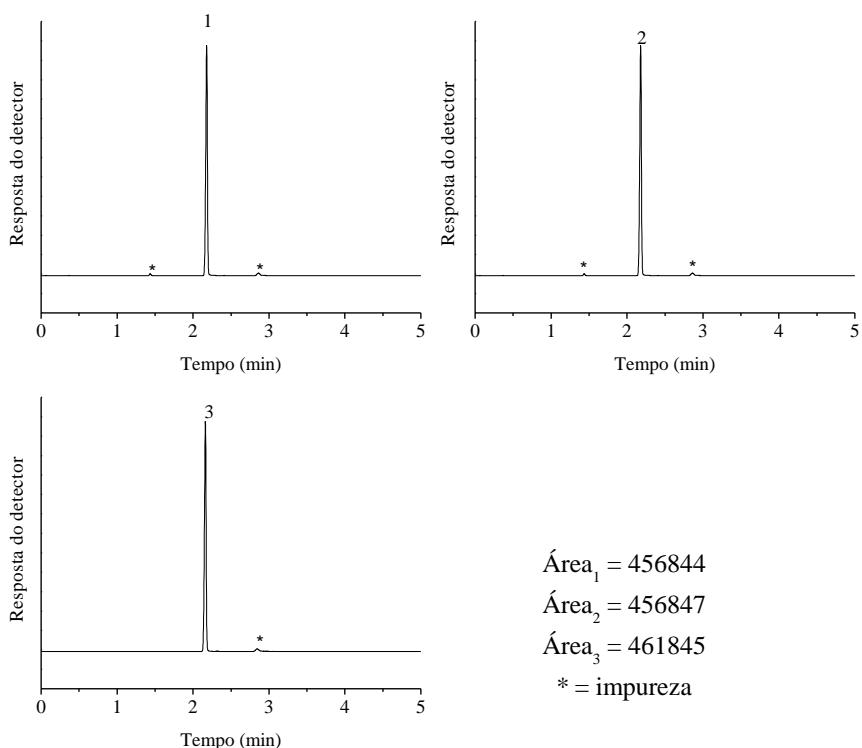


Figura A. 1- Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com $T=5^{\circ}\text{C}$

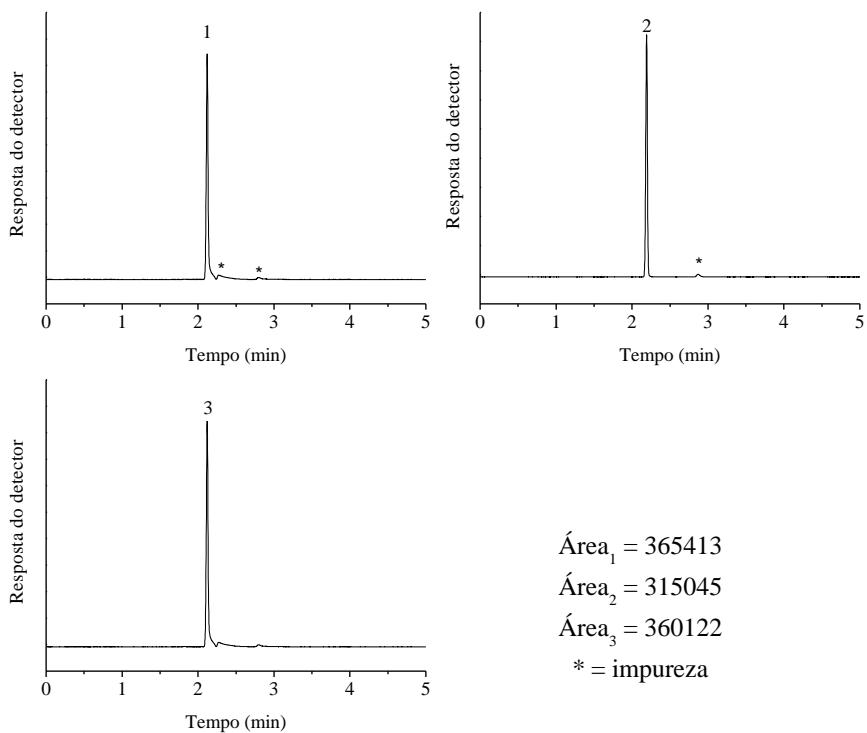


Figura A. 2- Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com $T=10^{\circ}\text{C}$

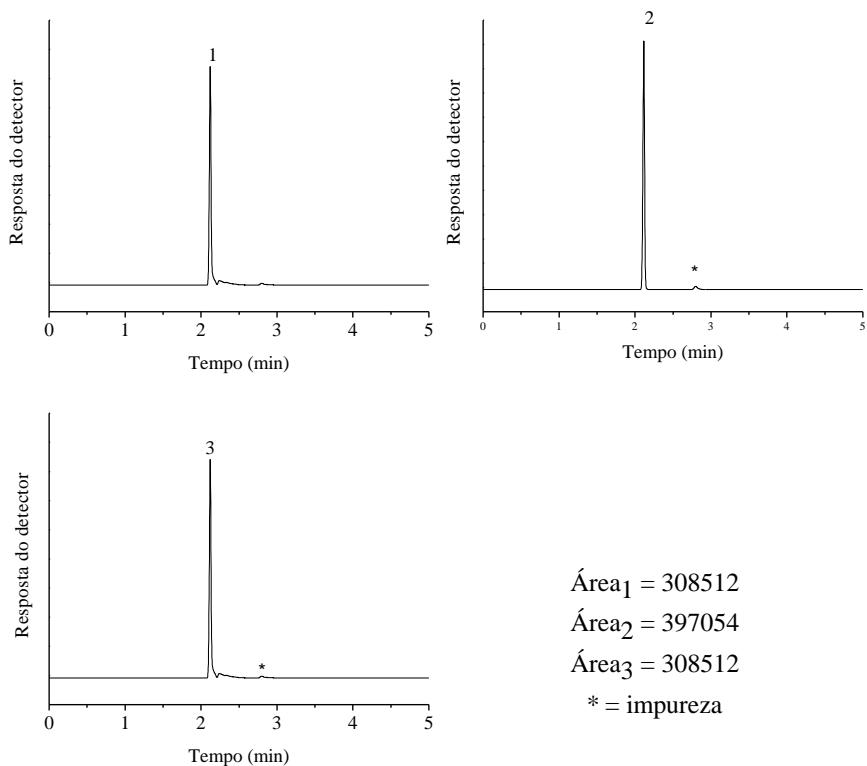


Figura A. 3 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com $T=15^{\circ}\text{C}$

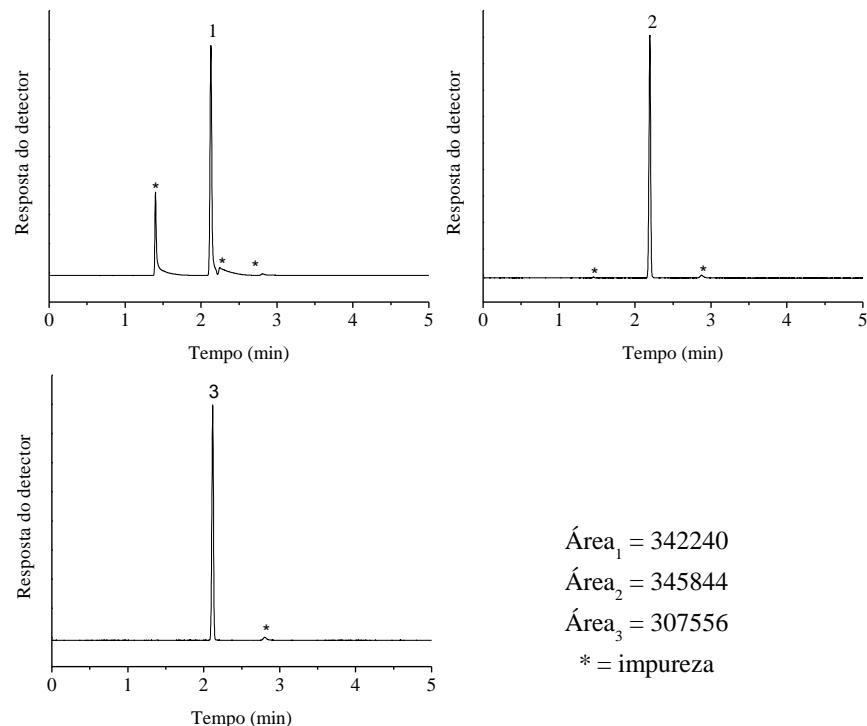


Figura A. 4 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com $T=20^{\circ}\text{C}$

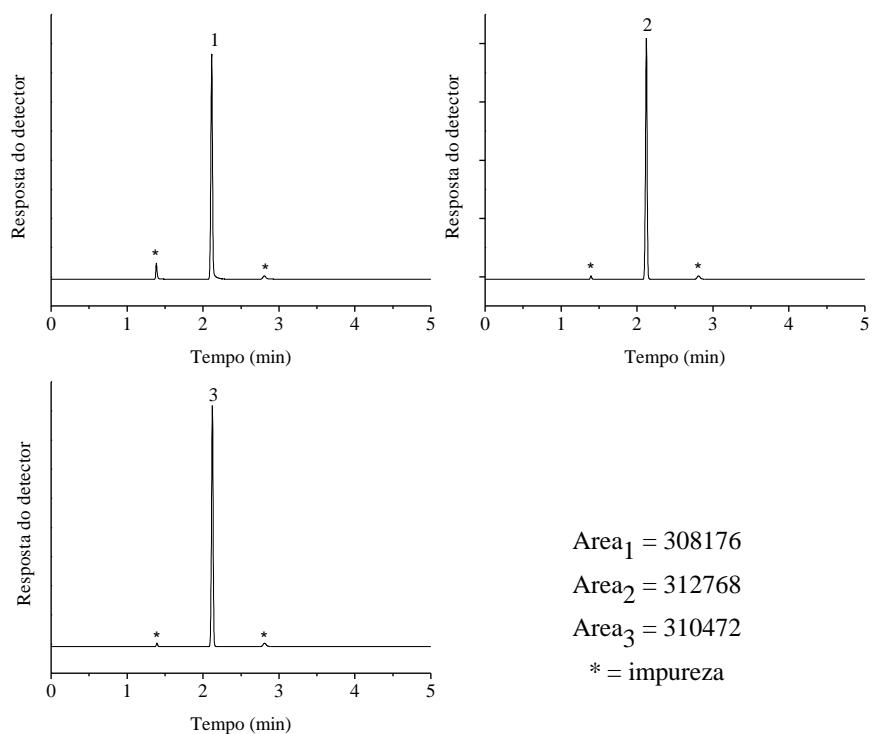
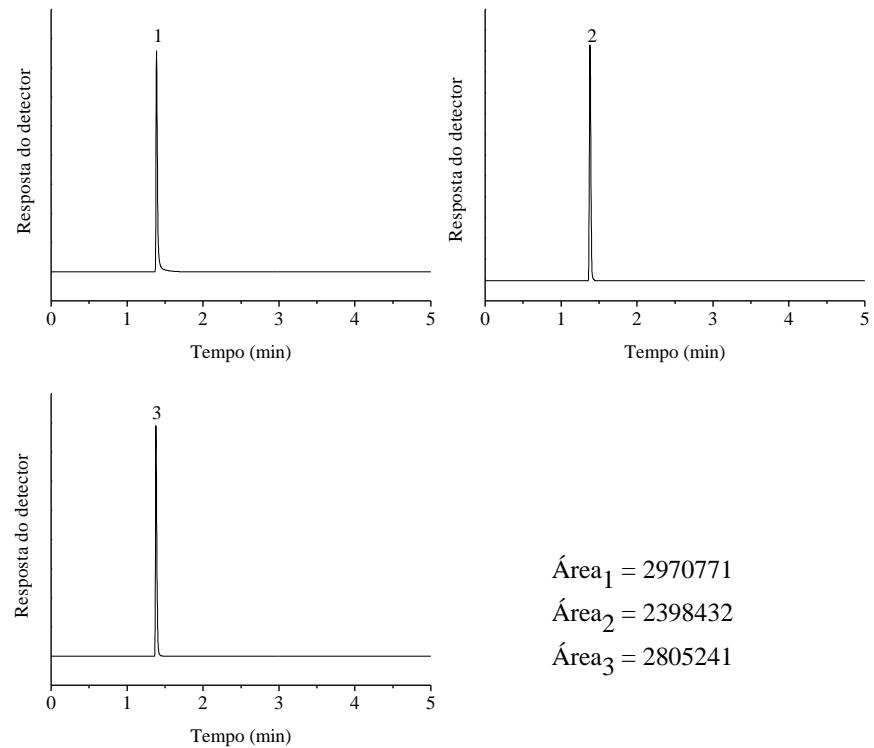


Figura A. 5 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em água com $T=25^{\circ}\text{C}$



$\text{Área}_1 = 2970771$
 $\text{Área}_2 = 2398432$
 $\text{Área}_3 = 2805241$

Figura A. 6 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com $T=5^{\circ}\text{C}$

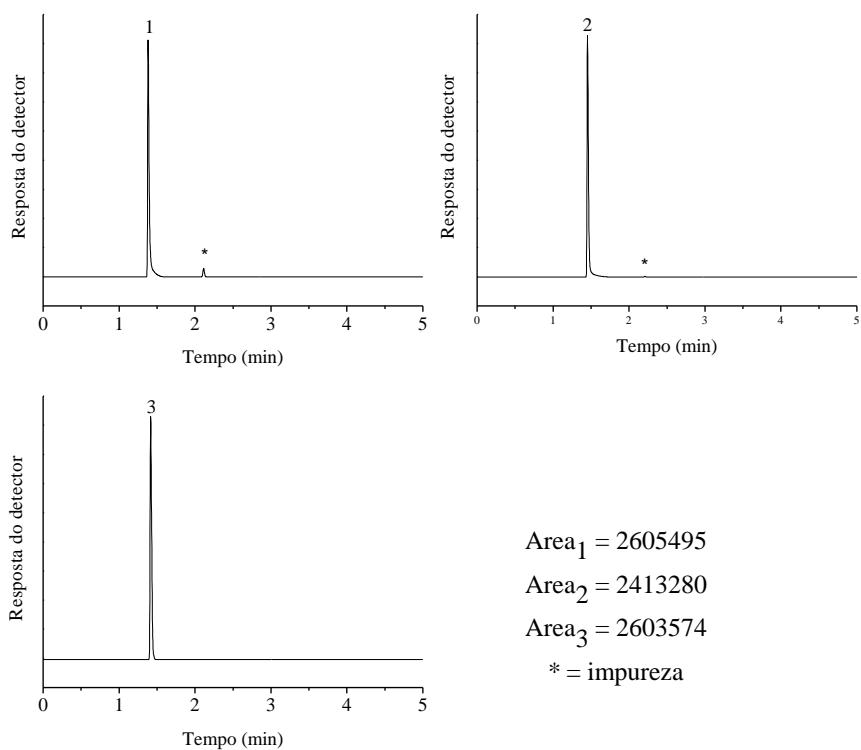


Figura A. 7 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com T=10°C

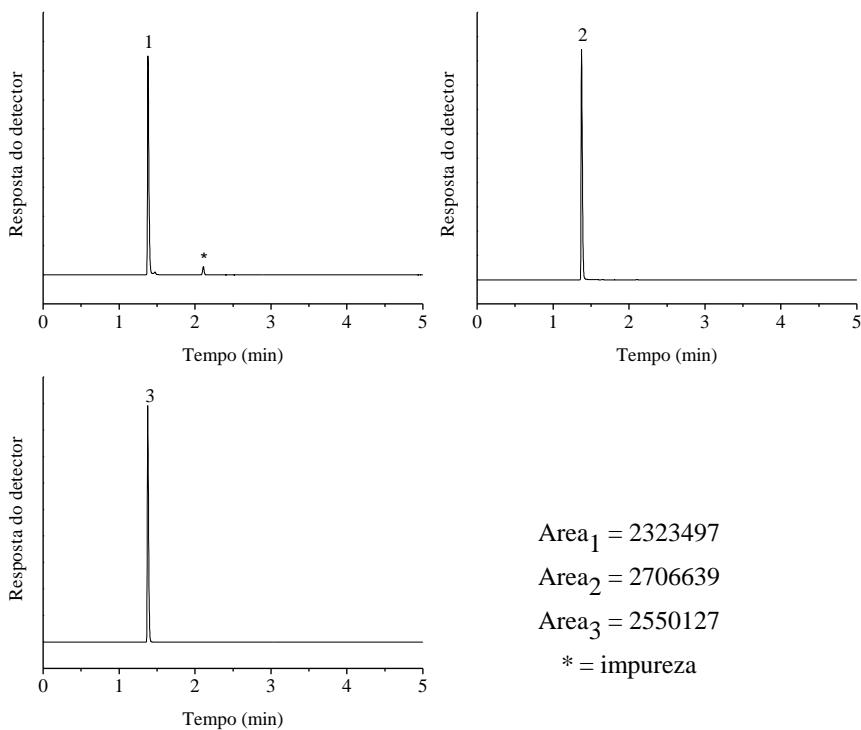


Figura A. 8 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com T=15°C

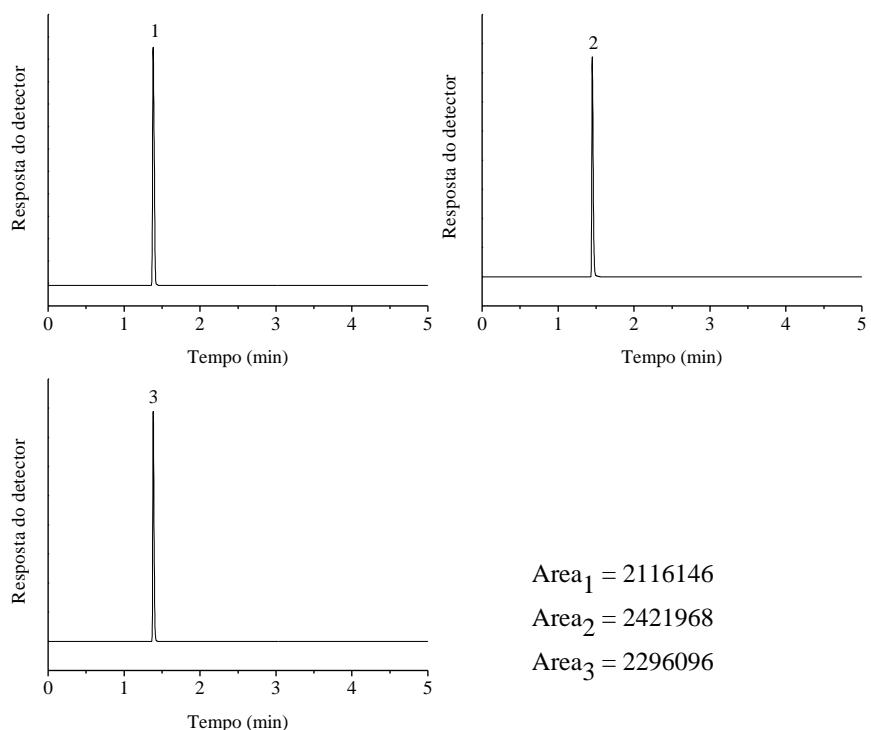


Figura A. 9 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com $T=20^{\circ}\text{C}$

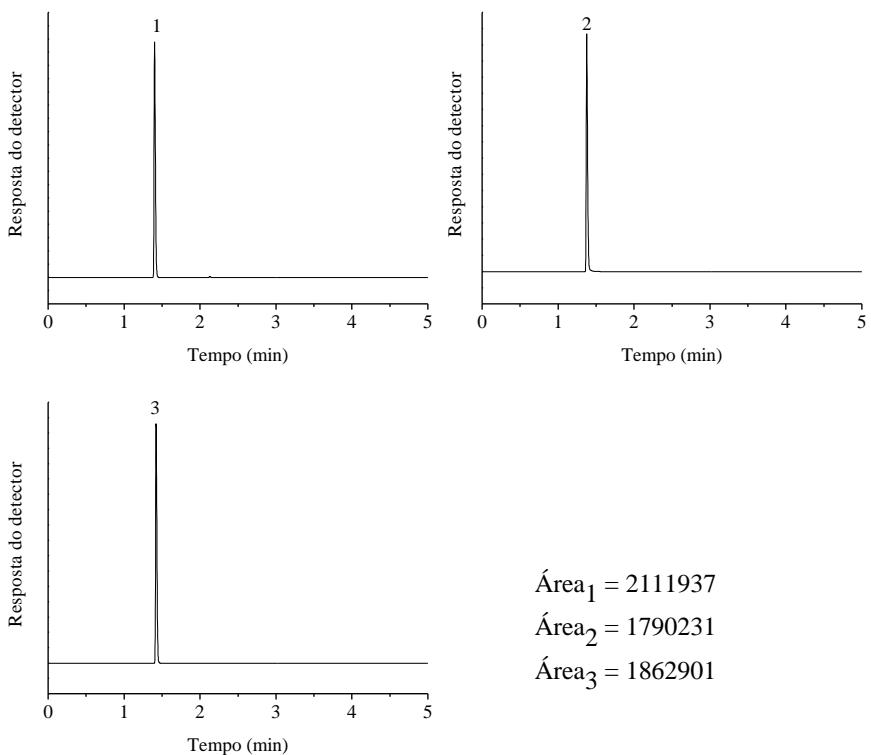


Figura A. 10 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em água com $T=25^{\circ}\text{C}$

Apêndice B. Dados experimentais da solubilidades de acetato de butila em soluções aquosas contendo açúcares

Tabela B.1 - Dados experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções de açúcares com concentração igual 10 g L⁻¹

T (°C)	Solução	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	Glicose	26265	1,0169		
		27830	1,0867	1,0867	0,0514
		28512	1,1171		
	Frutose	166118	1,3338		
		162187	1,2799	1,2715	0,0381
		156408	1,2007		
	Sacarose	127522	0,4778		
		140886	0,5419	0,4968	0,0453
		126041	0,4707		
10	Glicose	114605	0,5270		
		130649	0,6224	0,5838	0,0502
		127211	0,6020		
	Frutose	118205	1,3625		
		120757	0,4373	0,6826	0,0266
		116944	0,2479		
	Sacarose	126051	0,4194		
		128583	0,4294	0,4193	0,0102
		123432	0,4091		
15	Glicose	99248	0,4357		
		106240	0,4773	0,4633	0,0239
		106189	0,4770		
	Frutose	109500	0,5573		
		109136	0,5523	0,5560	0,0033
		109592	0,5585		
	Sacarose	122843	0,2423		
		109810	0,3370	0,3884	0,0288
		121989	0,5860		
20	Glicose	82239	0,3345		
		96976	0,4222	0,3859	0,0457
		93410	0,4010		
	Frutose	96900	0,3844		
		97869	0,3977	0,3965	0,0115
		98576	0,4074		
	Sacarose	109941	0,3557		
		115847	0,3791	0,3621	0,0149
		108853	0,3514		
25	Glicose	92173	0,3936		
		83834	0,3440	0,3557	0,0337
		81363	0,3293		
	Frutose	94998	0,3584		
		90122	0,2915	0,3179	0,0356
		91023	0,3038		
	Sacarose	88066	0,2692		
		92831	0,2881	0,2888	0,0199
		98152	0,3091		

Tabela B.2 Dados experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções de açúcares com concentração igual 20 g L⁻¹

T (°C)	Solução	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	Glicose	148709	0,5594		
		142592	0,5351	0,5472	0,0129
		147503	0,5546		
	Frutose	145064	0,7380		
		151494	0,7691	0,7729	0,0368
		160232	0,8114		
	Sacarose	134550	0,6296		
		147382	0,6891	0,6704	0,0354
		148115	0,6925		
10	Glicose	122911	0,4569		
		123416	0,4589	0,4574	0,0014
		122747	0,4563		
	Frutose	113891	0,5872		
		112636	0,5812	0,5822	0,0046
		112023	0,5782		
	Sacarose	120768	0,5657		
		115669	0,5420	0,5565	0,0127
		119957	0,5619		
15	Glicose	99087	0,3623		
		118369	0,4389	0,4165	0,0471
		120727	0,4482		
	Frutose	108172	0,5596		
		109307	0,5651	0,5590	0,0063
		106703	0,5525		
	Sacarose	102719	0,4820		
		99050	0,4650	0,4620	0,0217
		93444	0,4390		
20	Glicose	98730	0,4233		
		99476	0,3639	0,3878	0,0313
		102626	0,3764		
	Frutose	95526	0,4984		
		99345	0,5169	0,5136	0,0139
		101163	0,5257		
	Sacarose	95296	0,4476		
		95145	0,4469	0,4402	0,0122
		90673	0,4261		
25	Glicose	89371	0,3237		
		91476	0,3321	0,3263	0,0050
		89194	0,3230		
	Frutose	89336	0,3960		
		89696	0,3977	0,3955	0,0024
		88710	0,3929		
	Sacarose	92875	0,4363		
		91192	0,4285	0,4306	0,0050
		90842	0,4269		

Apêndice B – Dados experimentais da solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas

Tabela B.3 - Dados experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções de açúcares com concentração igual 30 g L⁻¹

T (°C)	Solução	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	Glicose	147739	0,6110		
		141027	0,5806	0,5958	0,0176
		140994	0,5804		
	Frutose	147573	0,3940		
		145523	0,3887	0,3915	0,0026
		146709	0,3917		
	Sacarose	131562	0,3605		
		154226	0,4183	0,3890	0,0289
		142344	0,3880		
10	Glicose	131068	0,5354		
		137092	0,5628	0,5525	0,0149
		136342	0,5593		
	Frutose	127297	0,3422		
		159694	0,4249	0,3729	0,0453
		130968	0,3515		
	Sacarose	132251	0,3623		
		127802	0,3509	0,3601	0,0083
		134126	0,3671		
15	Glicose	105117	0,4177		
		90317	0,3506	0,4132	0,0605
		116940	0,4714		
	Frutose	99567	0,2713		
		98936	0,2697	0,2718	0,0024
		100806	0,2745		
	Sacarose	104037	0,2903		
		114750	0,3176	0,3107	0,0180
		117375	0,3243		
20	Glicose	90537	0,3516		
		97220	0,3819	0,3748	0,0206
		99227	0,3910		
	Frutose	95944	0,2620		
		96609	0,2637	0,2652	0,0040
		98937	0,2697		
	Sacarose	108440	0,3015		
		96624	0,2714	0,2795	0,0193
		94403	0,2657		
25	Glicose	85759	0,3299		
		101280	0,4003	0,3711	0,0367
		97476	0,3831		
	Frutose	87993	0,2417		
		81640	0,2255	0,2373	0,0103
		89128	0,2446		
	Sacarose	88423	0,2504		
		92786	0,2616	0,2557	0,0056
		90197	0,2550		

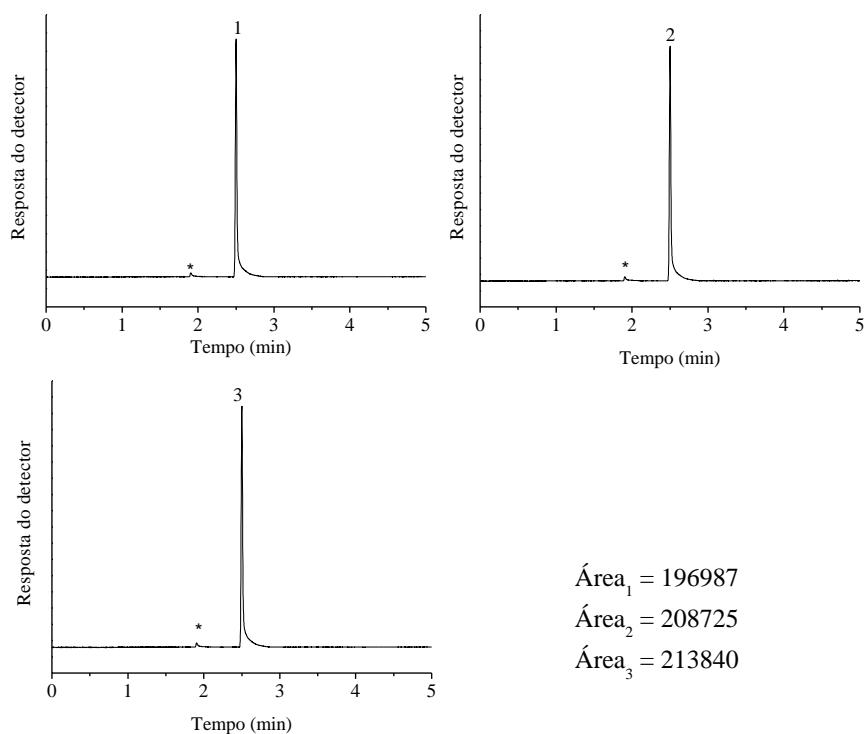


Figura B. 1 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=5°C

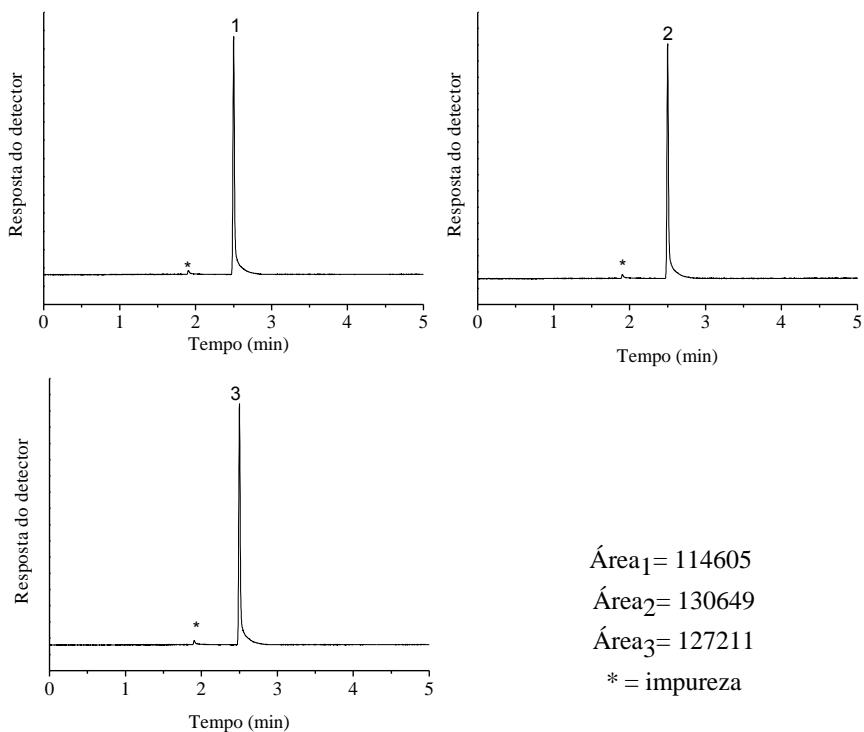


Figura B. 2 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=10°C

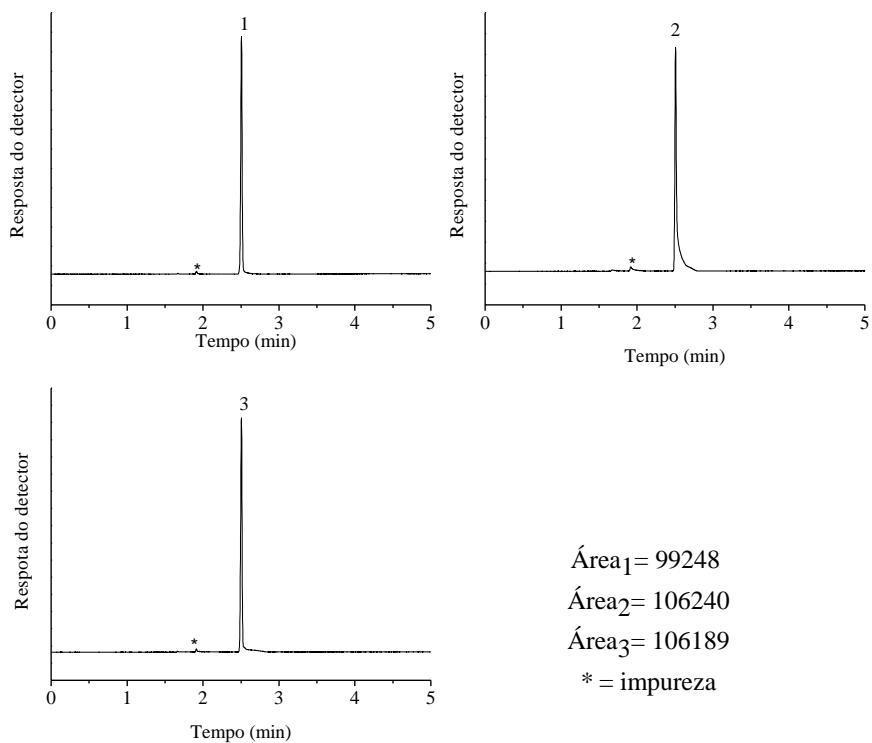


Figura B. 3 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=15°C

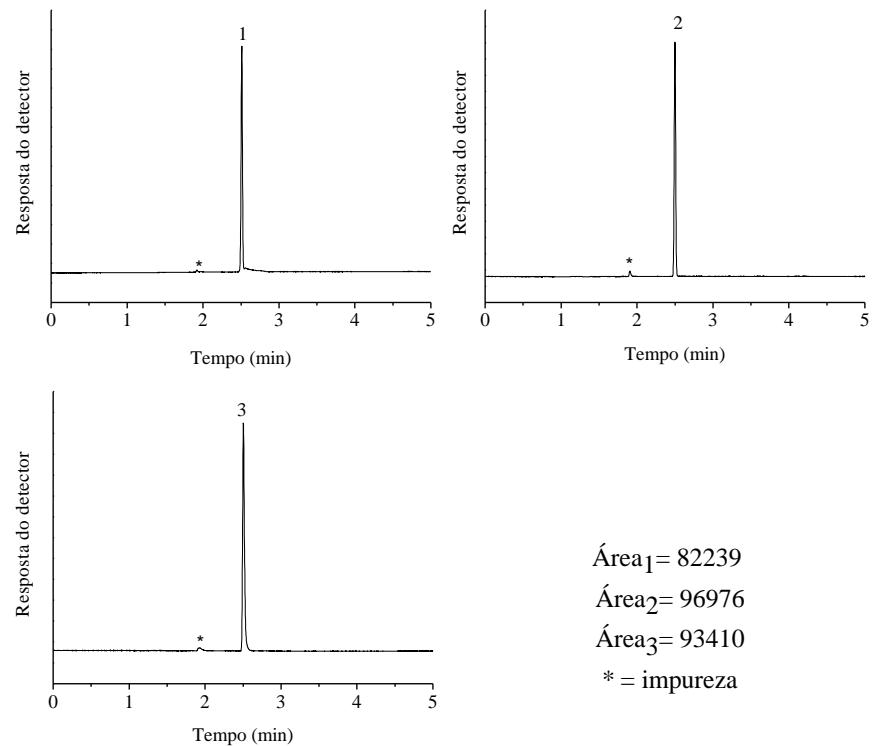


Figura B. 4 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=20°C

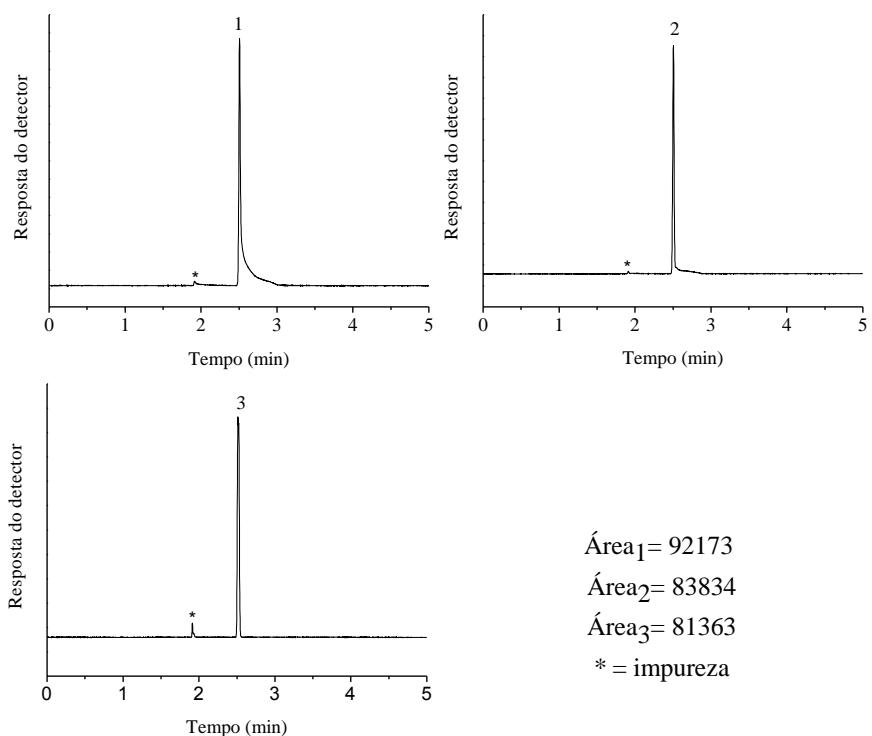


Figura B. 5 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=25°C

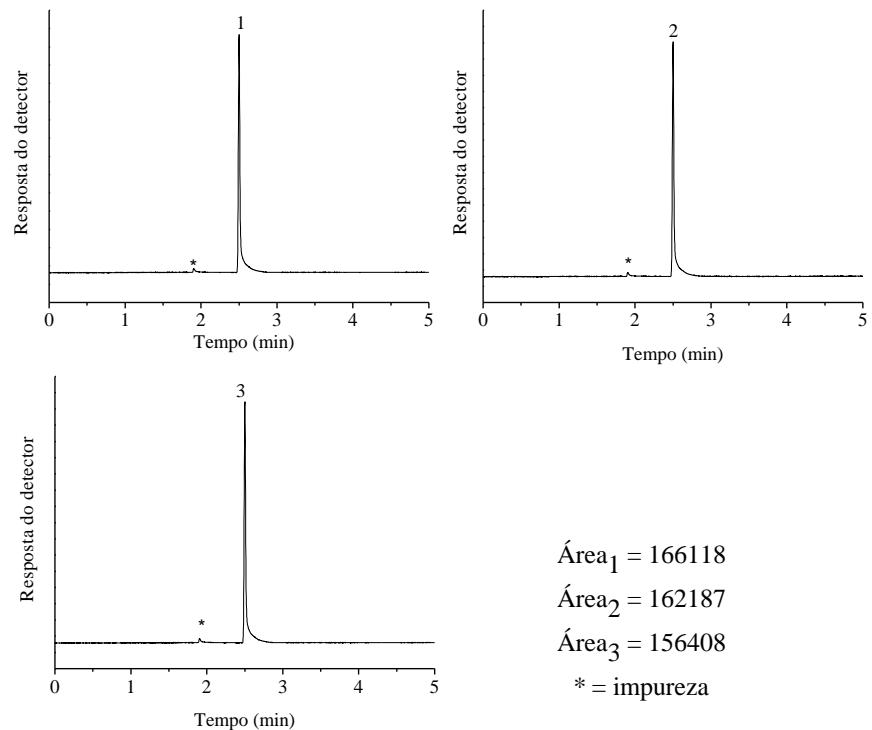


Figura B. 6 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=5°C

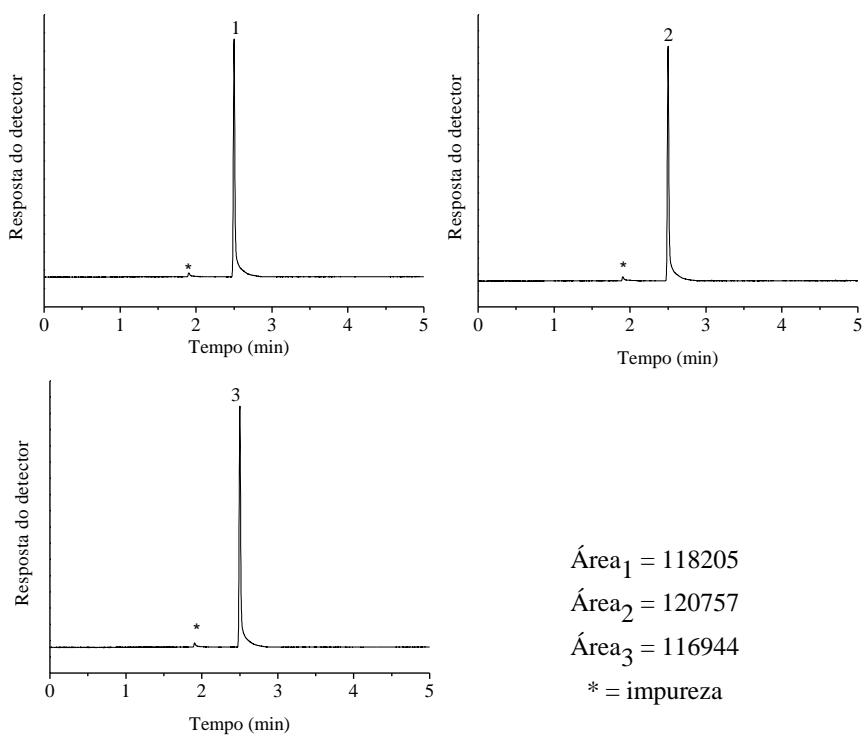


Figura B. 7 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=10°C

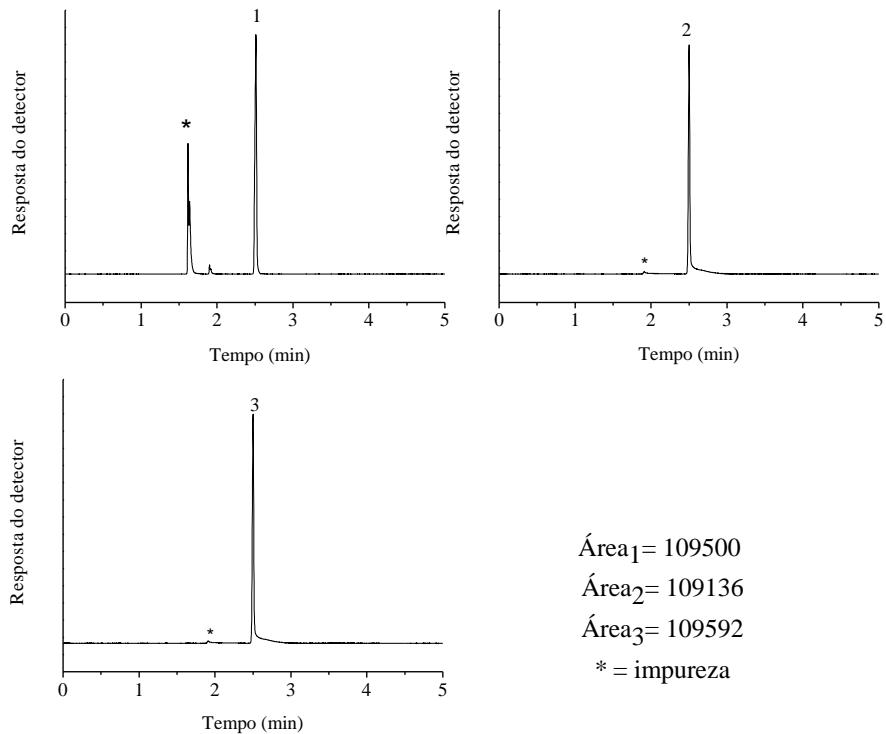


Figura B. 8 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=15°C

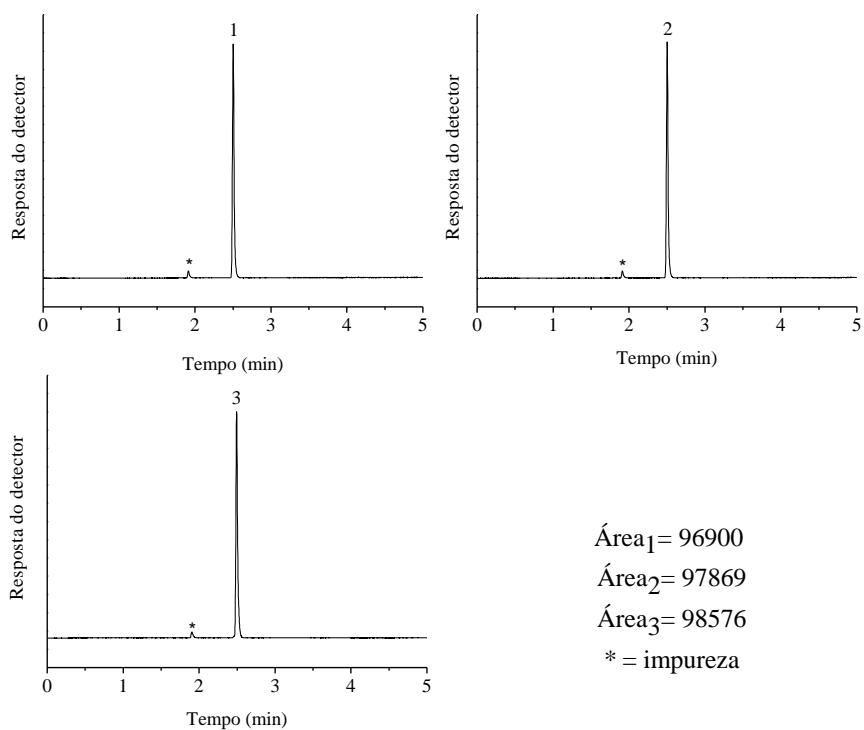


Figura B. 9 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=20°C

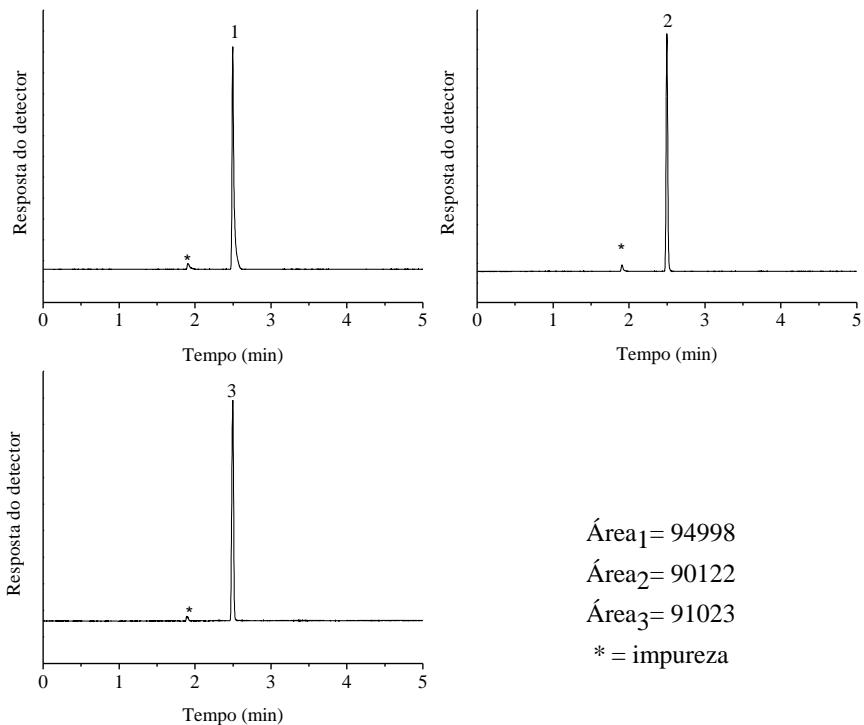


Figura B. 10 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=25°C

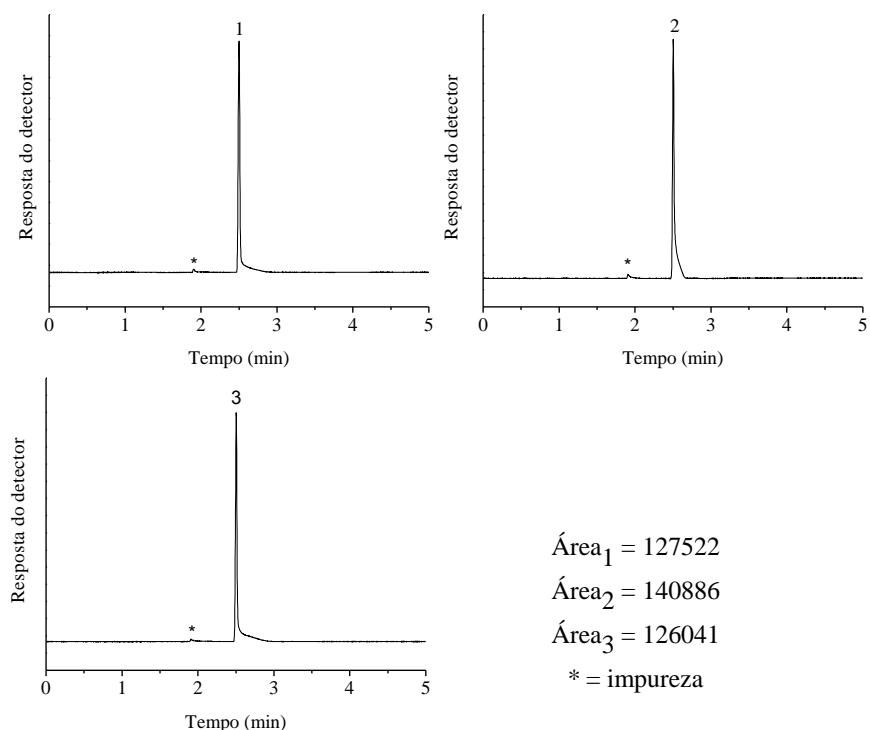


Figura B. 11 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=5°C

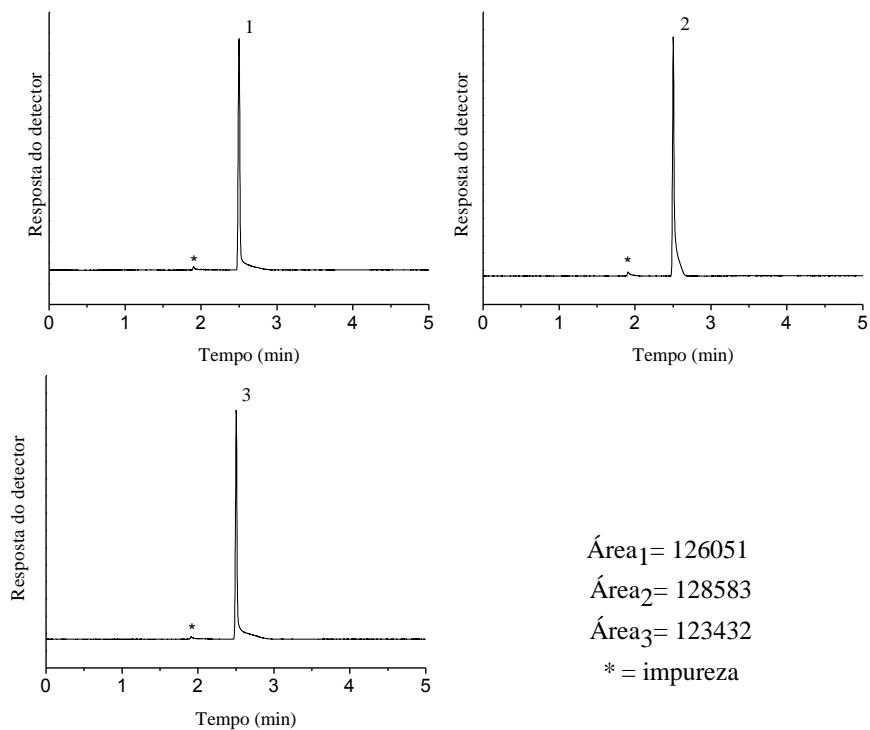


Figura B. 12 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=10°C

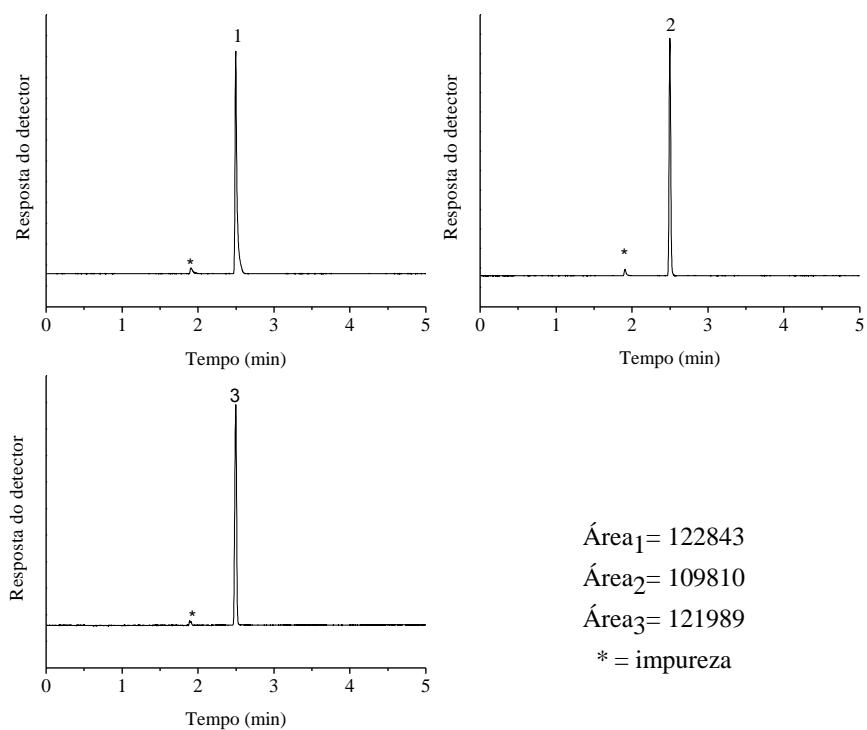


Figura B. 13 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=15°C

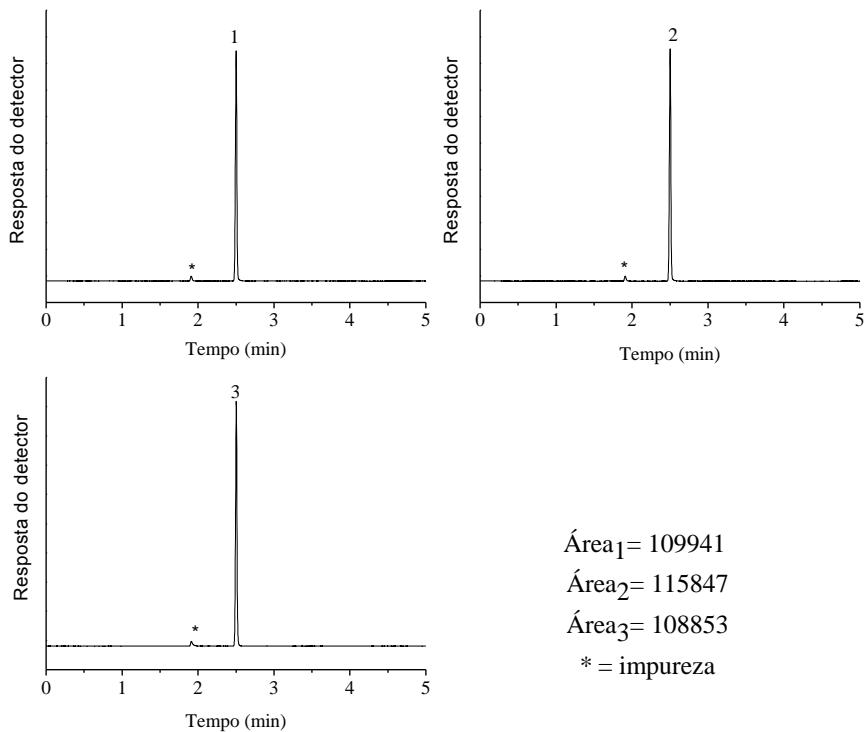


Figura B. 14 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=20°C

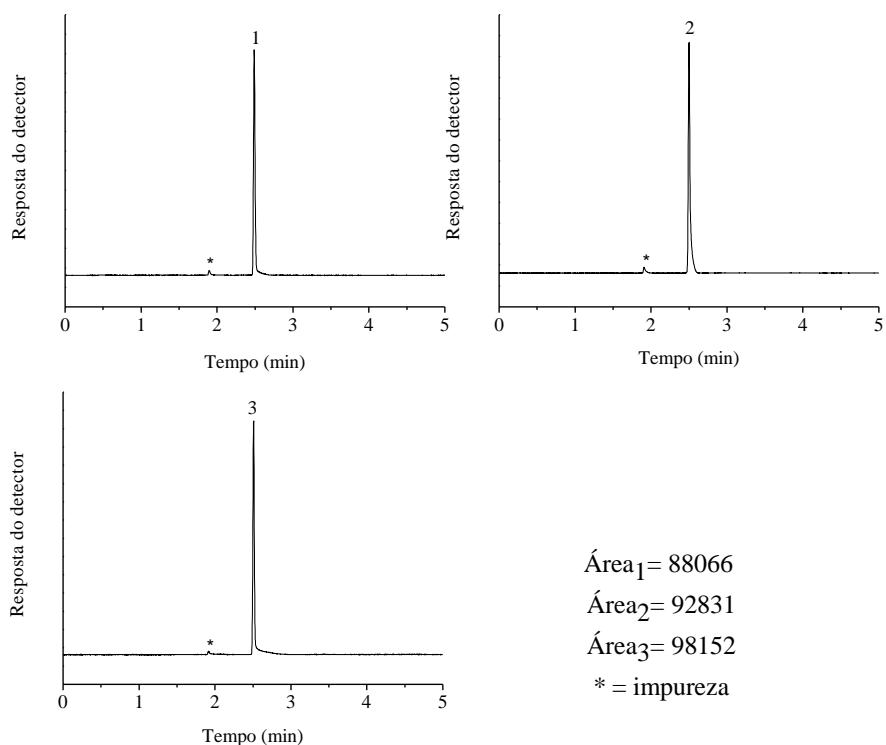


Figura B. 15 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=25°C

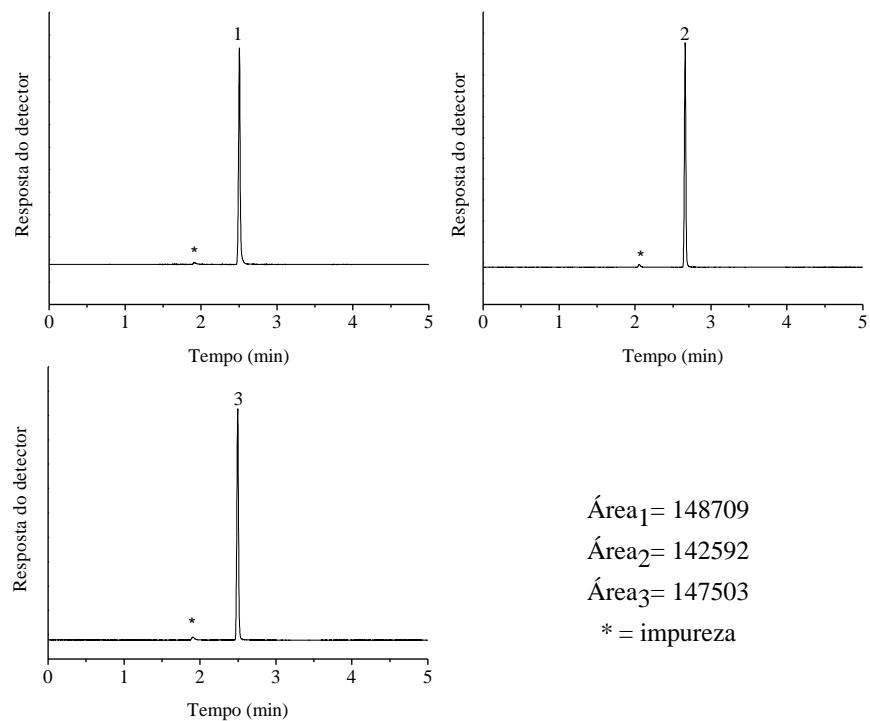


Figura B. 16 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=5°C

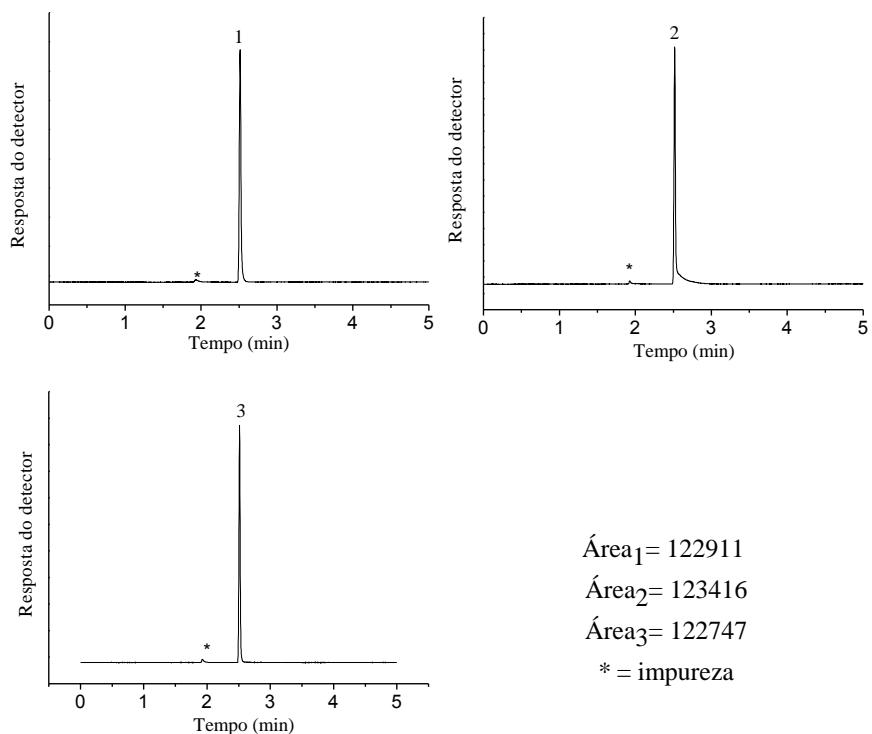


Figura B. 17 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=10°C

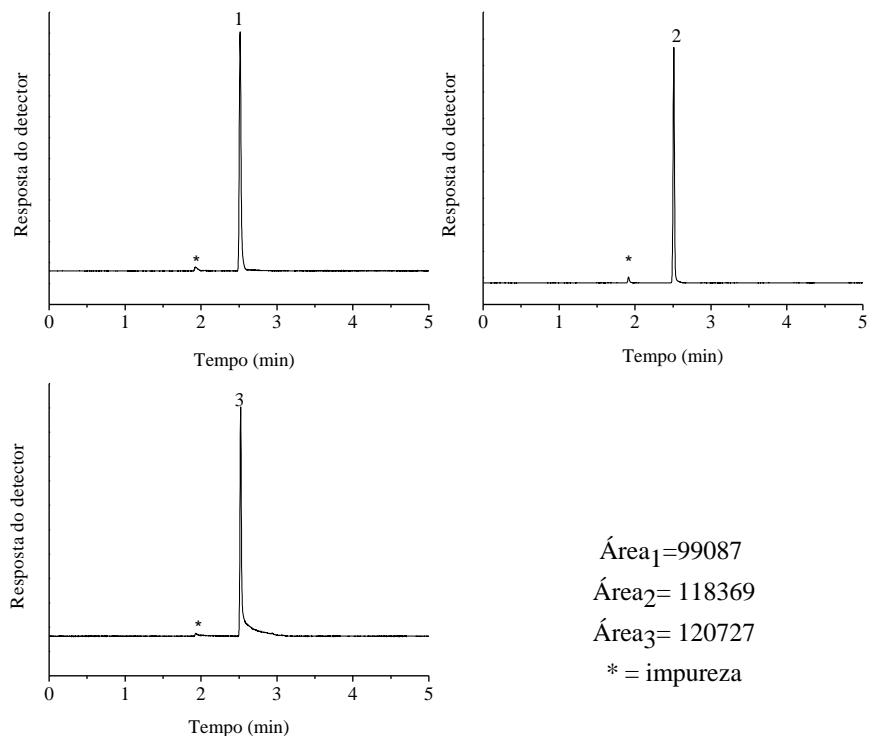


Figura B. 18 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=15°C

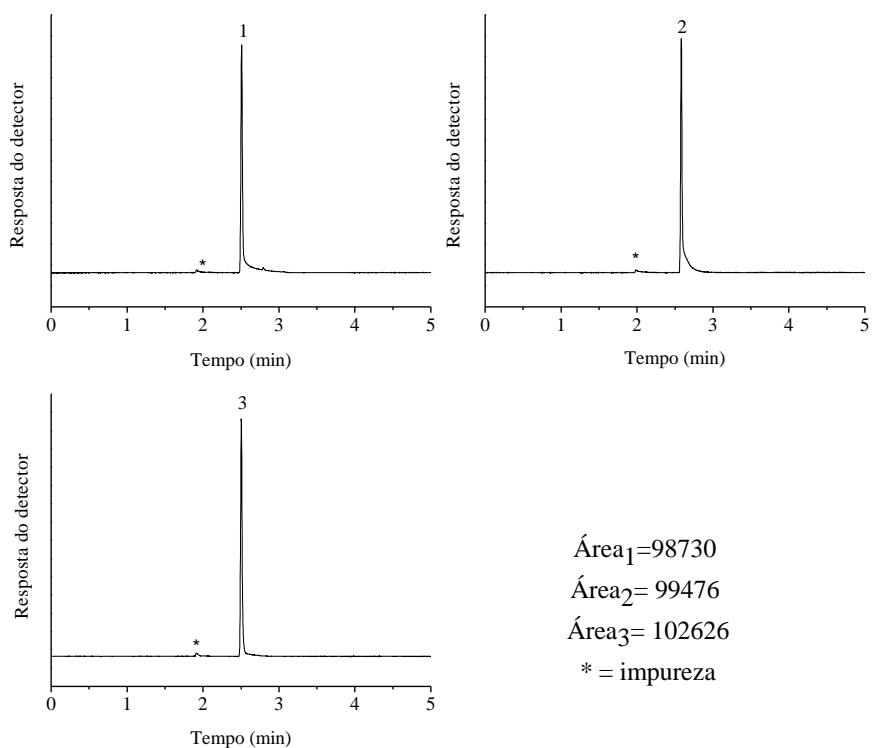


Figura B. 19 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=20°C

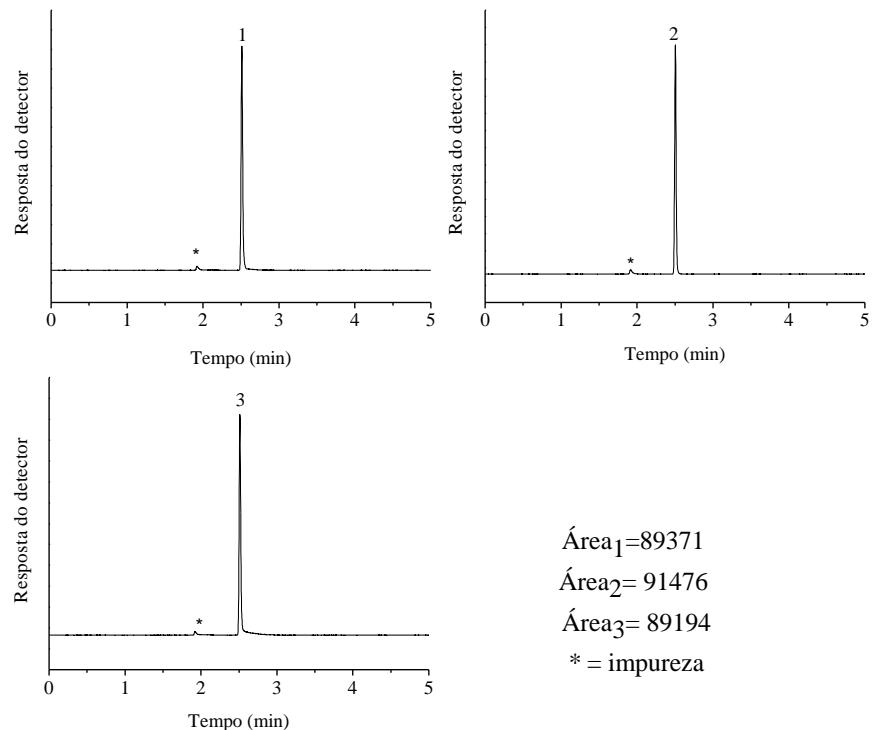


Figura B. 20 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=25°C

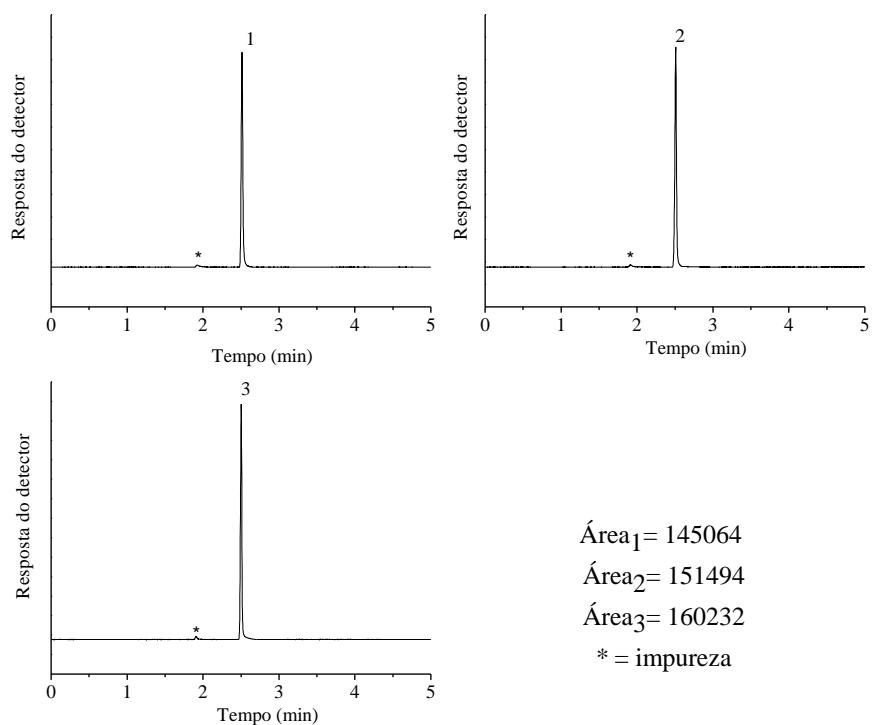


Figura B. 21 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=5°C

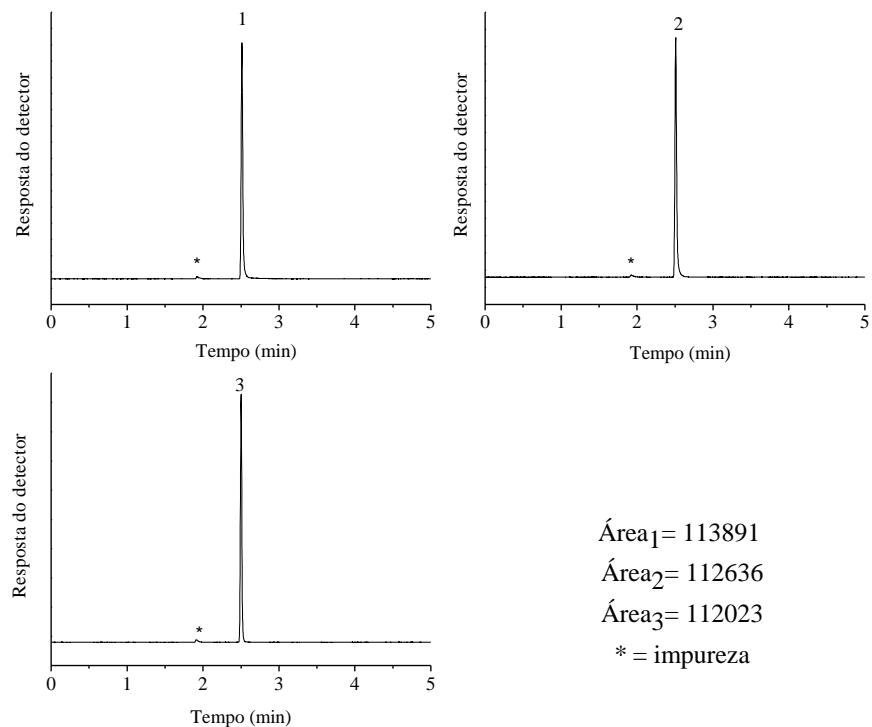


Figura B. 22 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=10°C

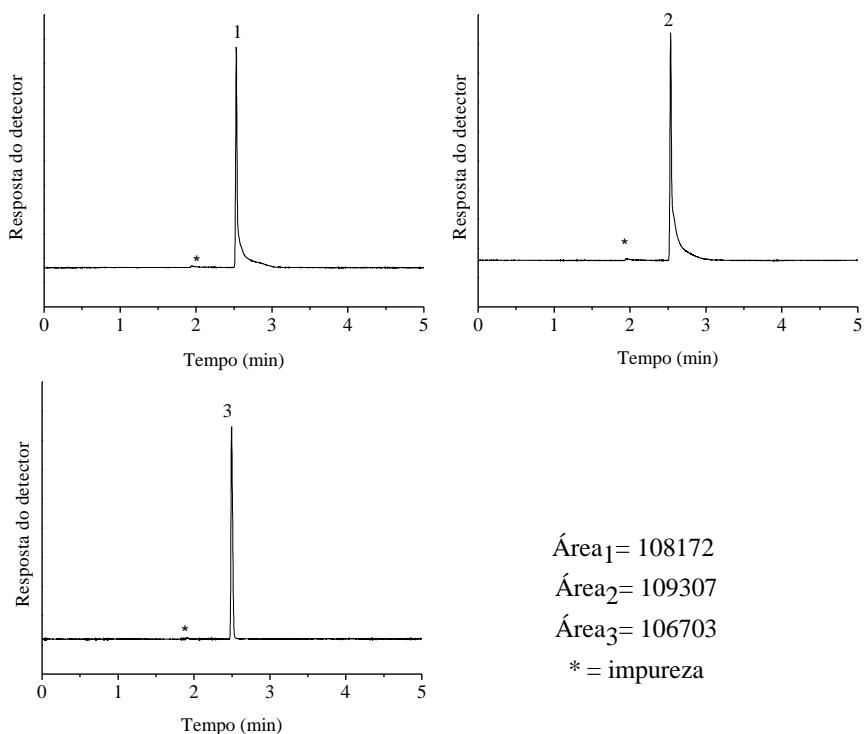


Figura B. 23 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=15°C

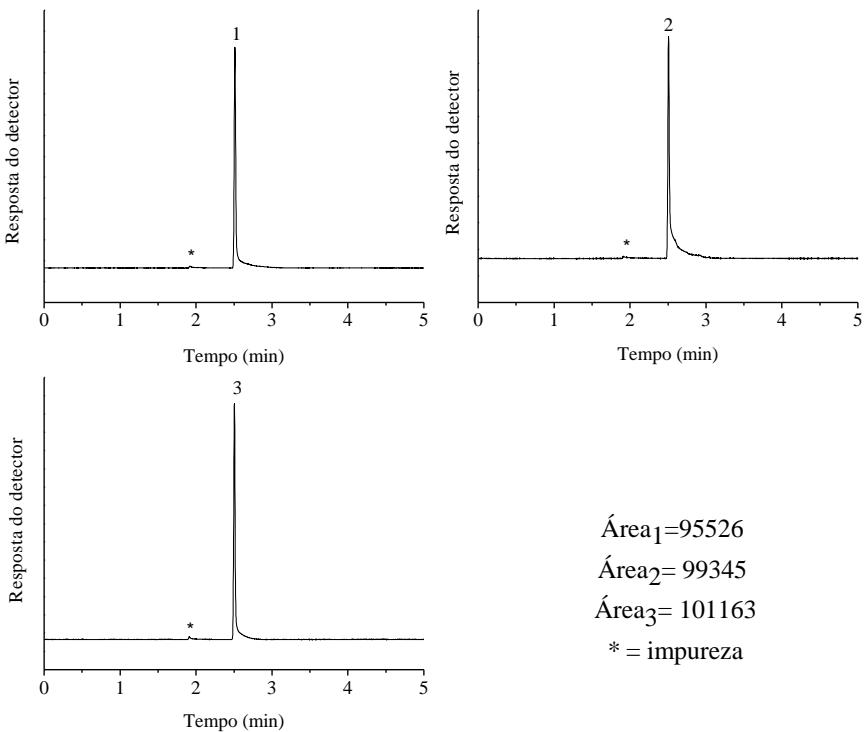


Figura B. 24 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=20°C

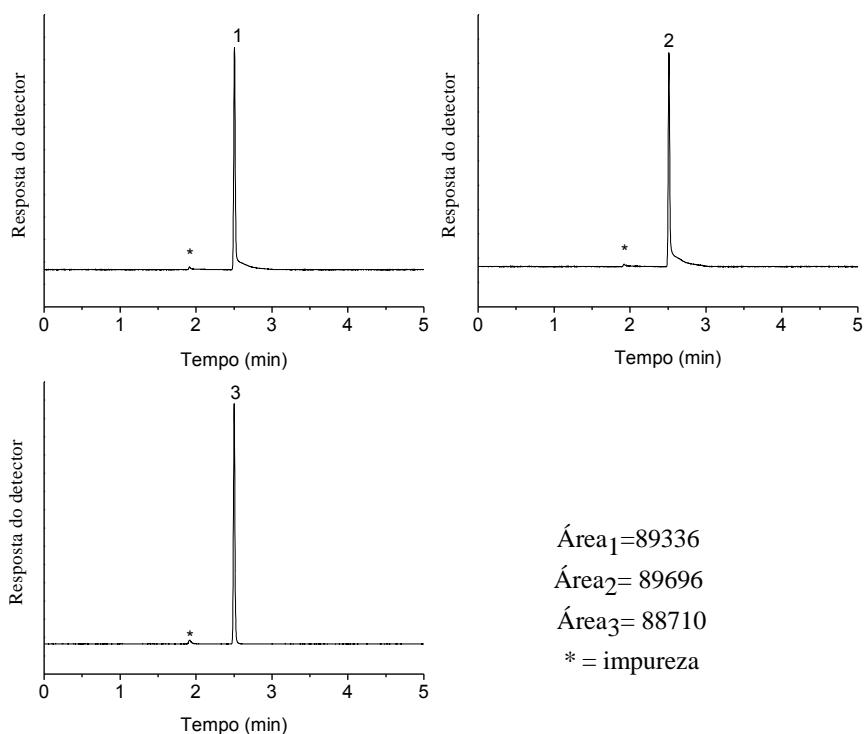


Figura B. 25 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=25°C

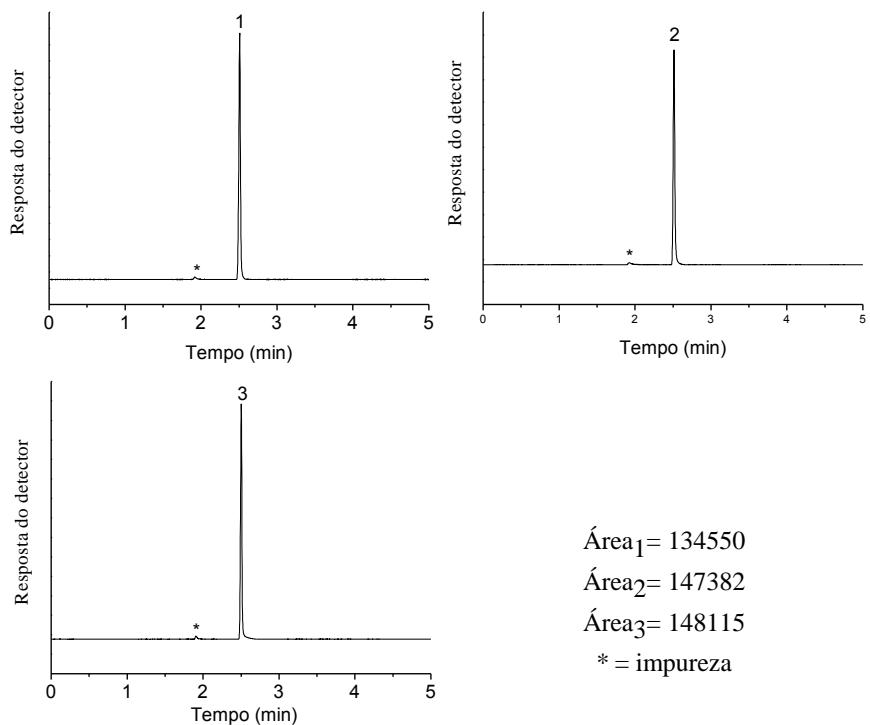


Figura B. 26 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=5°C

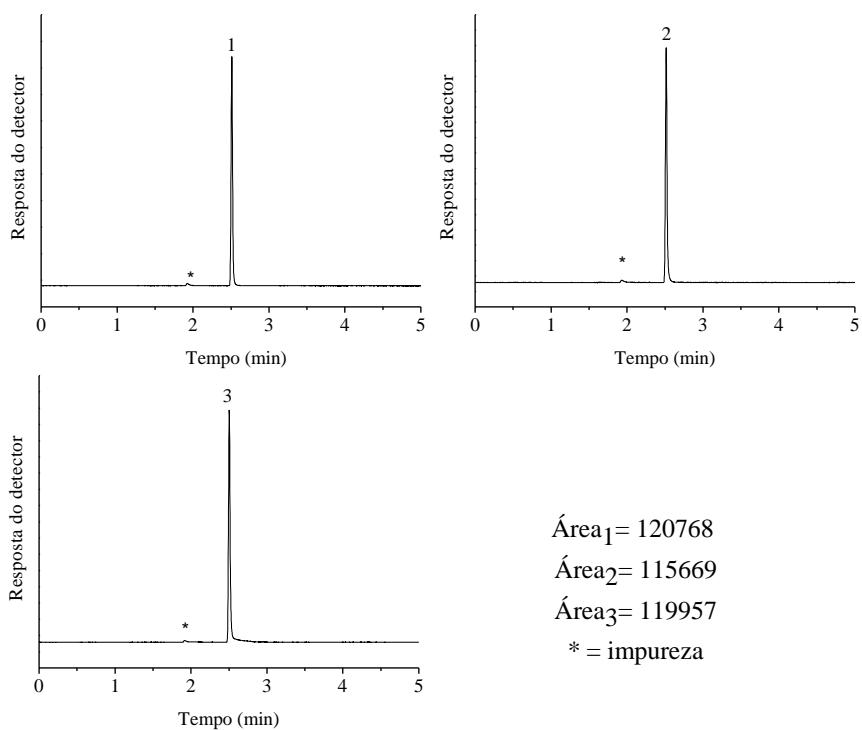


Figura B. 27 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=10°C

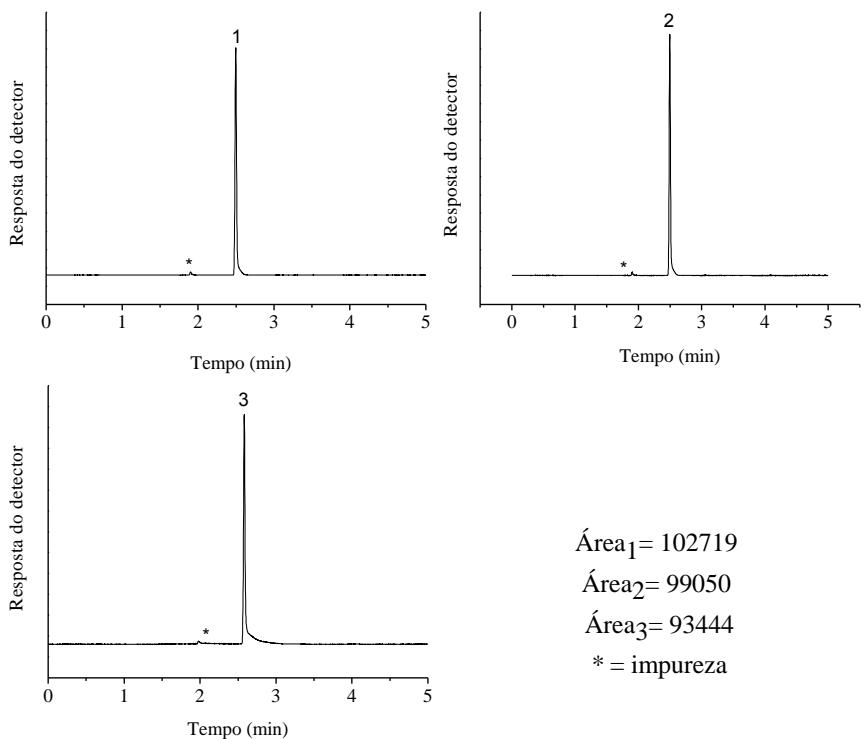


Figura B. 28 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=15°C

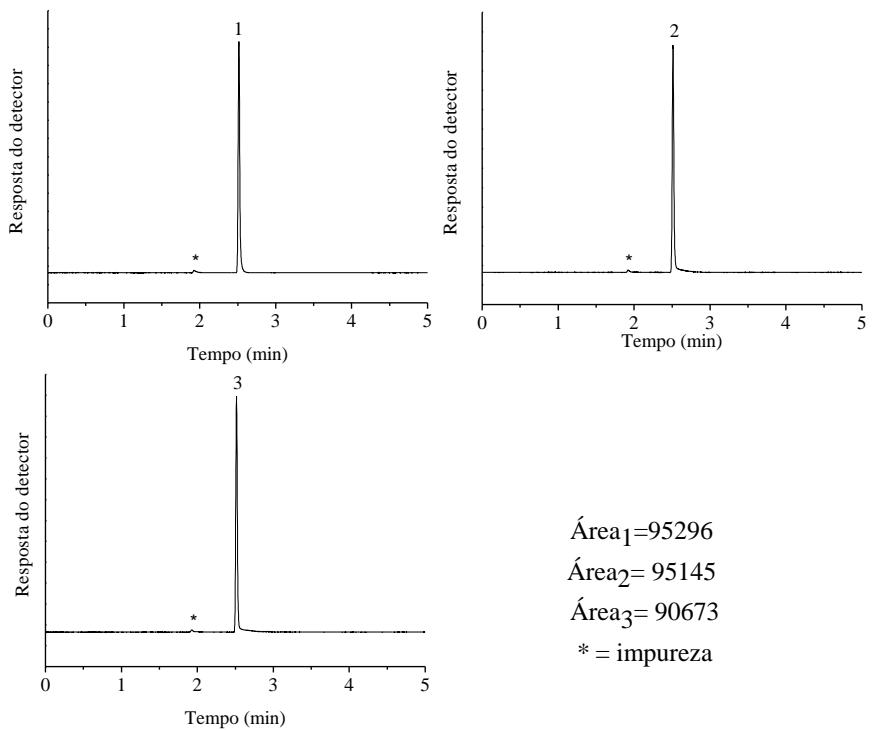


Figura B. 29 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=20°C

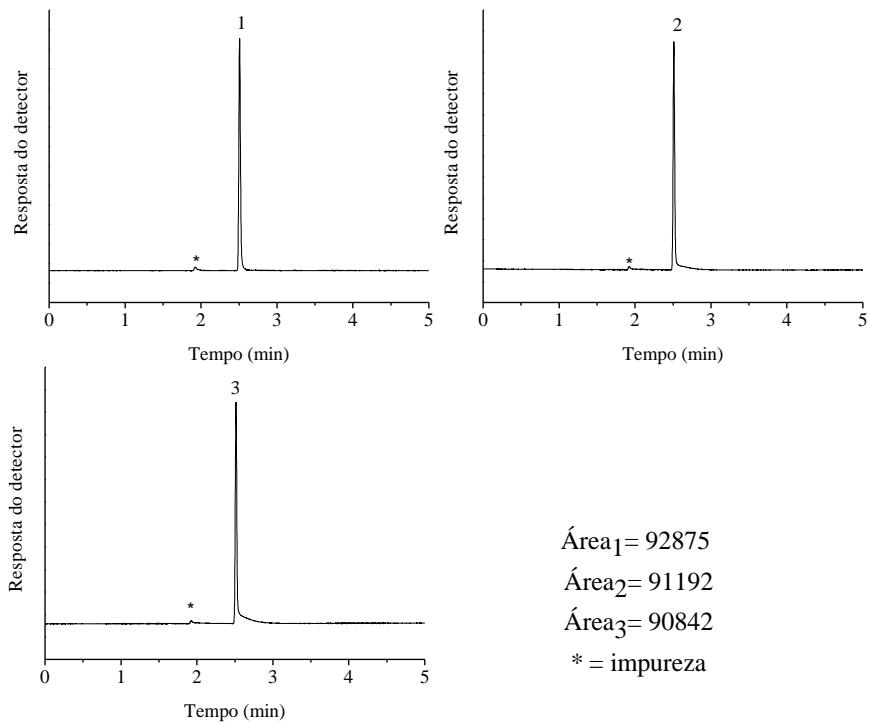


Figura B. 30 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=25°C

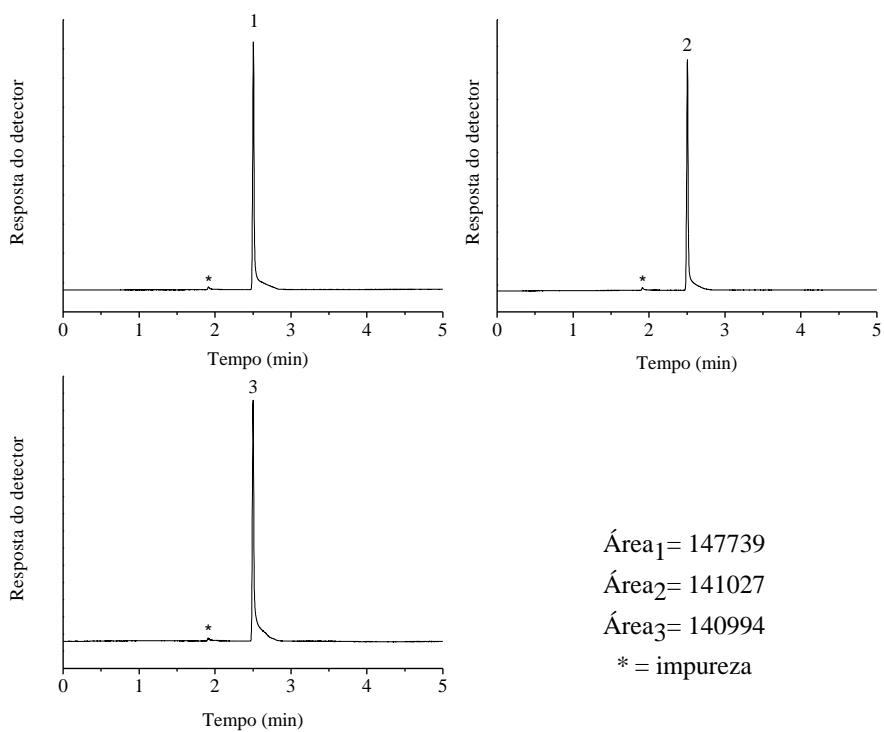


Figura B. 31 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=5°C

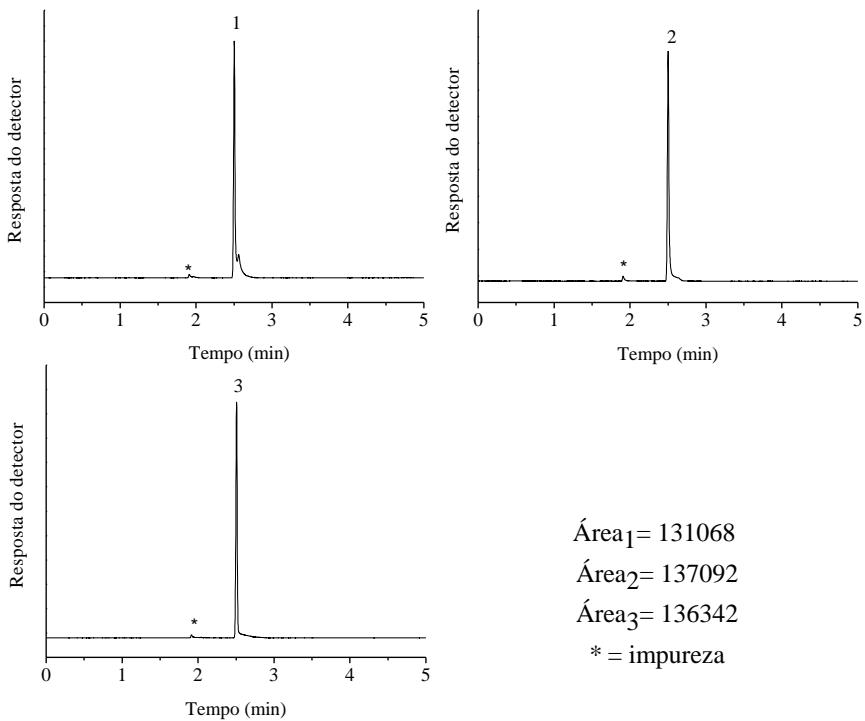


Figura B. 32 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=10°C

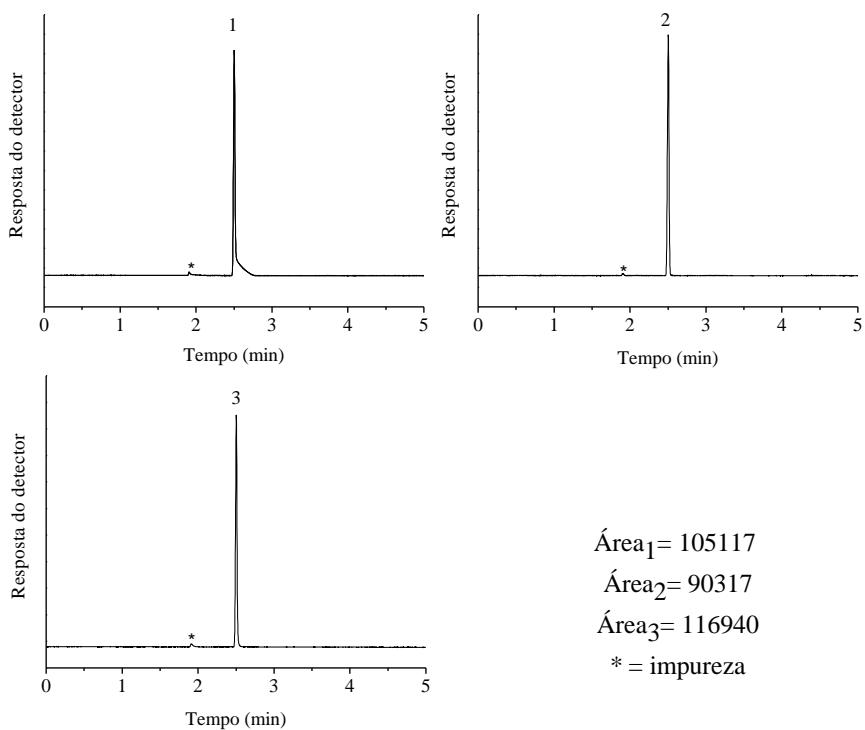


Figura B. 33 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=15°C

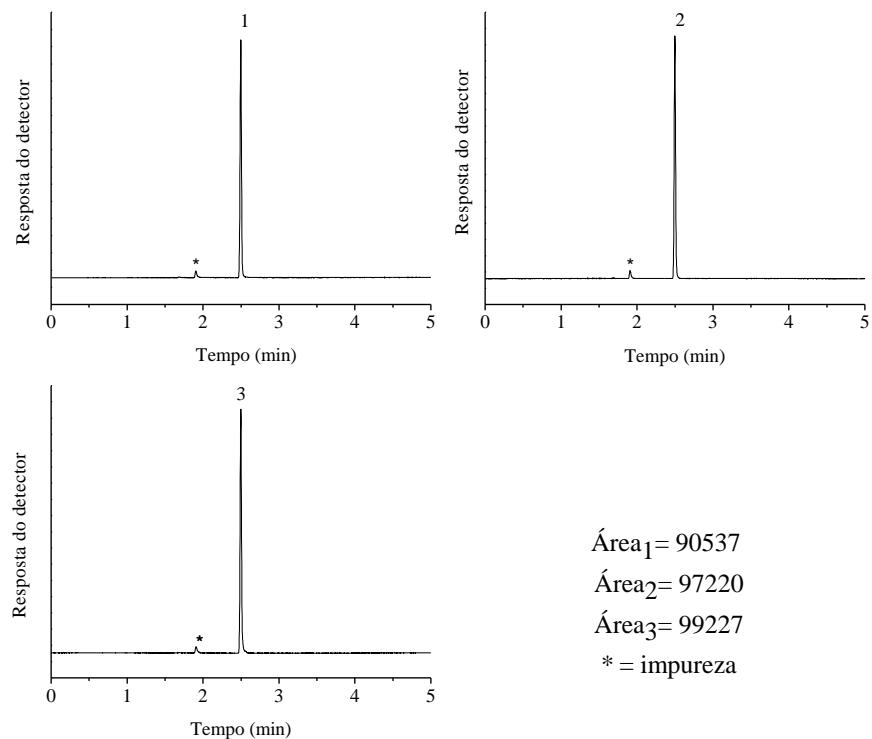


Figura B. 34 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=20°C

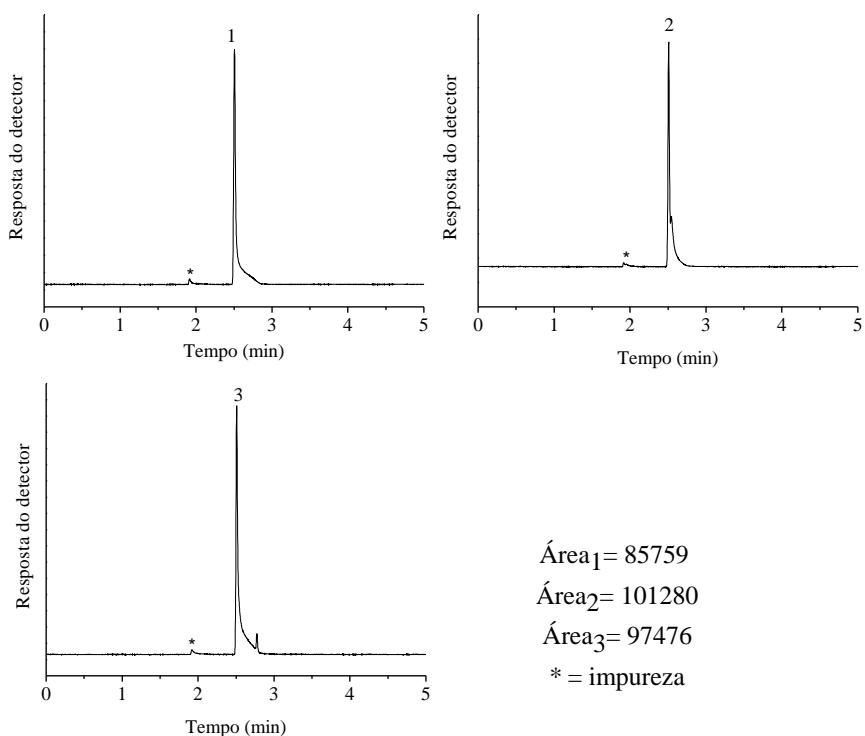


Figura B. 35 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=25°C

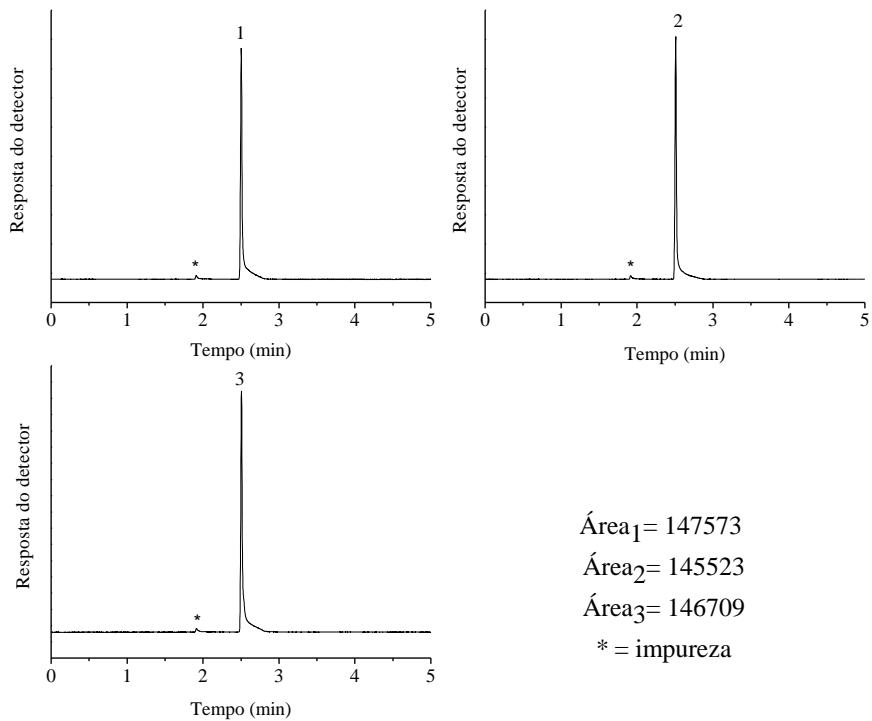


Figura B. 36 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=5°C

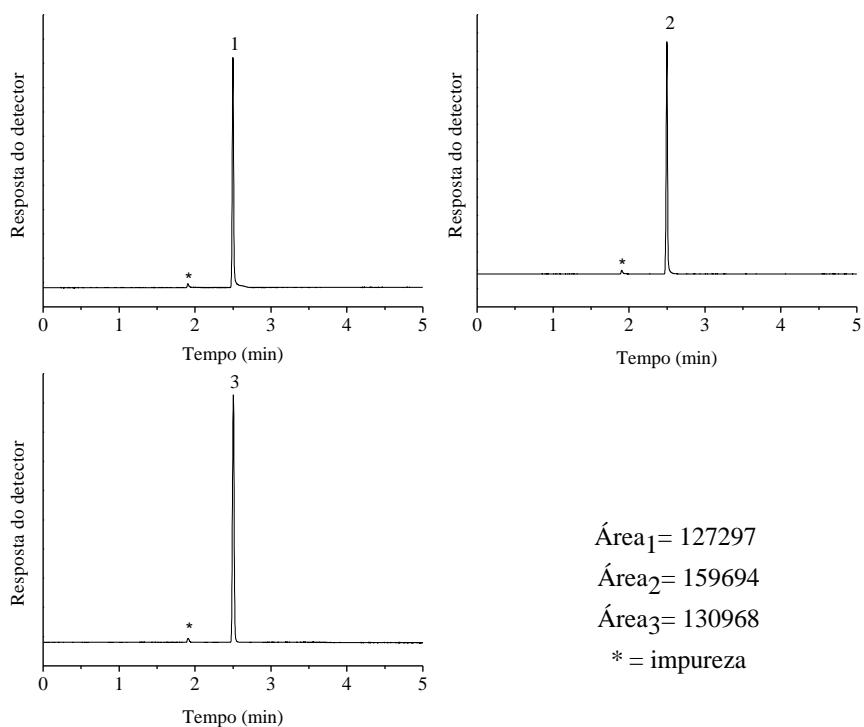


Figura B. 37 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=10°C

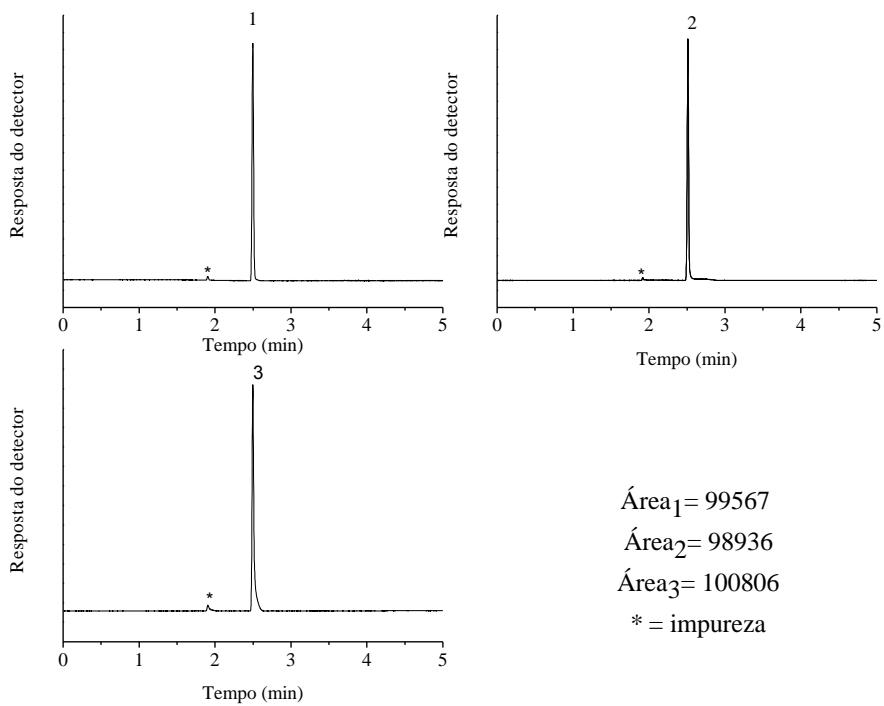


Figura B. 38 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=15°C

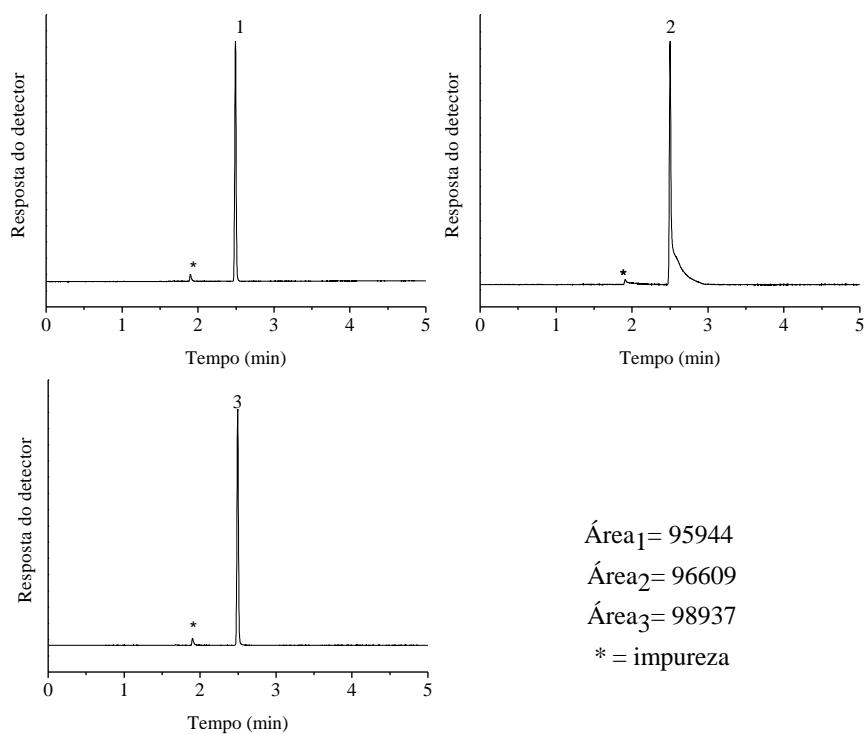


Figura B. 39 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=20°C

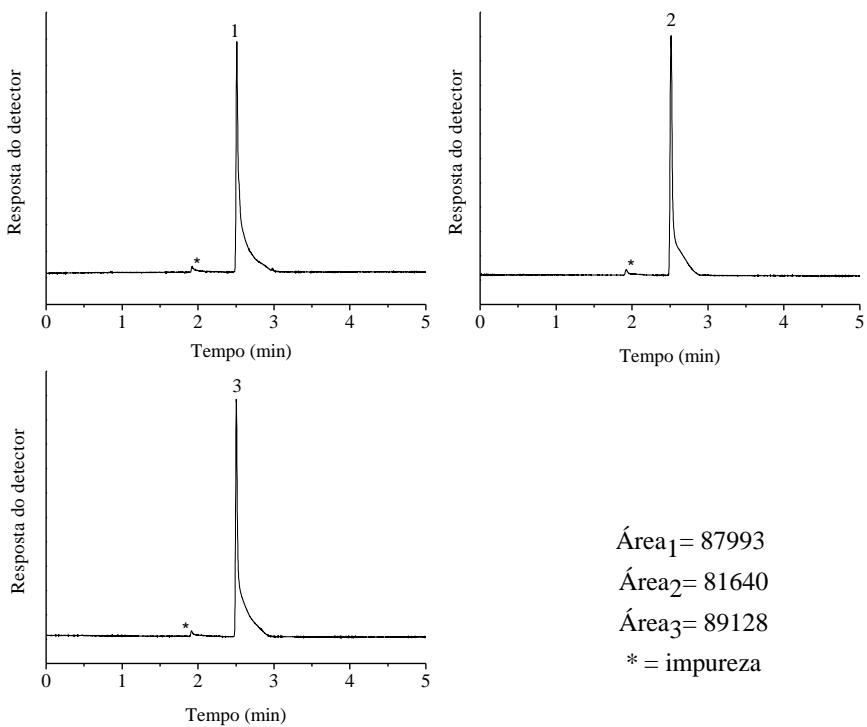


Figura B. 40 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=25°C

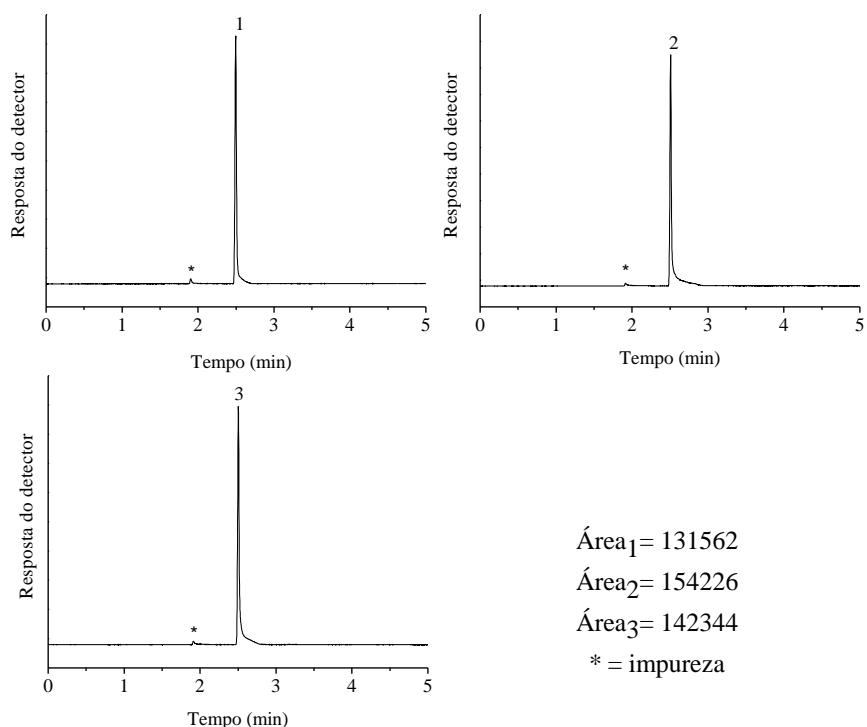


Figura B. 41 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=5°C

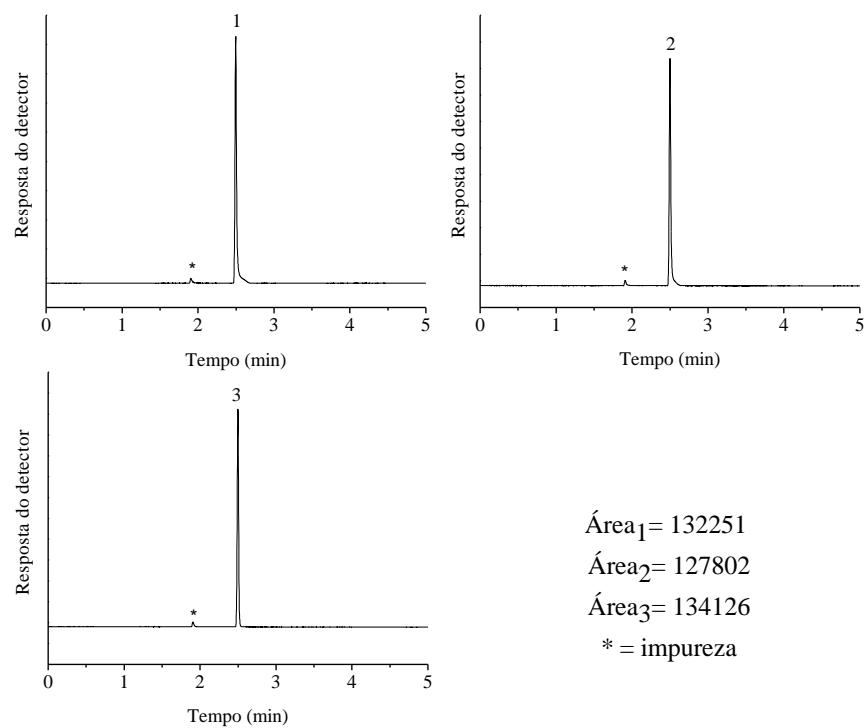


Figura B. 42 - Replicas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=10°C

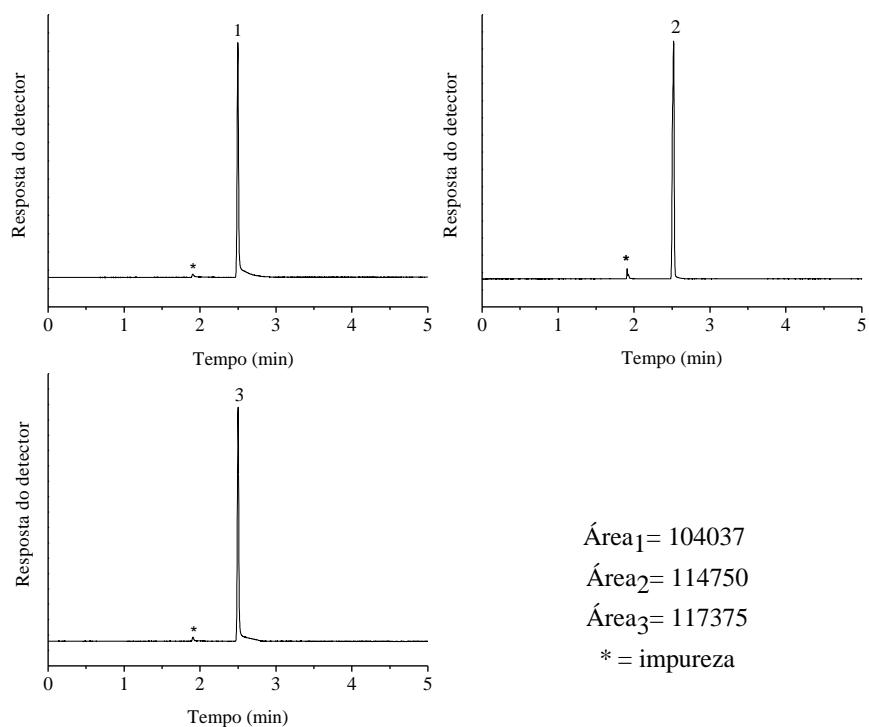


Figura B. 43 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=15°C

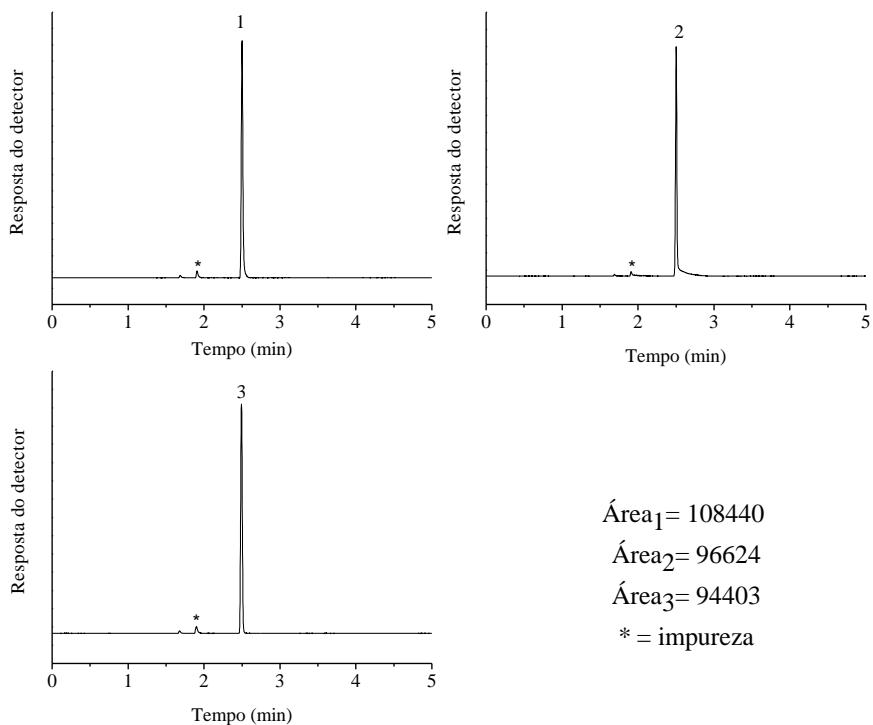


Figura B. 44 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=20°C

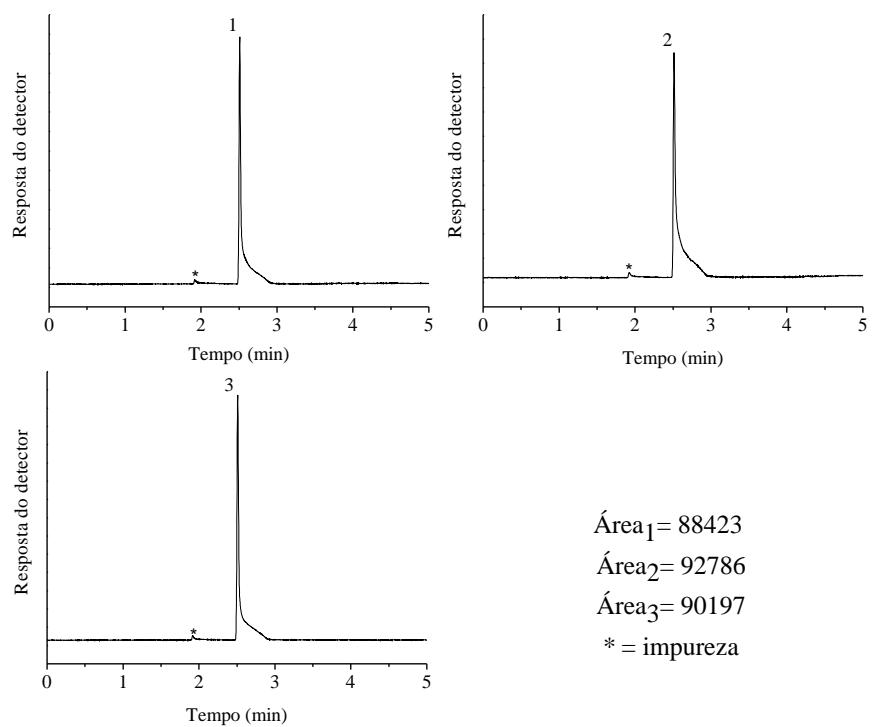


Figura B. 45 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de butila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=25°C

Apêndice C. Dados experimentais da solubilidades de acetato de etila em soluções aquosas contendo açúcares

Tabela C.1 - Dados experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções de açúcares com concentração igual 10 g L^{-1}

T (°C)	Solução	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	Glicose	849440	7,7351		
		885126	8,0873	8,3338	0,7528
		995741	9,1789		
	Frutose	924435	8,3103		
		939201	8,4303	8,4648	0,1744
		966733	8,6539		
	Sacarose	959442	9,4357		
		918988	9,0129	9,2320	0,2118
		941415	9,2473		
10	Glicose	840951	7,5084		
		882662	7,8934	7,6308	0,2276
		839027	7,4906		
	Frutose	907602	8,1736		
		854265	7,7404	7,5075	0,8082
		714897	6,6085		
	Sacarose	836609	8,1520		
		847958	8,2706	8,2017	0,0616
		839535	8,1825		
15	Glicose	739066	6,5679		
		798015	7,1120	6,7901	0,2854
		752331	6,6904		
	Frutose	821636	7,4754		
		815126	7,4225	7,4575	0,0303
		821530	7,4745		
	Sacarose	774223	7,5000		
		776260	7,5212	7,5106	0,0151
		775245	7,5106		
20	Glicose	736375	6,5431		
		730564	6,4894	6,7242	0,3611
		801045	7,1400		
	Frutose	793648	7,2481		
		842468	7,6446	7,3859	0,2242
		795728	7,2650		
	Sacarose	759300	7,3440		
		770720	7,4633	7,3439	0,1194
		747863	7,2245		
25	Glicose	751113	6,6791		
		759453	6,7561	6,6436	0,1338
		731232	6,4956		
	Frutose	776387	7,1079		
		764263	7,0094	7,0540	0,0499
		768618	7,0448		
	Sacarose	712987	6,8600		
		710666	6,8357	6,9563	0,1882
		742952	7,1731		

Tabela C.2 - Dados experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções de açúcares com concentração igual 20 g L⁻¹

T (°C)	Solução	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	Glicose	954793	8,3280		
		941415	8,2064	8,1526	0,2075
		910310	7,9235		
	Frutose	964519	8,4400		
		989966	8,6829	8,5830	0,1271
		984039	8,6263		
	Sacarose	922308	8,0778		
		930053	8,1468	8,0205	0,1628
		895257	7,8367		
10	Glicose	826118	7,1579		
		890723	7,7454	7,6008	0,3912
		907629	7,8991		
	Frutose	892669	7,7541		
		808791	6,9535	7,6823	0,6956
		953961	8,3392		
	Sacarose	843754	7,3777		
		837478	7,3218	7,3595	0,0327
		843909	7,3791		
15	Glicose	869299	7,5506		
		805025	6,9661	7,1215	0,3762
		792030	6,8479		
	Frutose	812927	6,9930		
		810230	6,9672	7,0303	0,0879
		827362	7,1308		
	Sacarose	809355	7,0711		
		847789	7,4137	7,2625	0,1748
		835325	7,3026		
20	Glicose	792486	6,8521		
		801576	6,9347	6,9129	0,0534
		803480	6,9520		
	Frutose	789795	6,7722		
		791697	6,7903	6,9645	0,3175
		848329	7,3309		
	Sacarose	824020	7,2018		
		814207	7,1144	7,1419	0,0519
		813667	7,1096		
25	Glicose	738814	6,3640		
		746333	6,4324	6,4605	0,1133
		763149	6,5853		
	Frutose	830562	7,1613		
		762680	6,5134	6,8014	0,3299
		785341	6,7297		
	Sacarose	779753	6,8073		
		784241	6,8473	6,8316	0,0213
		783440	6,8402		

Tabela C.3 - Dados experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções de açúcares com concentração igual 30 g L⁻¹

T (°C)	Solução	RD	$S_i^{(k)}$ (g 100g ⁻¹)	\bar{S} (g 100g ⁻¹)	σ (g 100g ⁻¹)
5	Glicose	915553	8,3892		
		909719	8,3295	8,3593	0,2058
		878140	8,0066		
	Frutose	1044819	8,5330		
		902394	7,4569	7,7668	0,6676
		883024	7,3105		
	Sacarose	924498	7,1856		
		1008732	7,9155	7,7734	0,5313
		1043787	8,2192		
10	Glicose	933940	7,6952		
		933936	7,6952	7,5310	0,2845
		868719	7,2024		
	Frutose	853851	7,0901		
		941803	7,7546	7,3760	0,3418
		879420	7,2833		
	Sacarose	908793	7,0495		
		882935	6,8255	6,9100	0,1217
		886351	6,8551		
15	Glicose	830563	7,5200		
		816849	7,3798	7,4499	0,4295
		895477	8,1839		
	Frutose	816599	6,8086		
		792110	6,6236	6,7079	0,0936
		801114	6,6916		
	Sacarose	825236	6,3255		
		777585	5,9126	6,0757	0,2197
		786415	5,9891		
20	Glicose	813542	7,3460		
		825874	7,4721	7,4229	0,0675
		823792	7,4508		
	Frutose	814956	6,7962		
		799158	6,6768	6,6844	0,1082
		786368	6,5802		
	Sacarose	794928	6,0629		
		788335	6,0058	5,9833	0,0929
		773960	5,8812		
25	Glicose	774328	6,9449		
		761848	6,8173	6,8269	0,1136
		752179	6,7184		
	Frutose	761110	6,3894		
		766195	6,4278	6,3597	0,0868
		744248	6,2620		
	Sacarose	700634	5,2458		
		718995	5,4049	5,3341	0,0810
		712820	5,3514		

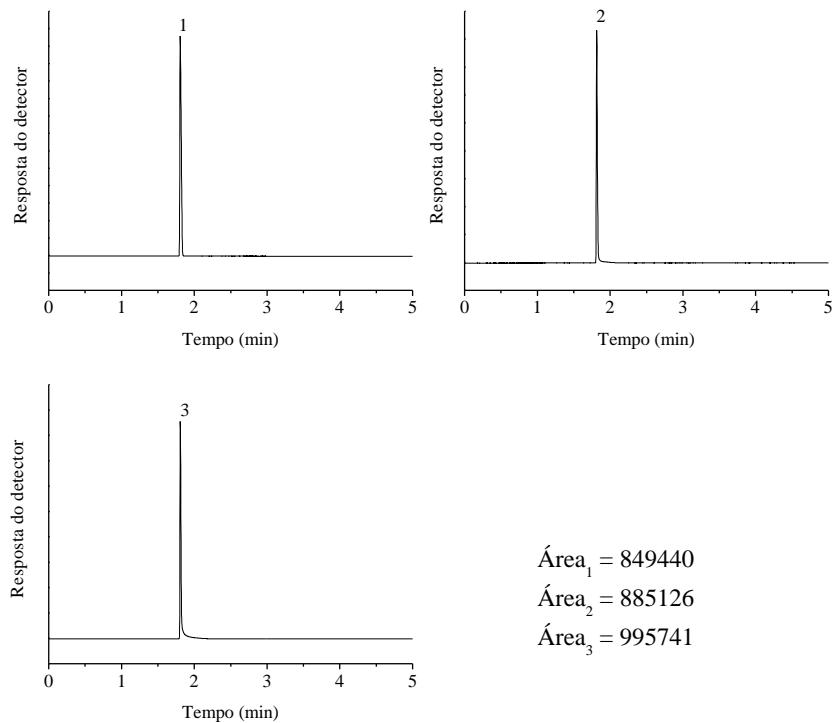


Figura C. 1- Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=5°C

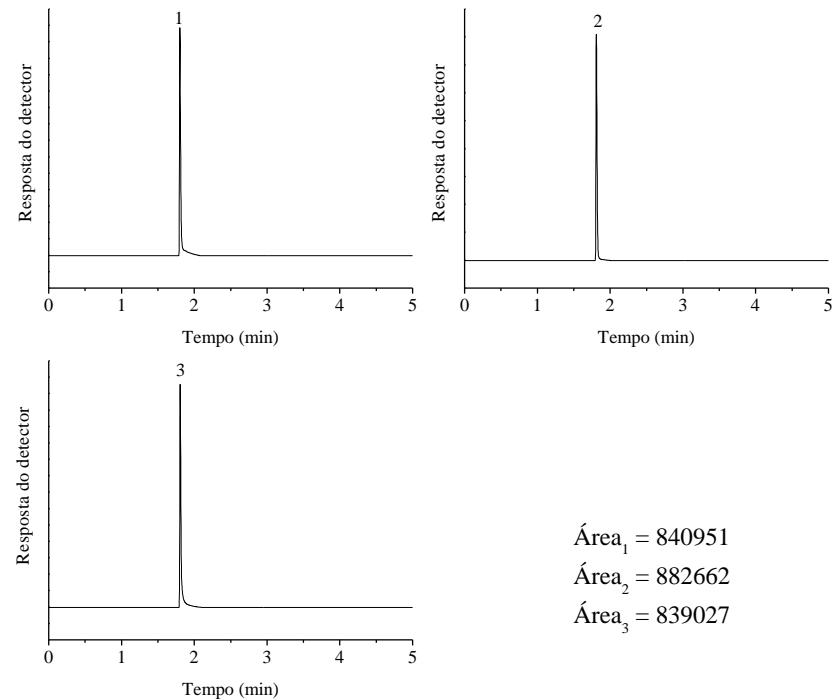


Figura C. 2 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=10°C

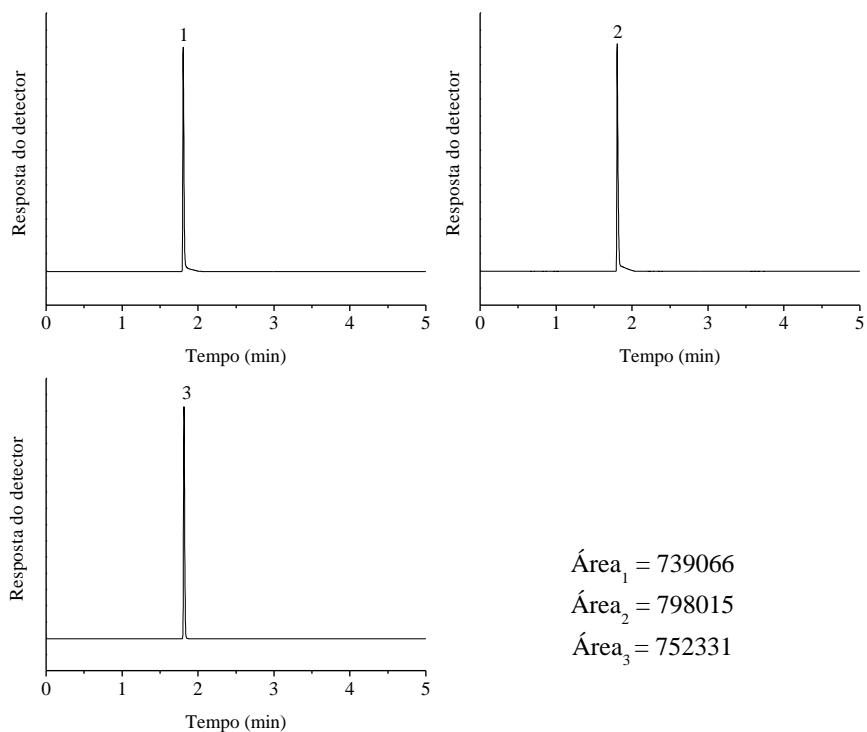


Figura C. 3 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=15°C

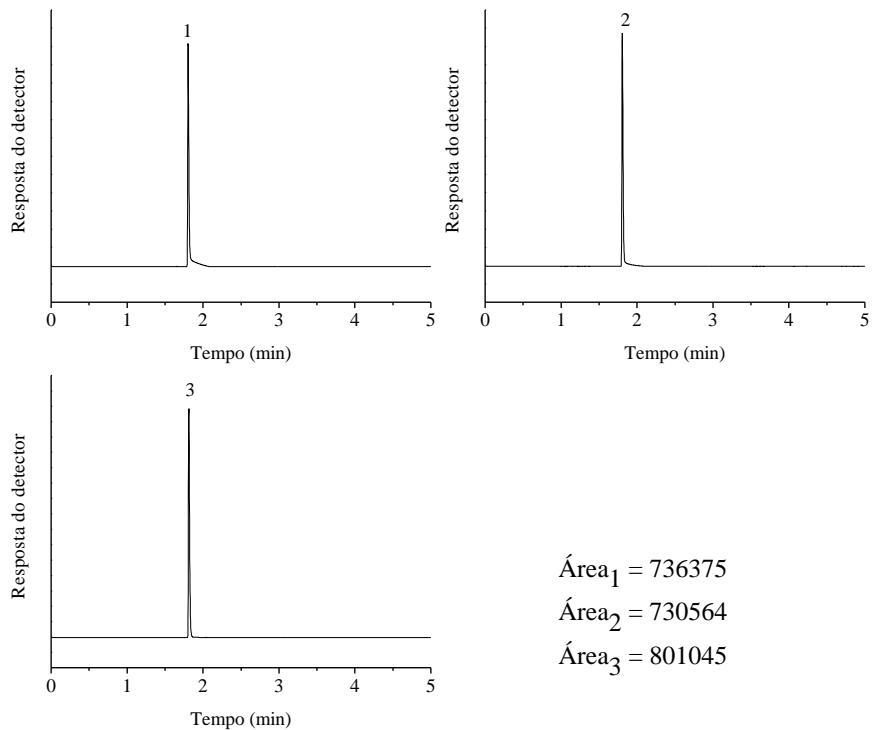


Figura C. 4 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=20°C

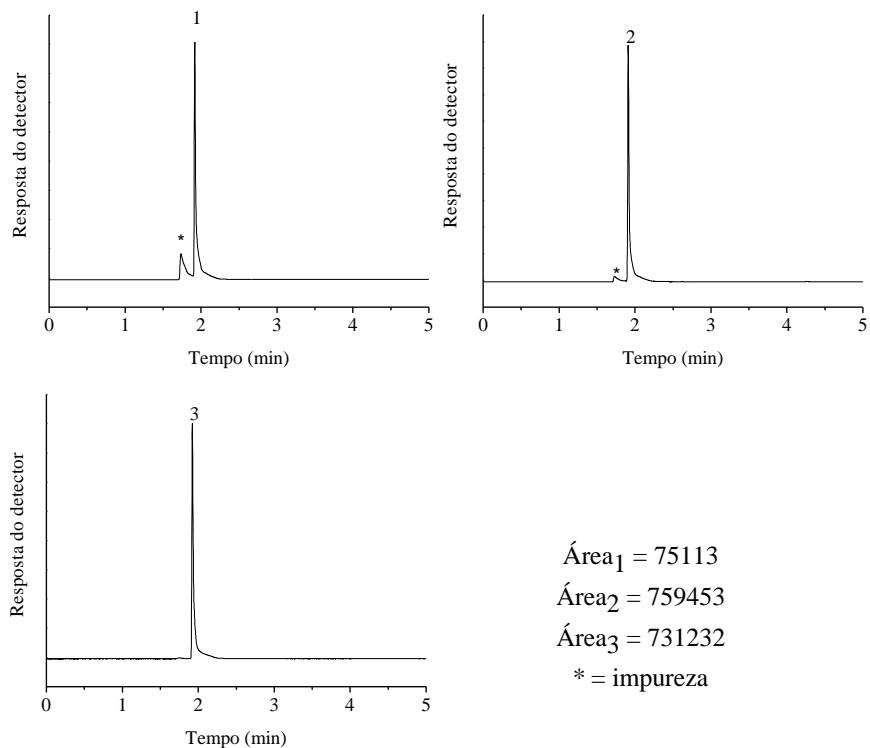


Figura C. 5 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 10 g L⁻¹ em T=25°C

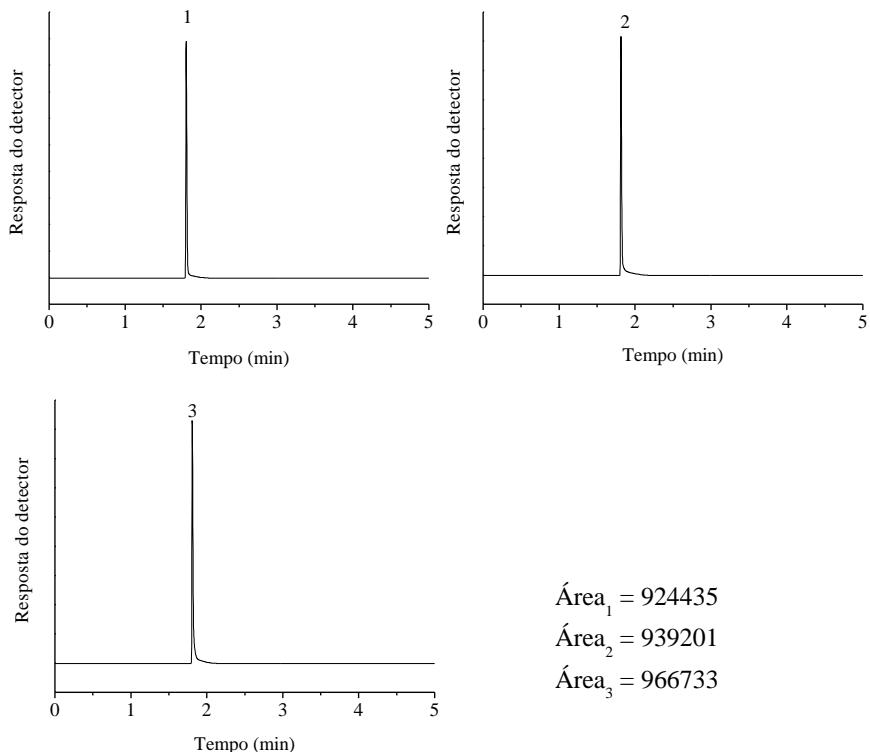


Figura C. 6 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=5°C

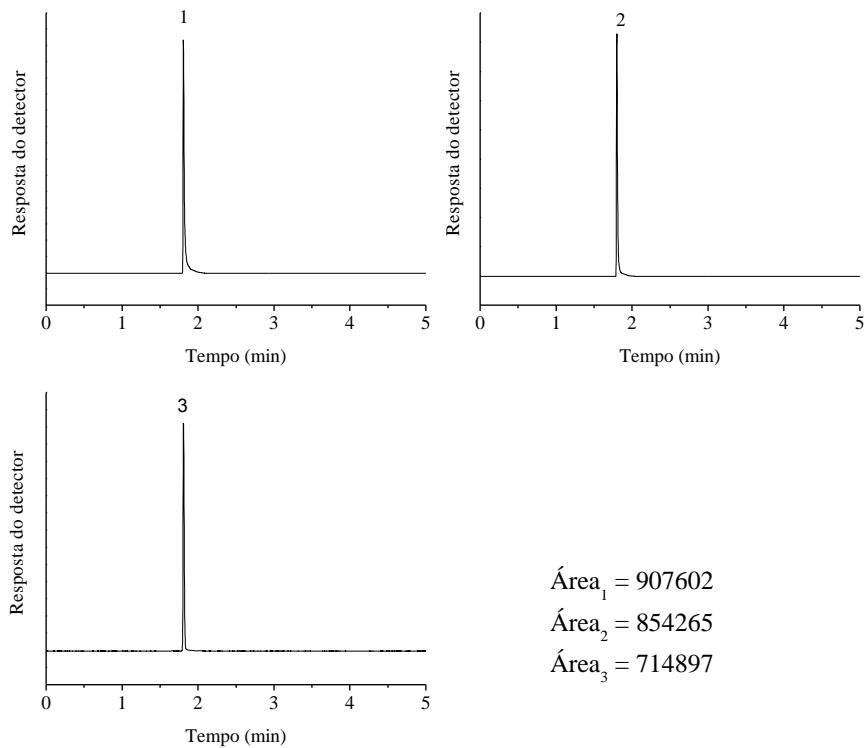


Figura C. 7 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L-1 em T=10°C

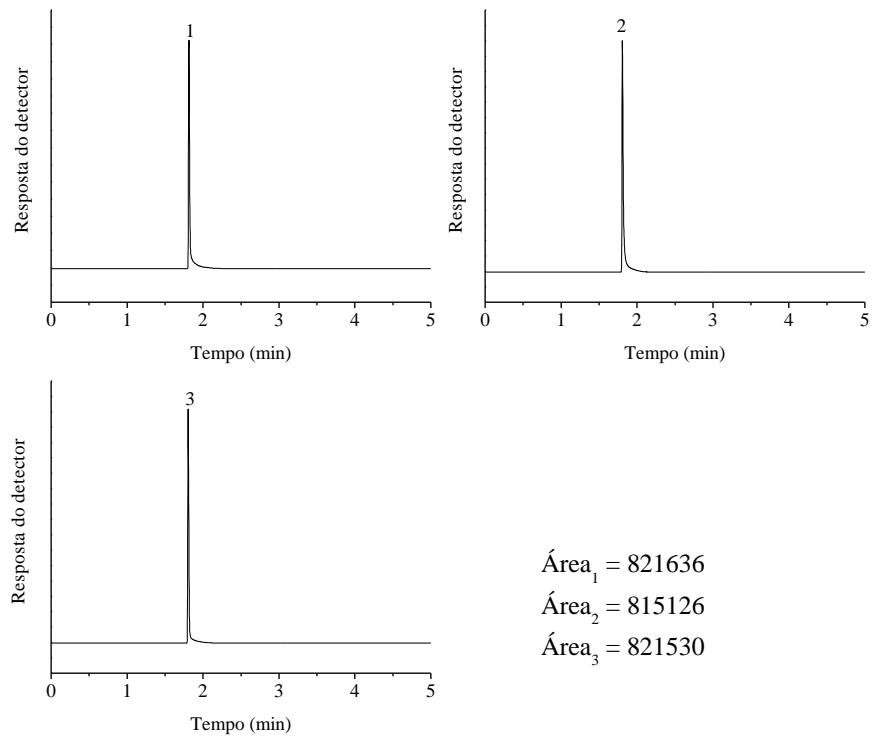


Figura C. 8 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L-1 em T=15°C

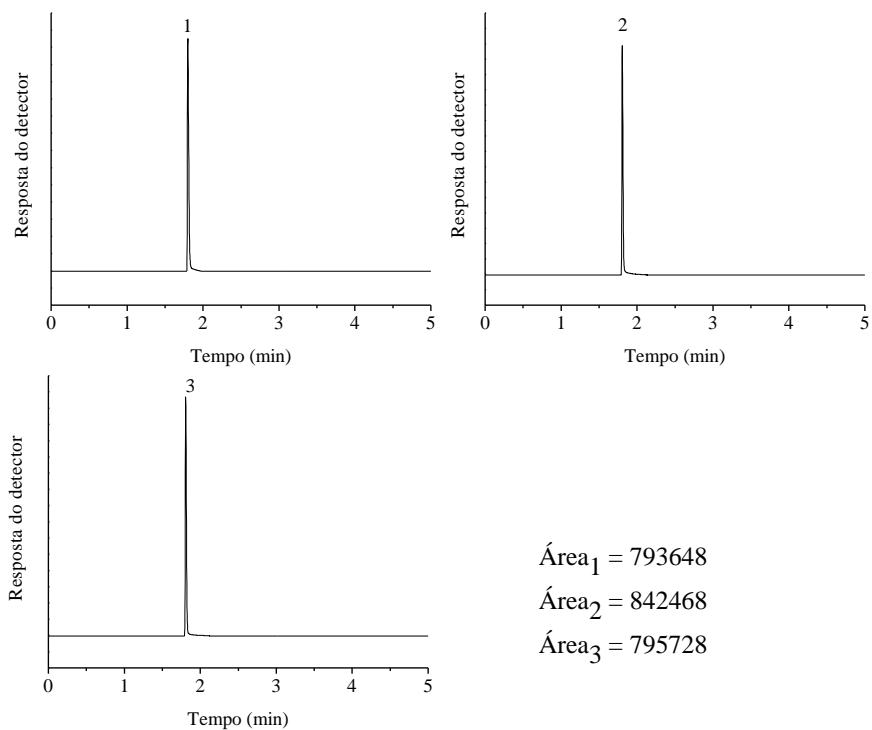


Figura C. 9 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=20°C

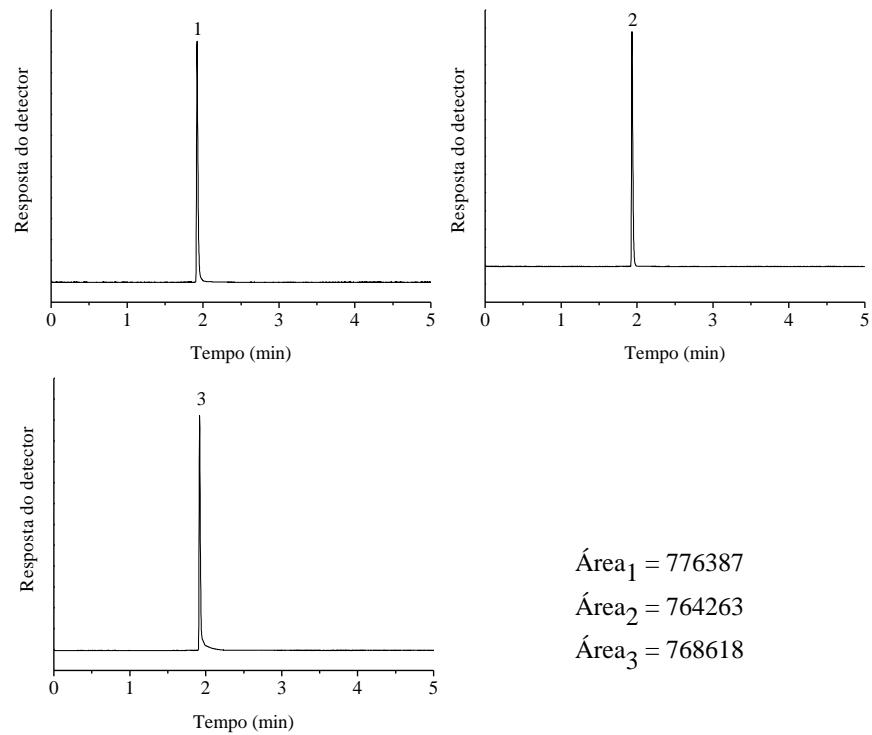


Figura C. 10 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 10 g L⁻¹ em T=25°C

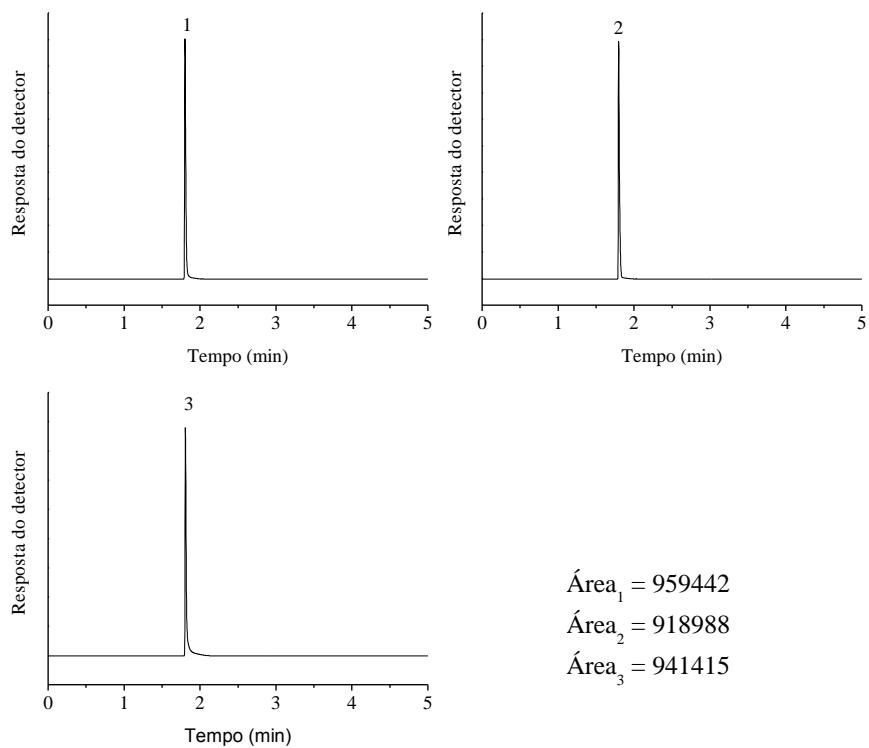


Figura C. 11 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=5°C

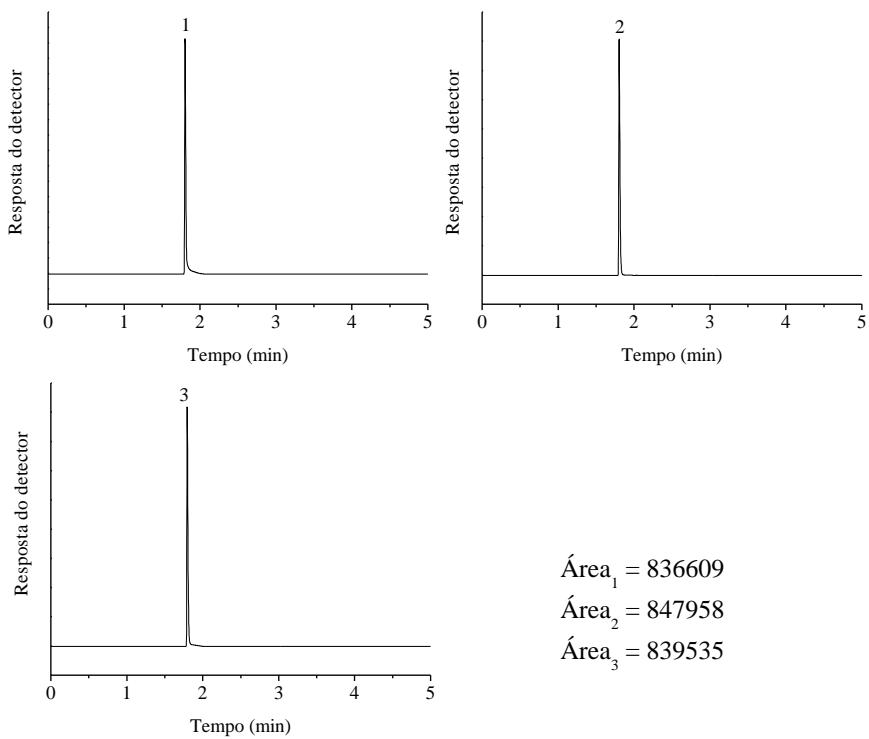


Figura C. 12 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=10°C

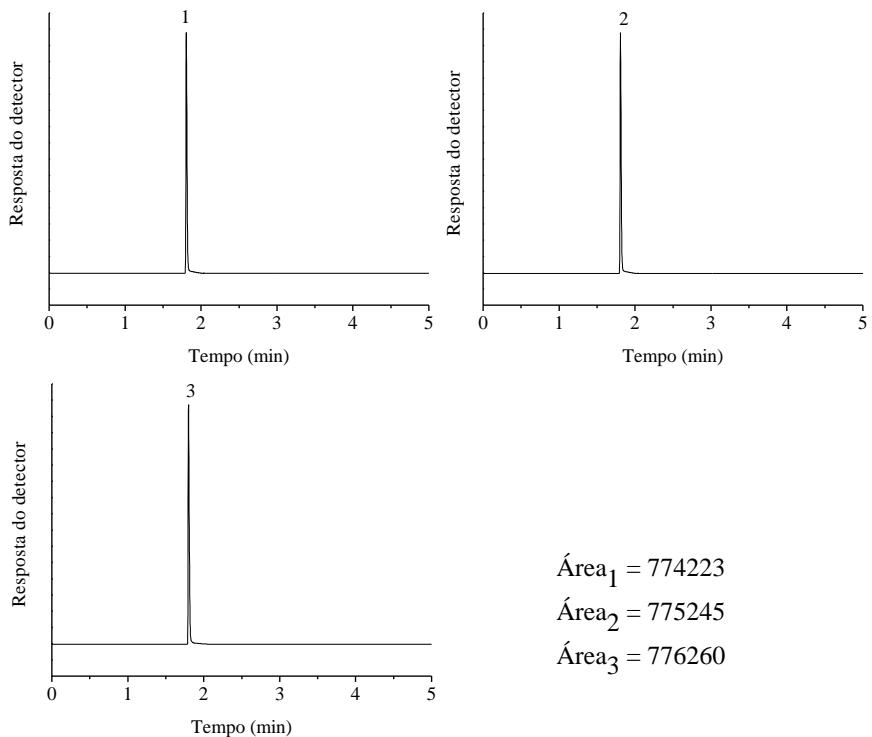


Figura C. 13 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=15°C

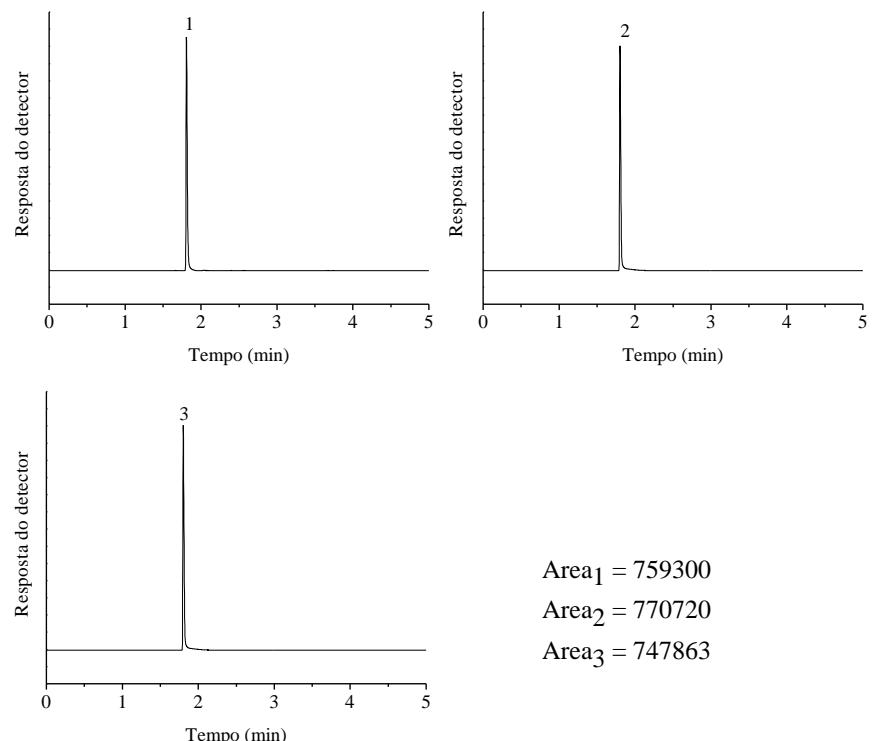


Figura C. 14 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=20°C

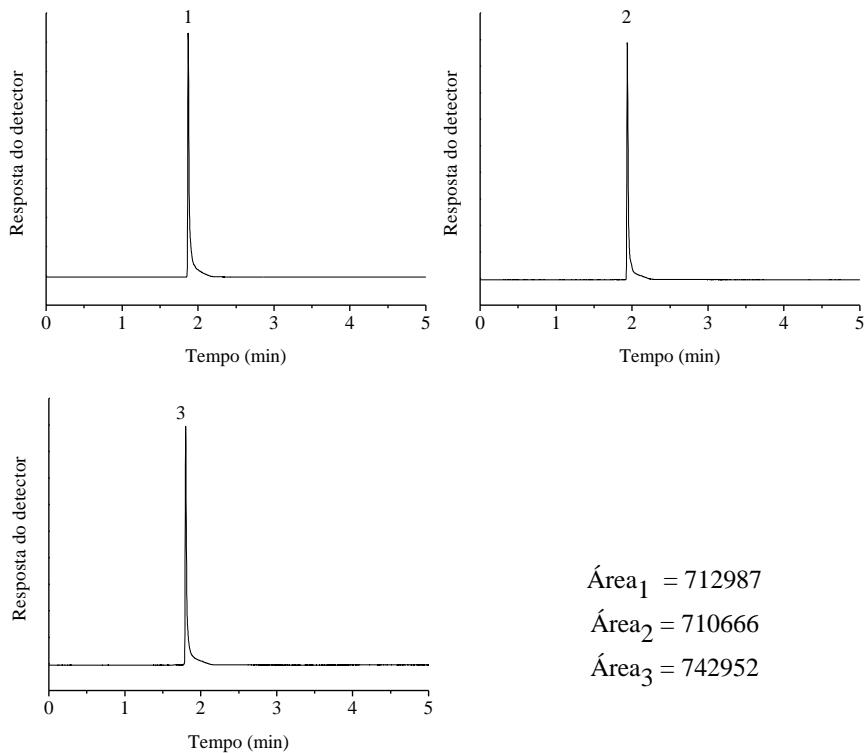


Figura C. 15 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 10 g L⁻¹ em T=25°C

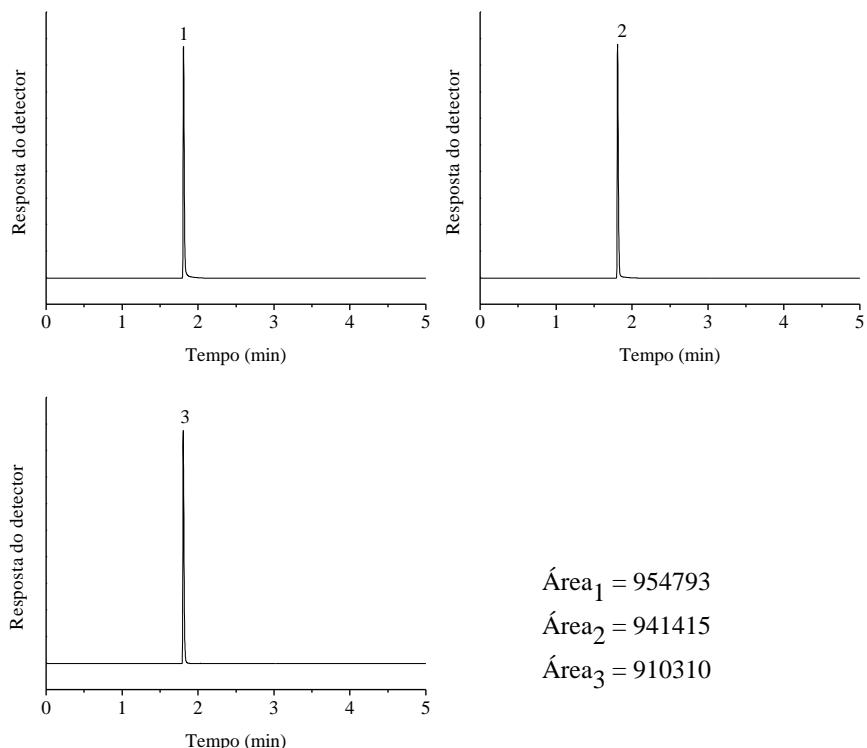


Figura C. 16 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=5°C

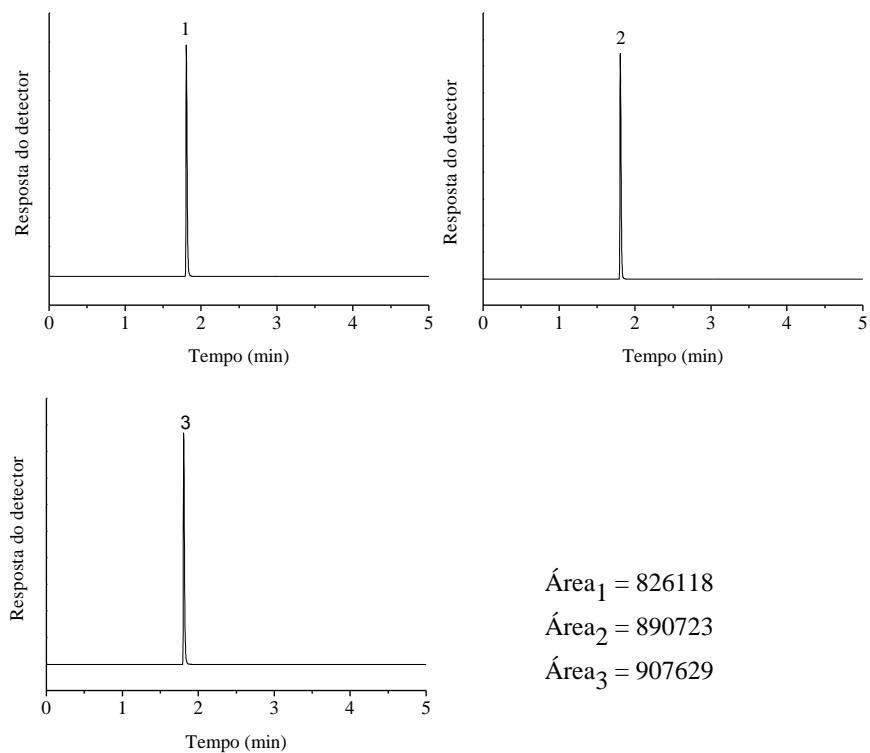


Figura C. 17 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=10°C

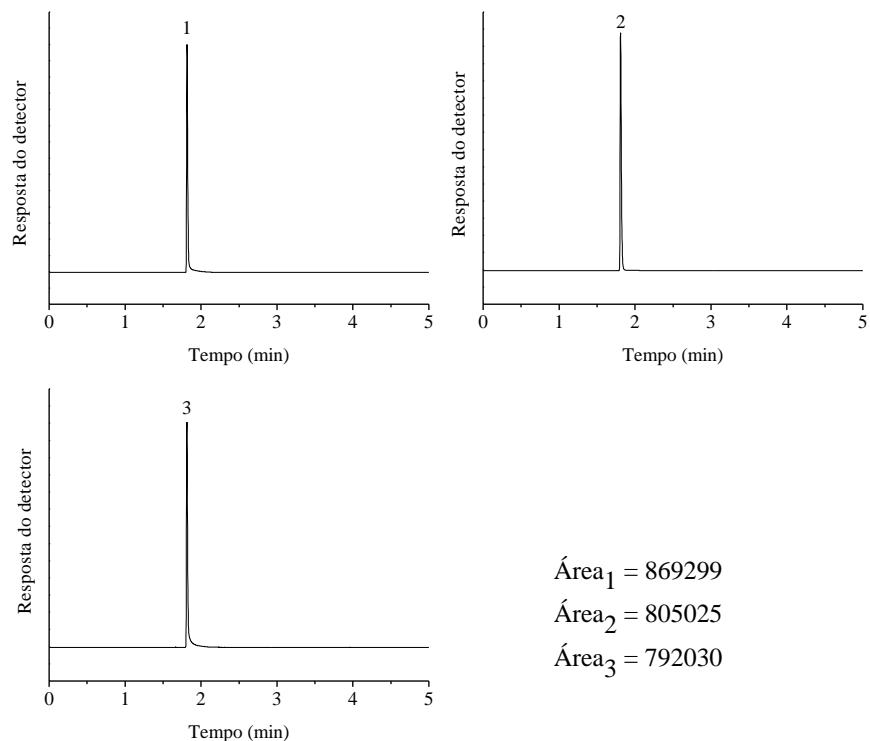


Figura C. 18 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=15°C

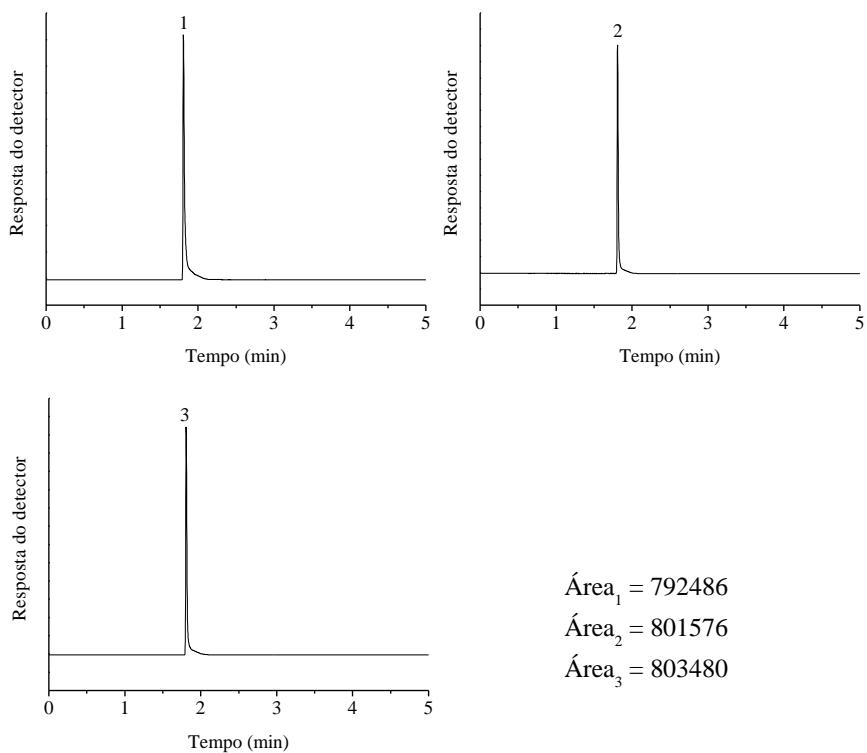


Figura C. 19 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=20°C

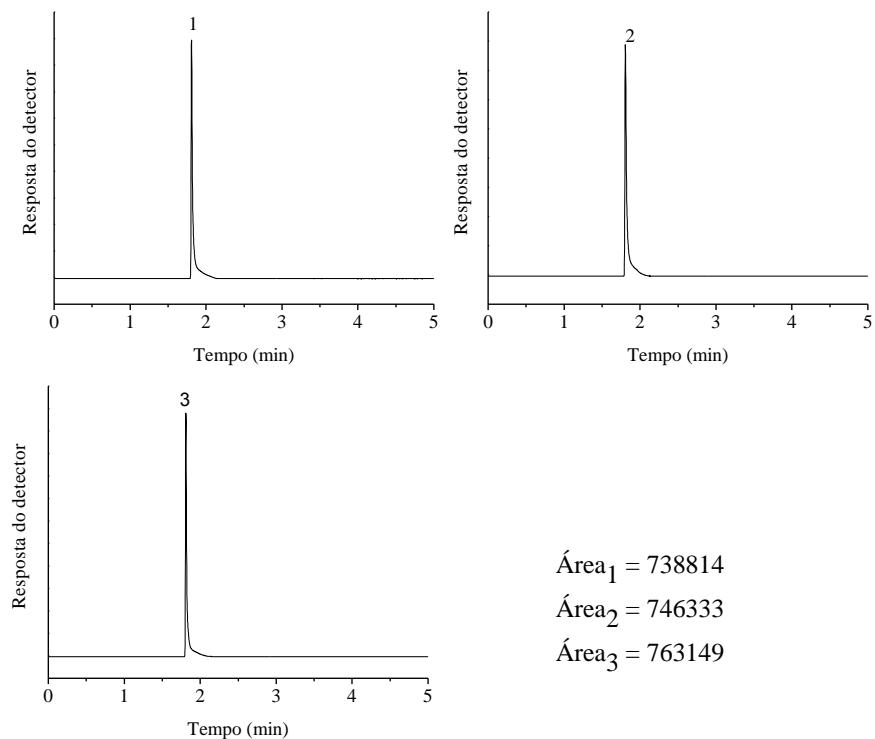


Figura C. 20 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 20 g L⁻¹ em T=25°C

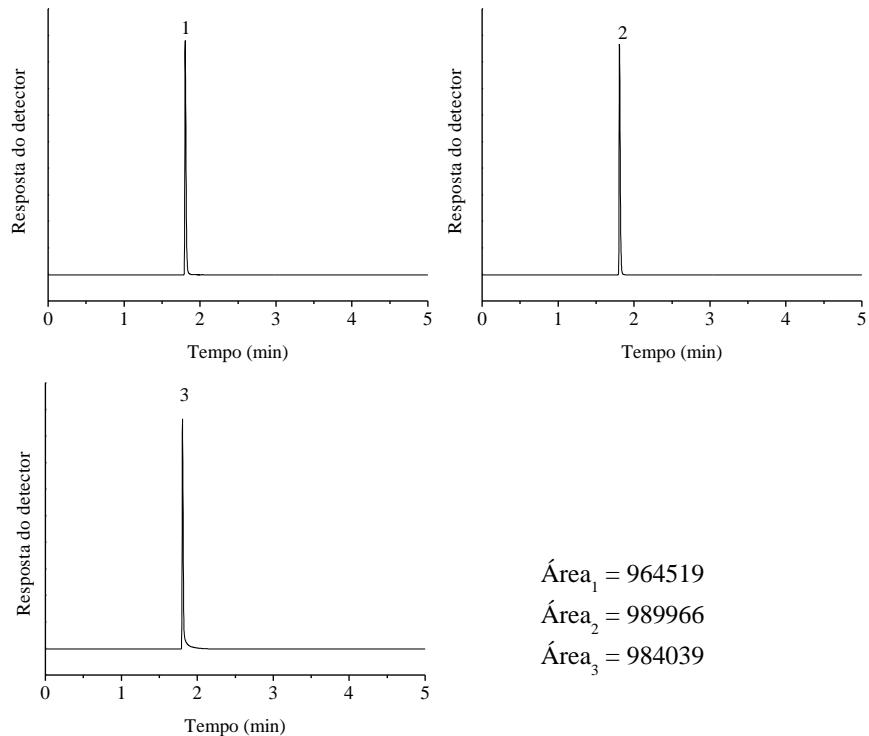


Figura C. 21 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=5°C

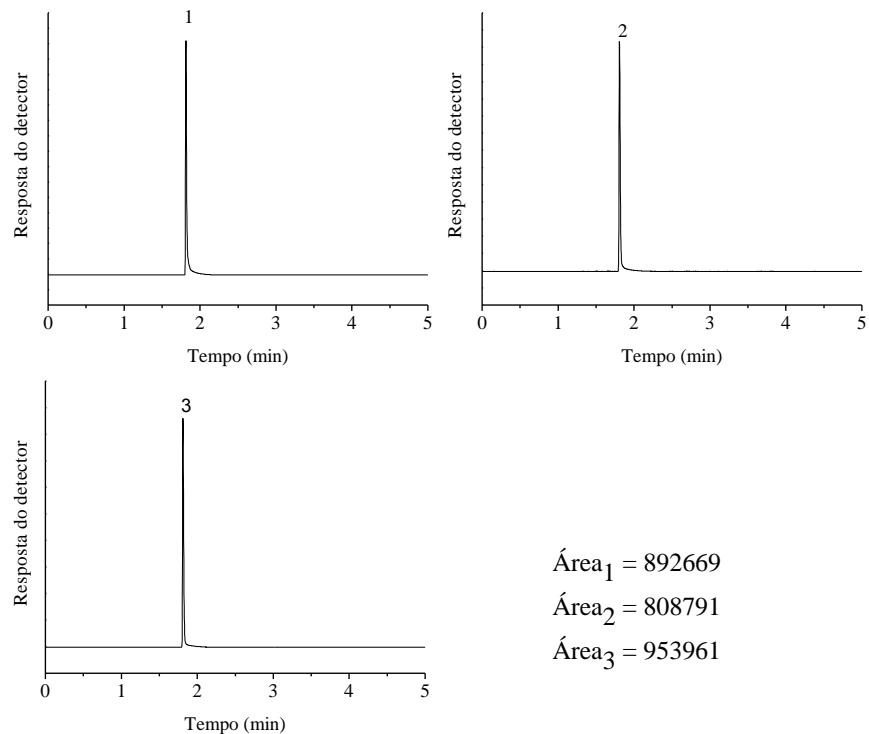


Figura C. 22 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=10°C

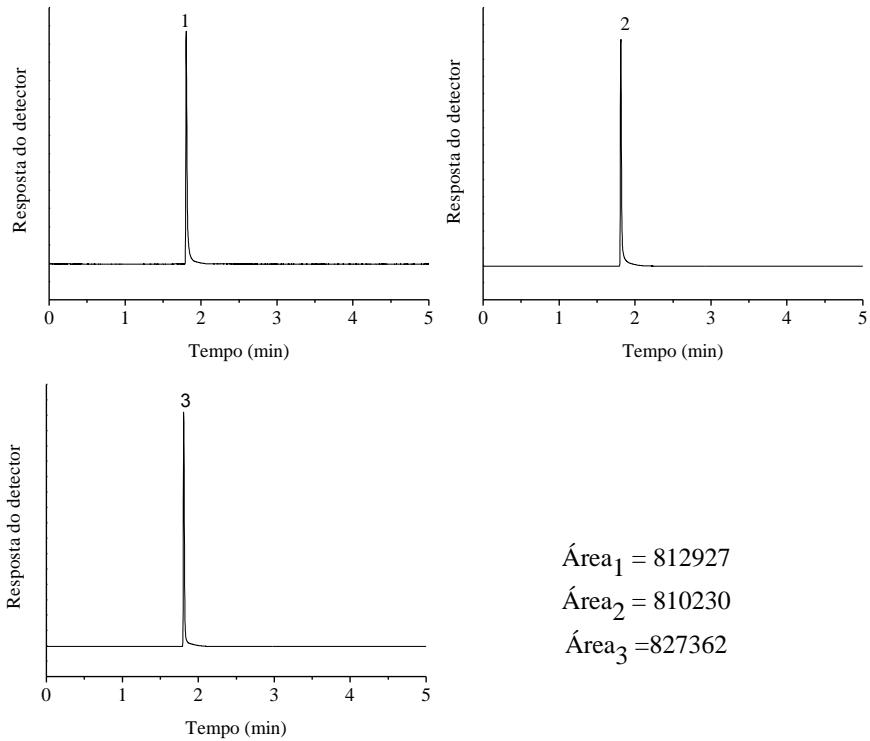


Figura C. 23 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=15°C

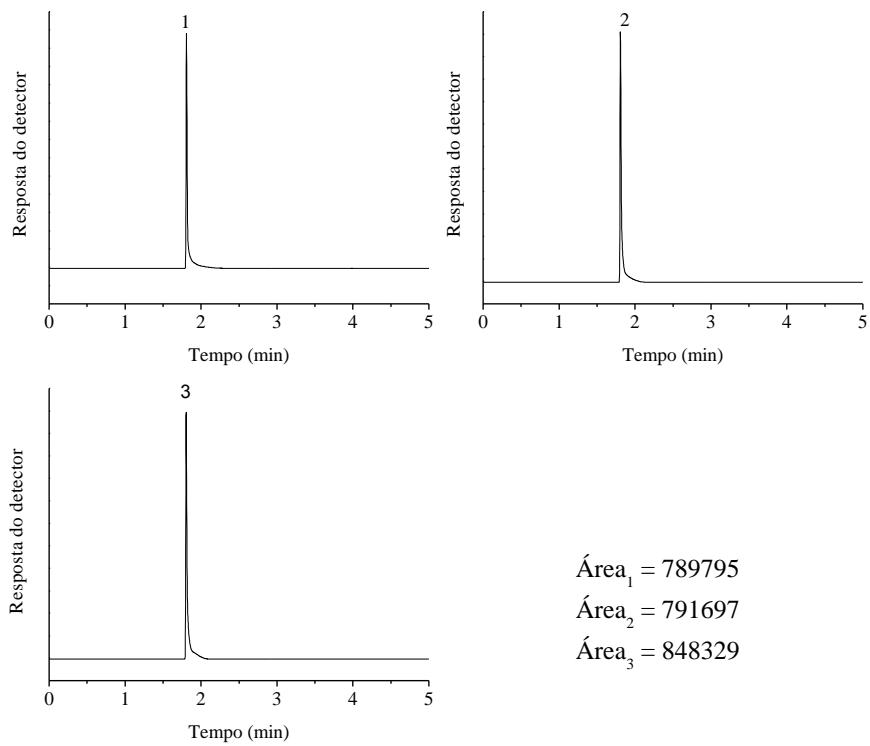


Figura C. 24 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=20°C

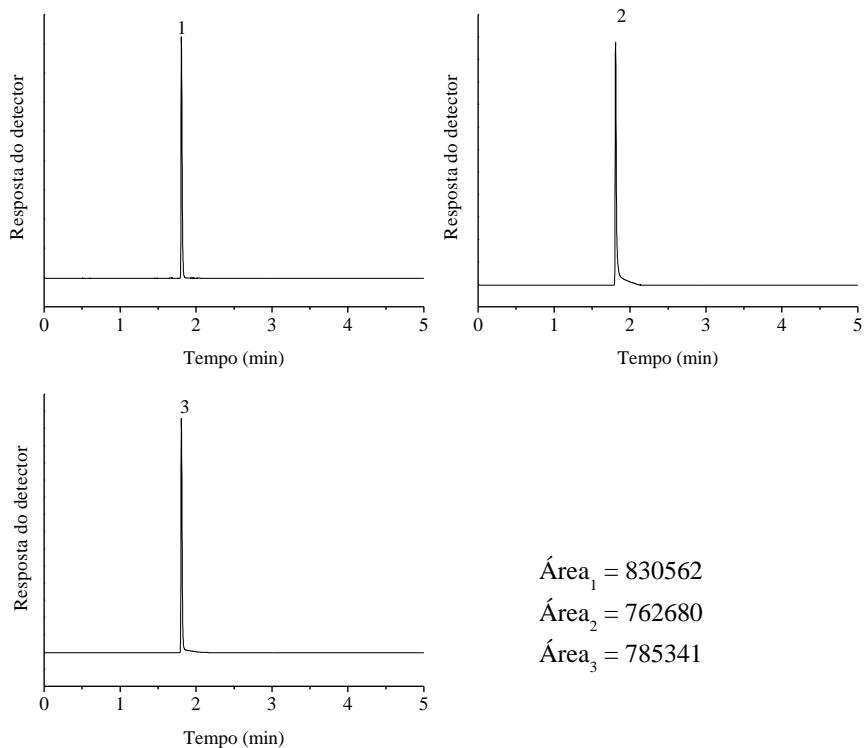


Figura C. 25 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 20 g L⁻¹ em T=25°C

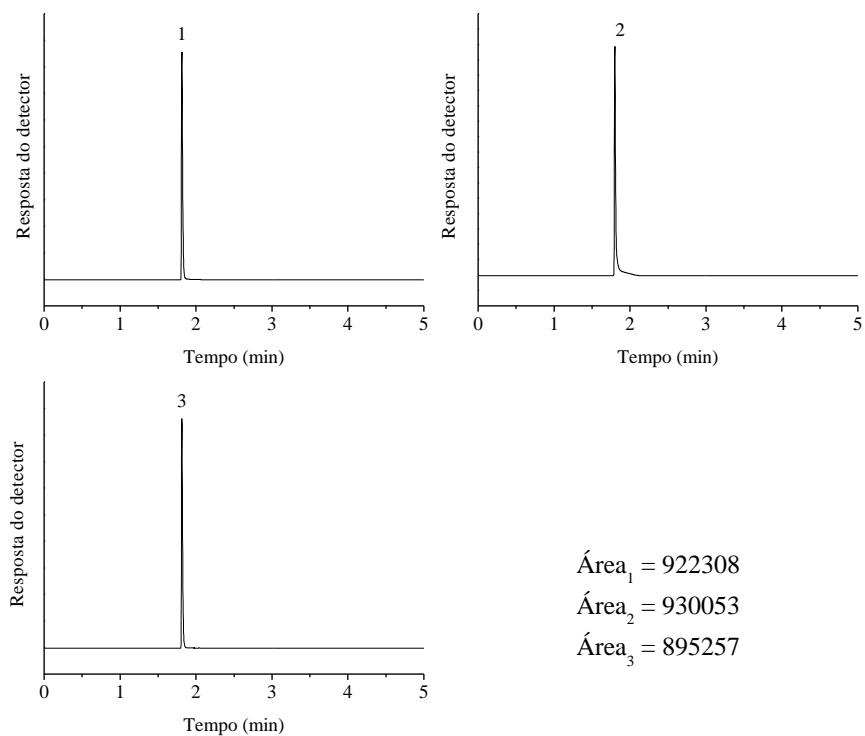


Figura C. 26 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=5°C

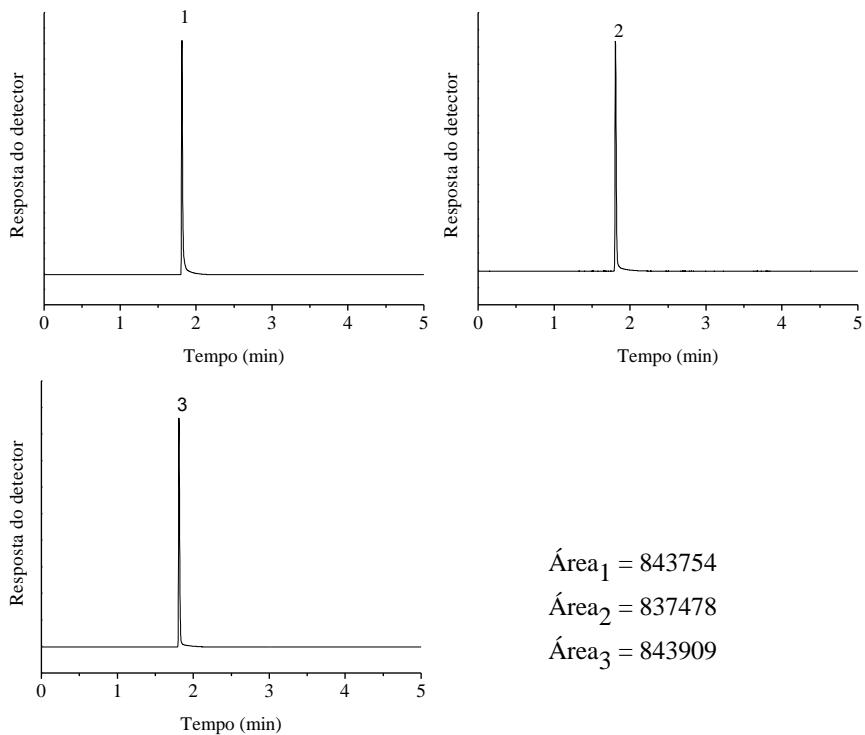


Figura C. 27 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=10°C

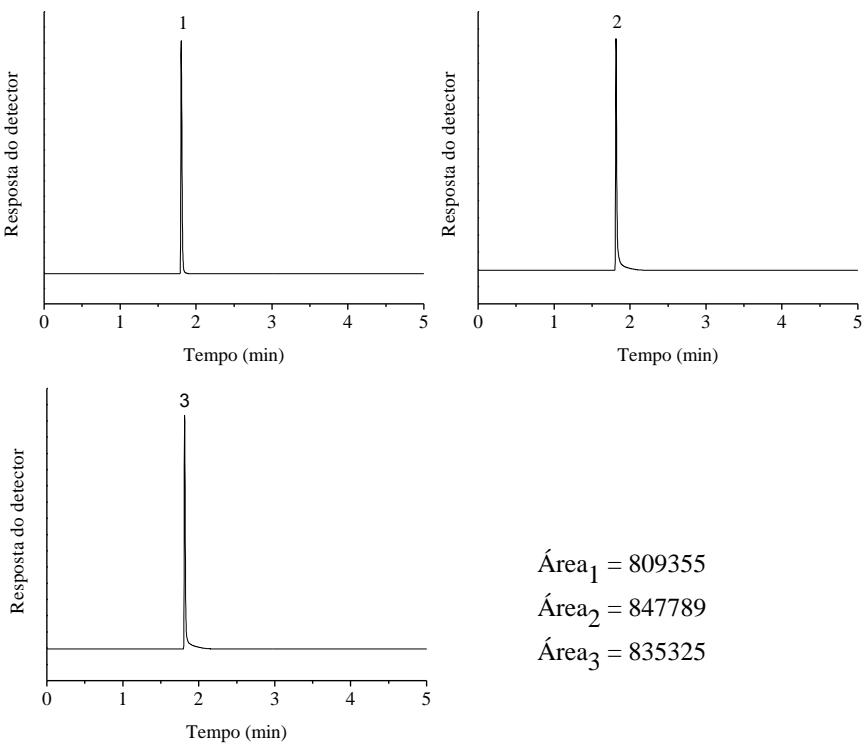


Figura C. 28 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=15°C

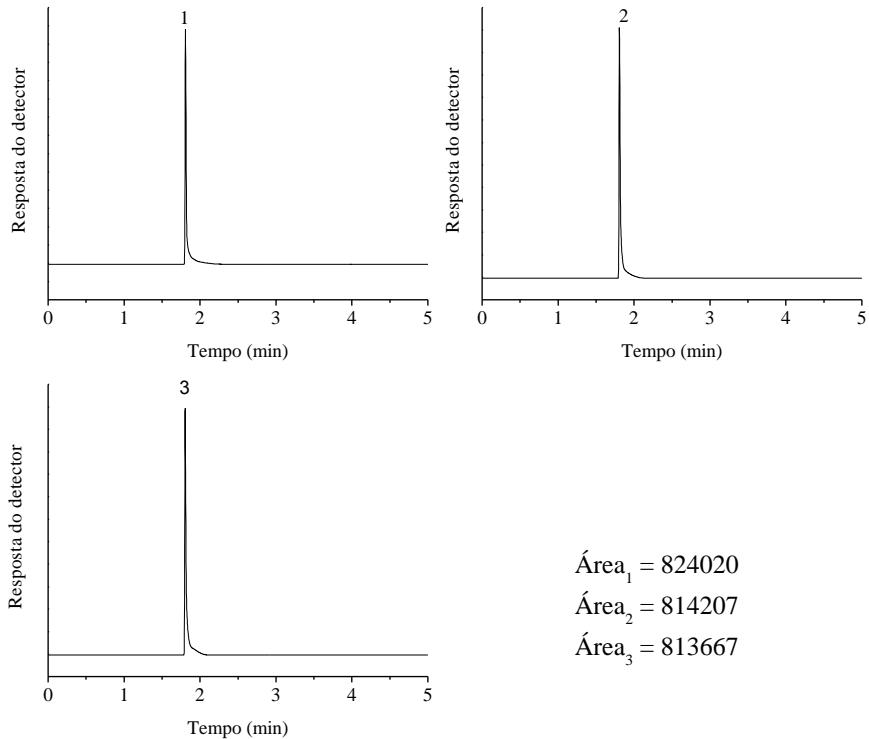


Figura C. 29 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=20°C

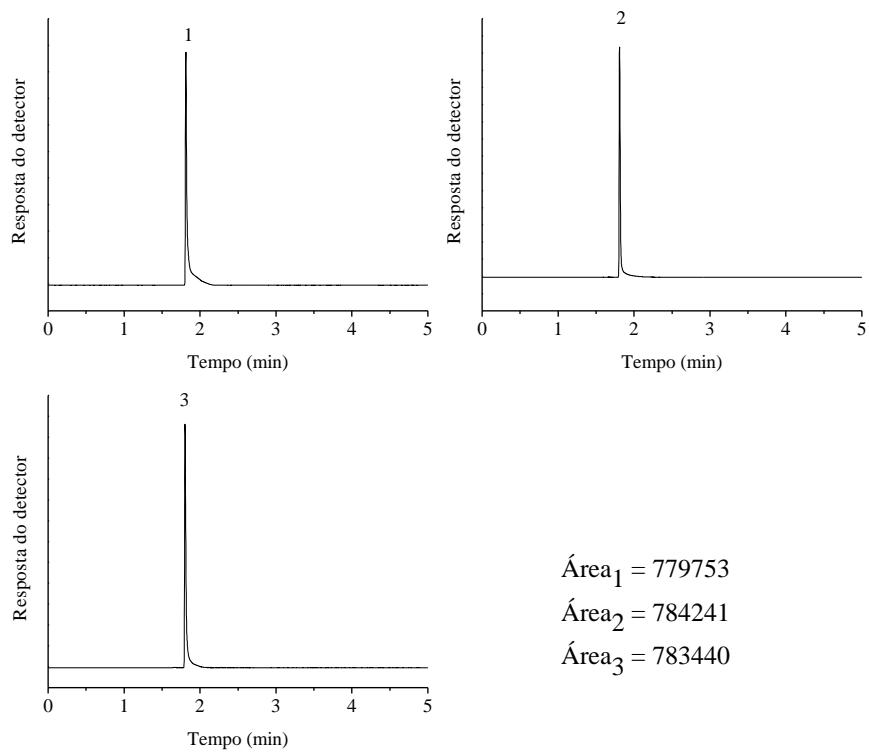


Figura C. 30 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 20 g L⁻¹ em T=25°C

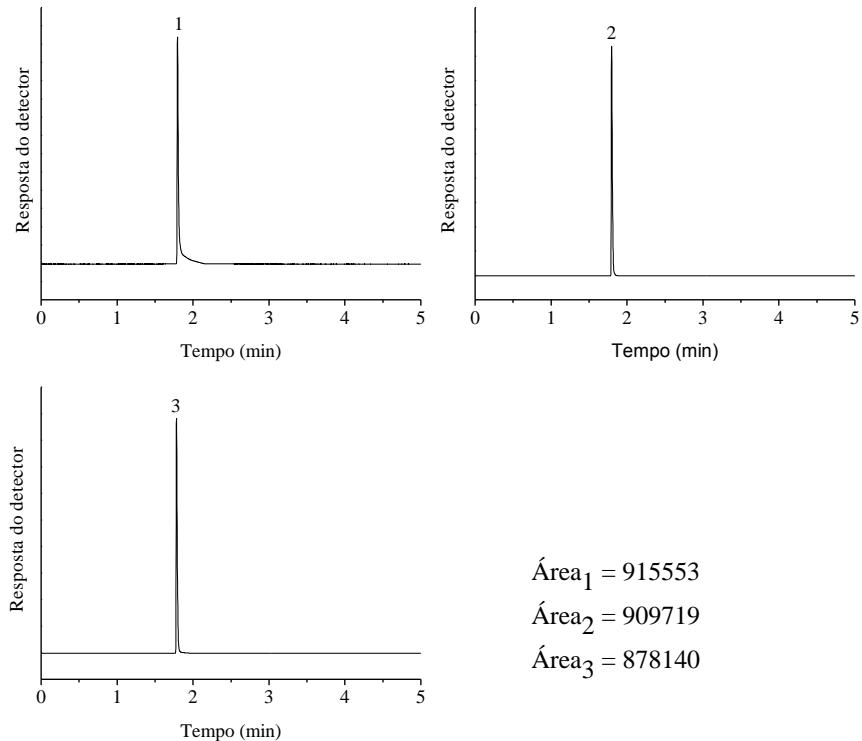


Figura C. 31 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=5°C

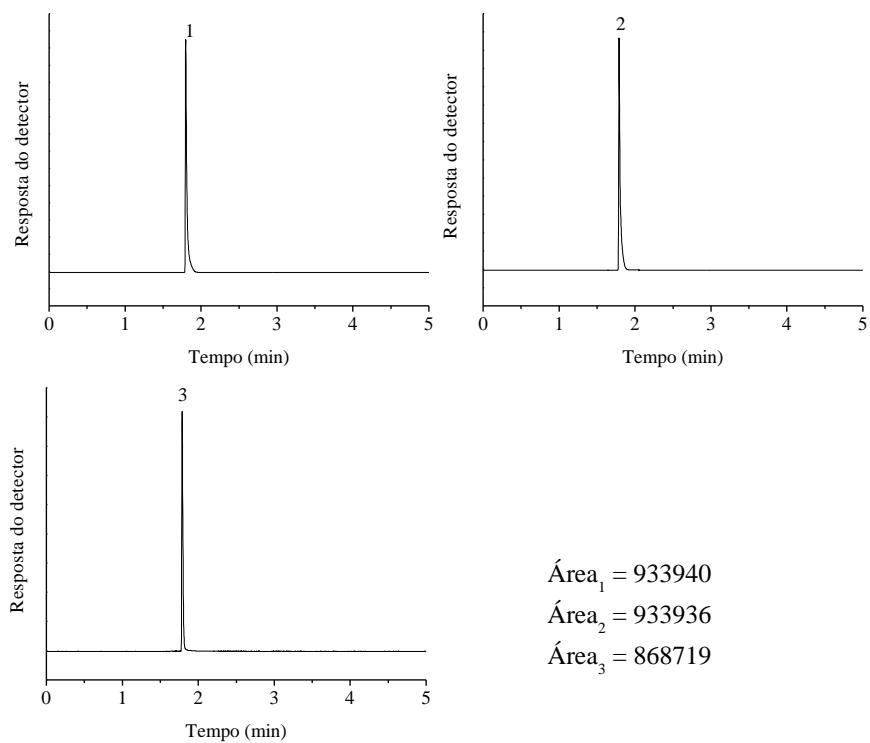


Figura C. 32 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=10°C

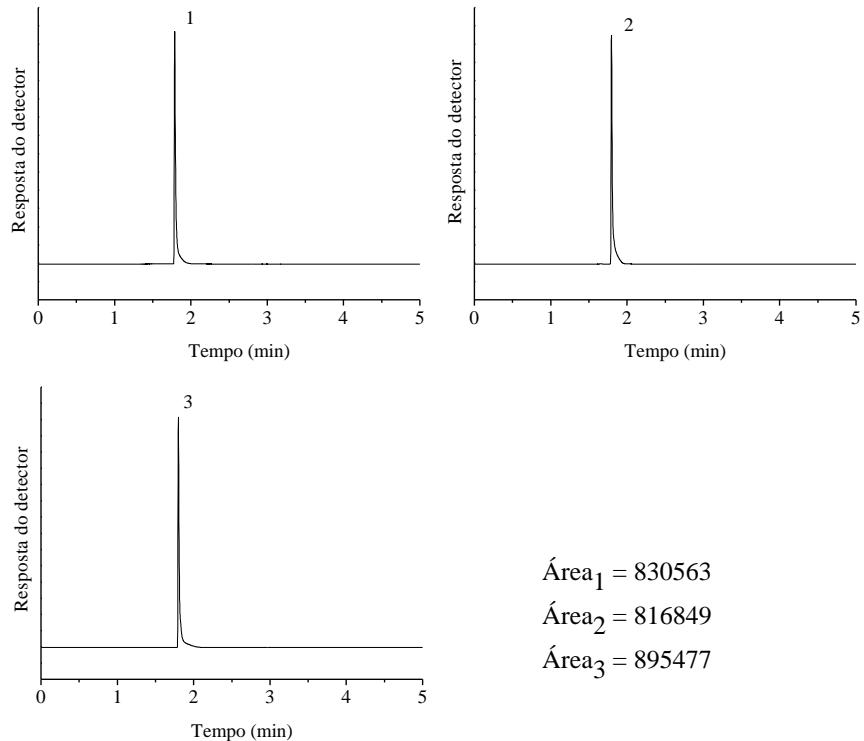


Figura C. 33 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=15°C

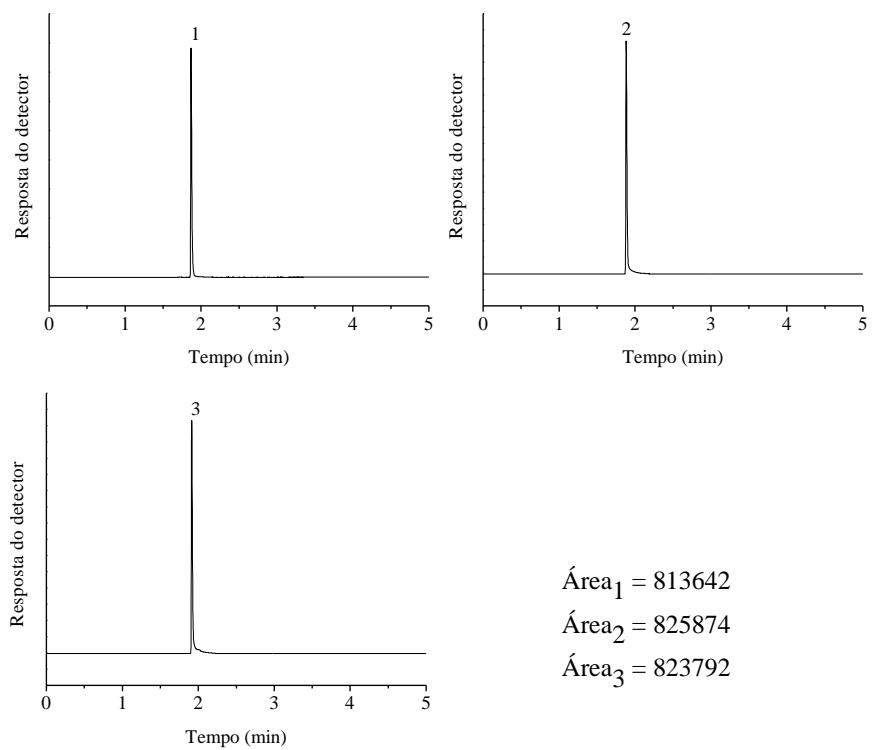


Figura C. 34 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=20°C

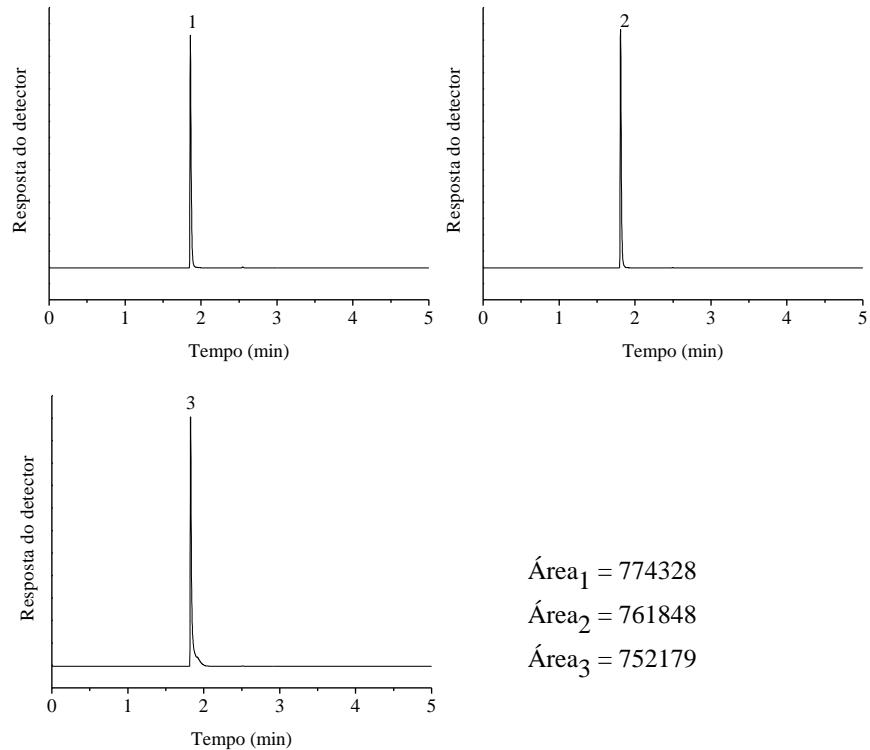


Figura C. 35 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Glicose 30 g L⁻¹ em T=25°C

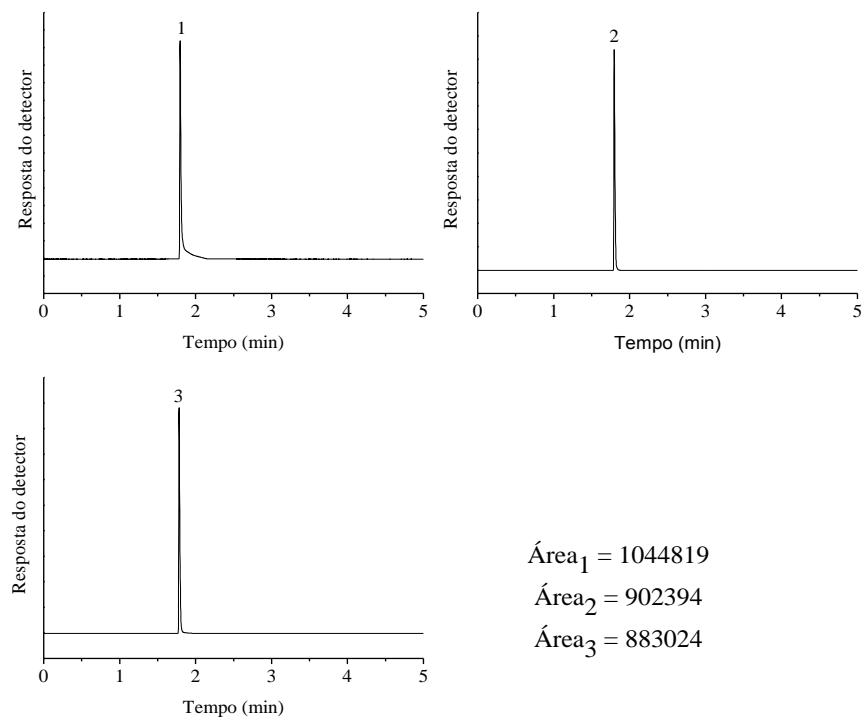


Figura C. 36 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=5°C

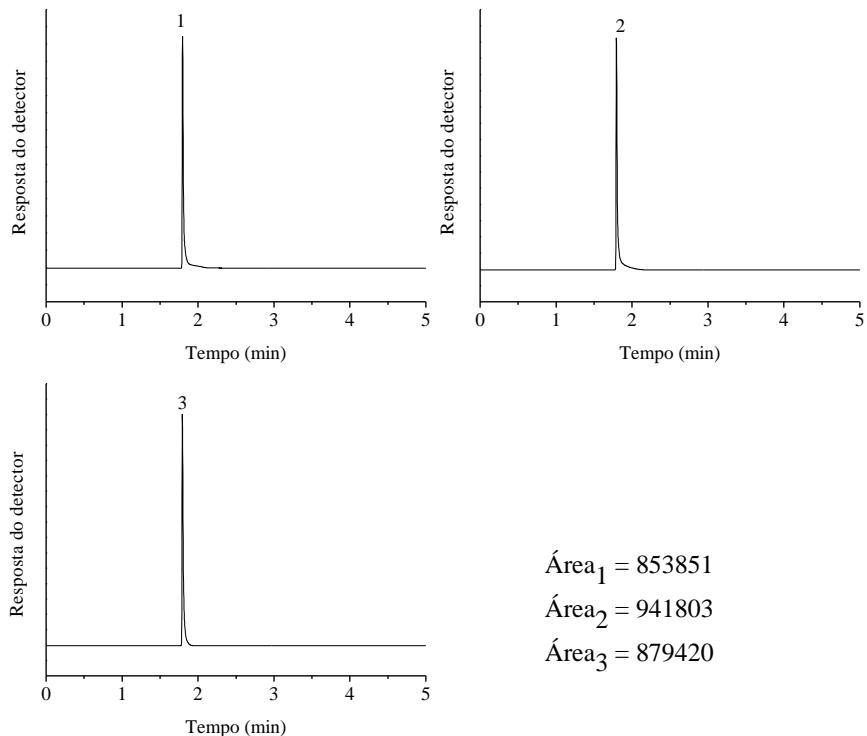


Figura C. 37 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=10°C

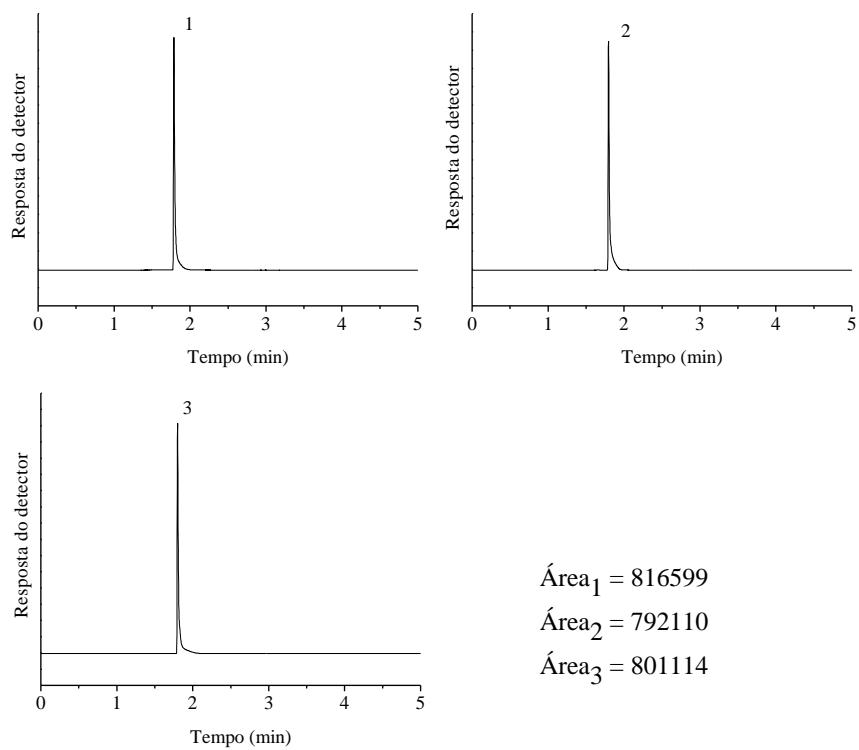


Figura C. 38 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=15°C

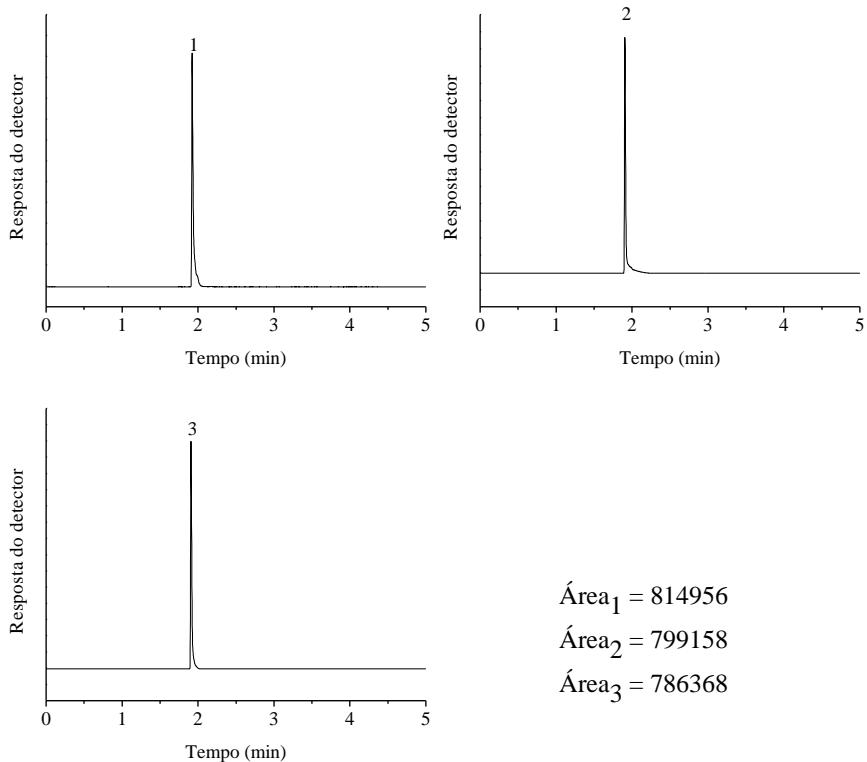


Figura C. 39 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=20°C

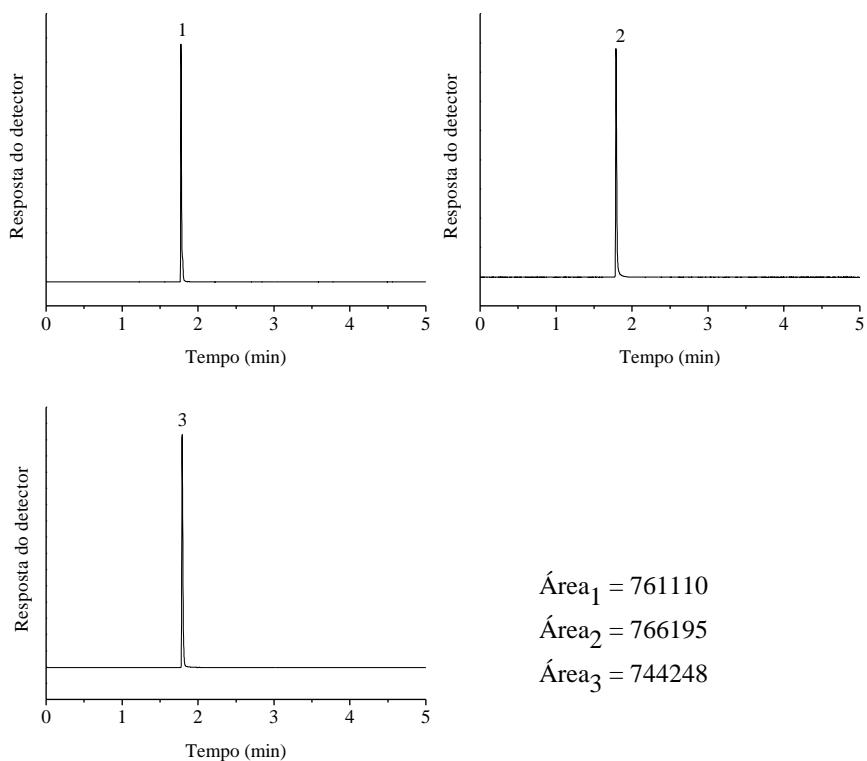


Figura C. 40 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Frutose 30 g L⁻¹ em T=25°C

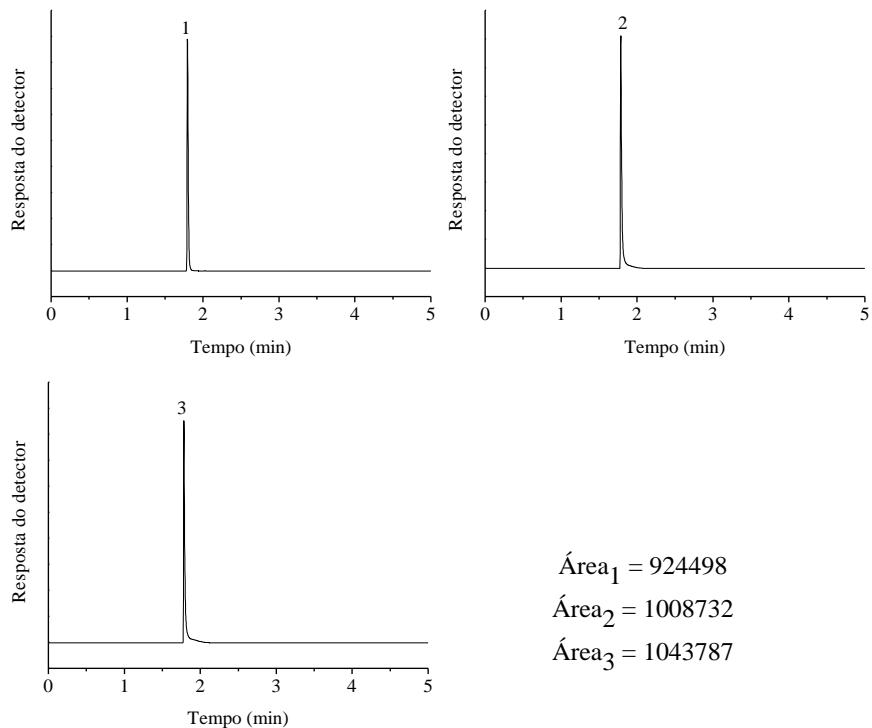


Figura C. 41 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=5°C

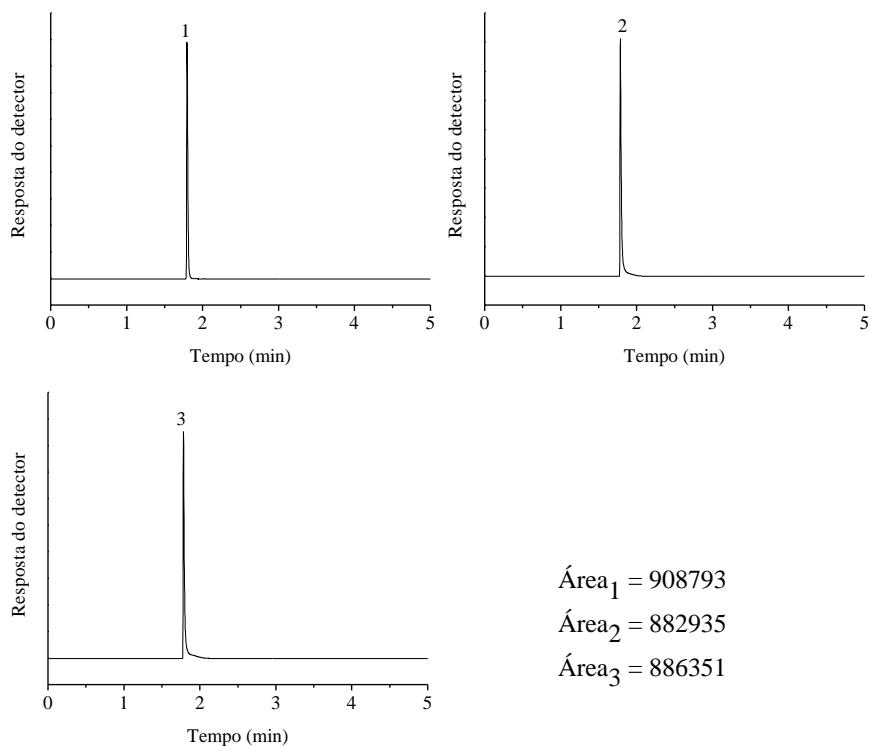


Figura C. 42 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=10°C

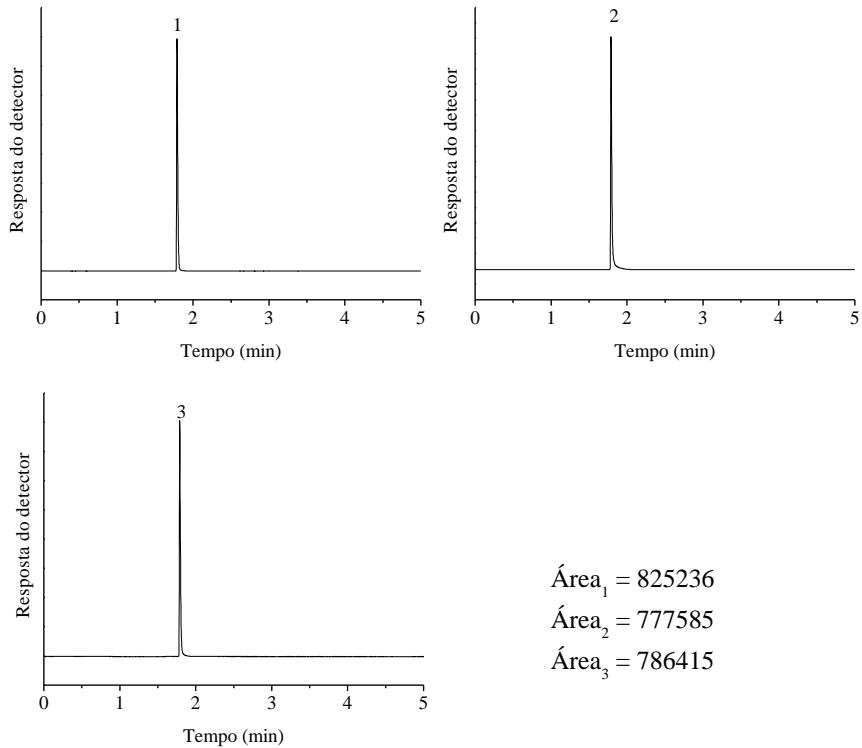


Figura C. 43 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=15°C

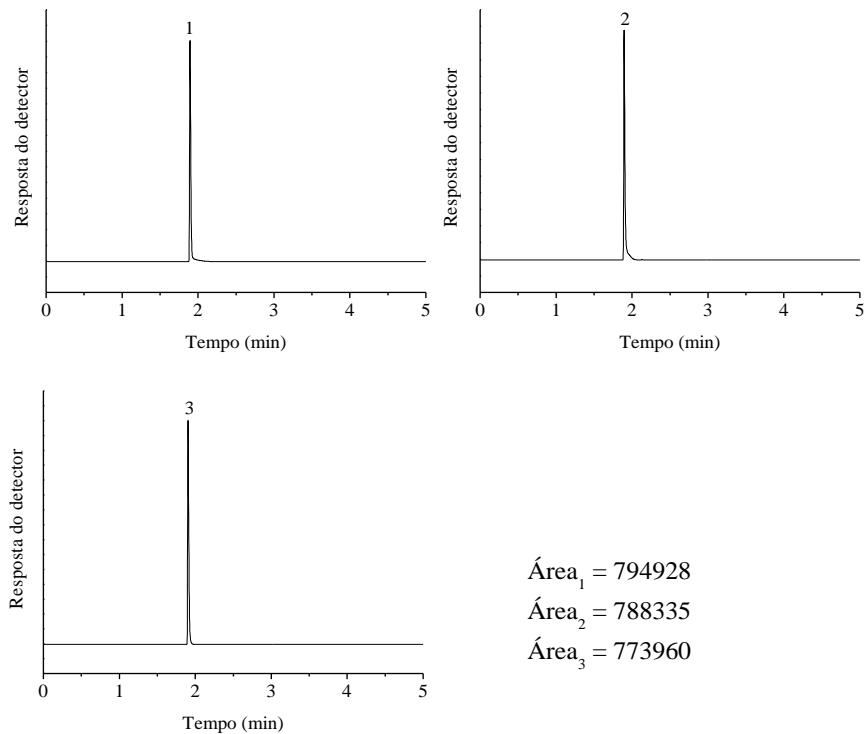


Figura C. 44 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=20°C

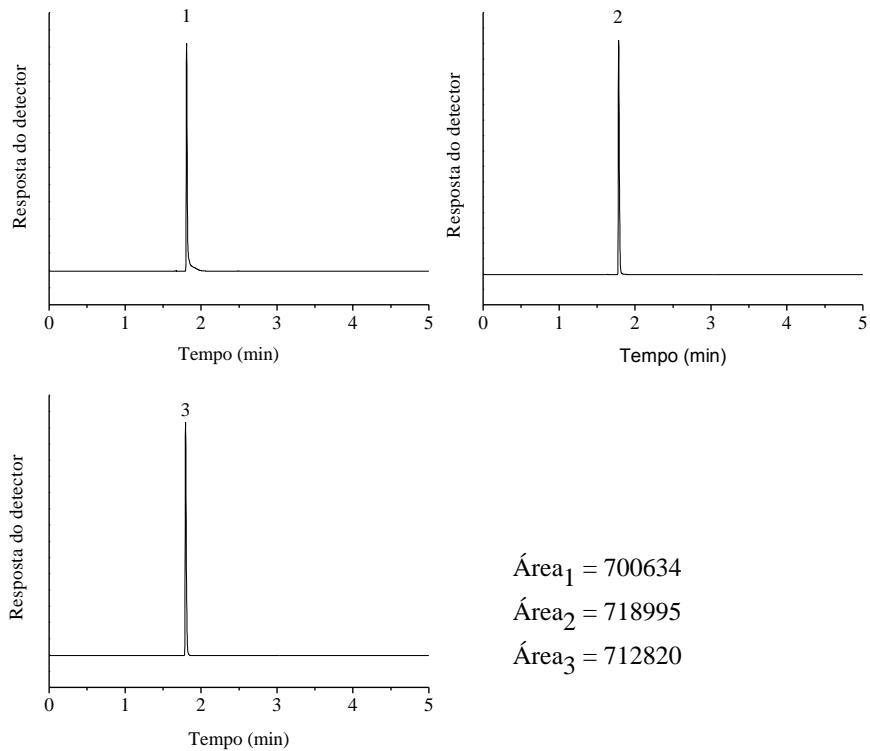


Figura C. 45 - Replicatas dos cromatogramas de solubilidade de acetato de etila em solução de Sacarose 30 g L⁻¹ em T=25°C

Apêndice D – Curvas de calibração

Apêndice D. 01. Curvas de calibração de acetato de butila e acetato de etila em água

Para construir a curva de calibração, para cada um dos ésteres em água pura, utilizou-se o método de adição padrão, ou seja, adicionou-se quantidades conhecidas do analito que está sendo analisado a quantidades conhecidas de água deionizada. Utilizou-se o cromatógrafo gasoso Modelo Focus GC SSI/FID – Termo Eletron S.p.A. com a coluna coluna carbowax a base de polietilenoglicol com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 micrômetros de espessura de filme. A temperatura da coluna era 513,2 K e as vazões volumétricas de gases foram: N₂ 30,0 L min⁻¹, ar sintético 280 L min⁻¹ e H₂ 30,0 L · min⁻¹.

Todas as amostras foram retiradas em triplicata e a média aritmética das amostragens foi utilizada para compor cada ponto da curva.

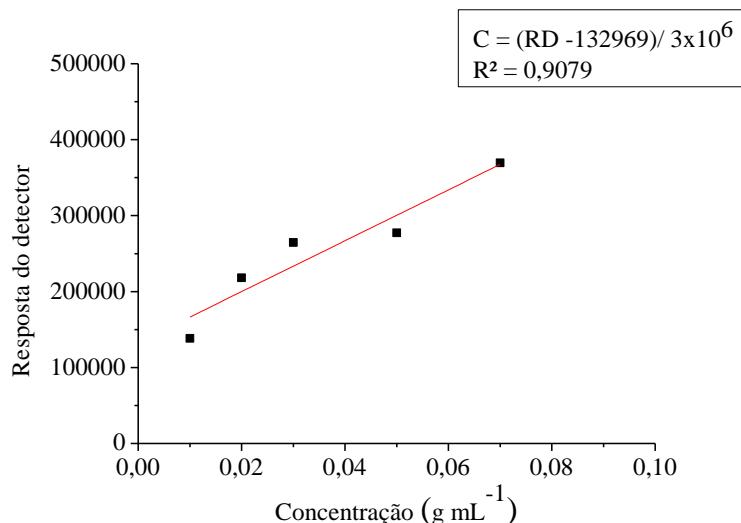


Figura D.1 - Curva de calibração de acetato de butila em água

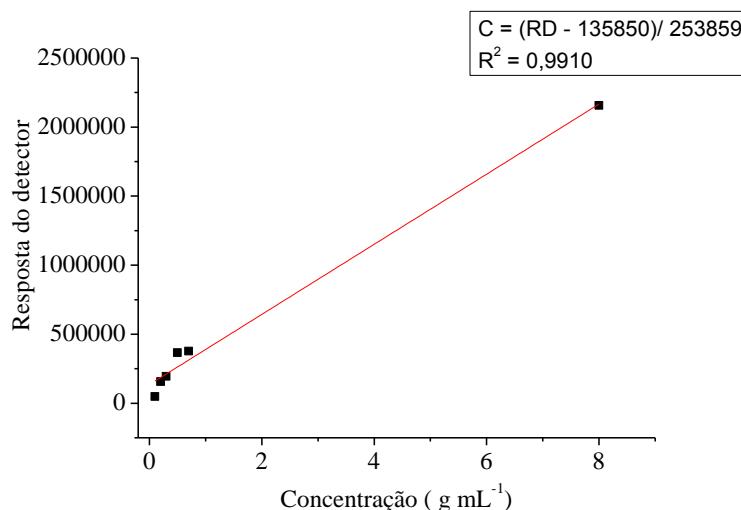


Figura D.2 - Curva de calibração de acetato de etila em água

Apêndice D. 03. Curvas de calibração de acetato de butila e acetato de etila em soluções de açúcar .

Para construir a curva de calibração, para cada um dos ésteres, utilizou-se o método de adição padrão, ou seja, adicionou-se quantidades conhecidas do analito que está sendo analisado a quantidades conhecidas da amostra.

Utilizou-se o cromatógrafo gasoso com a coluna OV-5 capilar de sílica fundida (30 m x 0,25 mm x 0,25 um, 5% de fenil-metilpolisiloxano). A temperatura da coluna era 513,2 K e as vazões volumétricas de gases foram: N₂ 30,0 L min⁻¹, ar sintético 280 L min⁻¹ e H₂ 30,0 L · min⁻¹. Todas as amostras foram retiradas em triplicata e a média aritmética das amostragens foi utilizada para compor cada ponto da curva. Este mesmo procedimento foi adotado para construir as curvas de calibração para a determinação da solubilidade dos ésteres em soluções contendo açúcares .

As Figuras D.04 - D.11 ilustram as curvas de calibração de acetato de butila em soluções de açúcares e as Figuras D.12 a D.20 as curvas de acetato de etila.

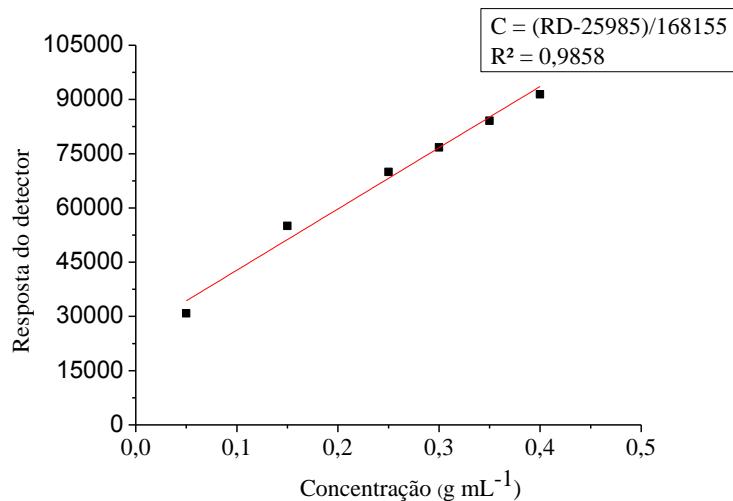


Figura D.3 Curva de calibração de acetato de butila em solução de glicose 10g L⁻¹

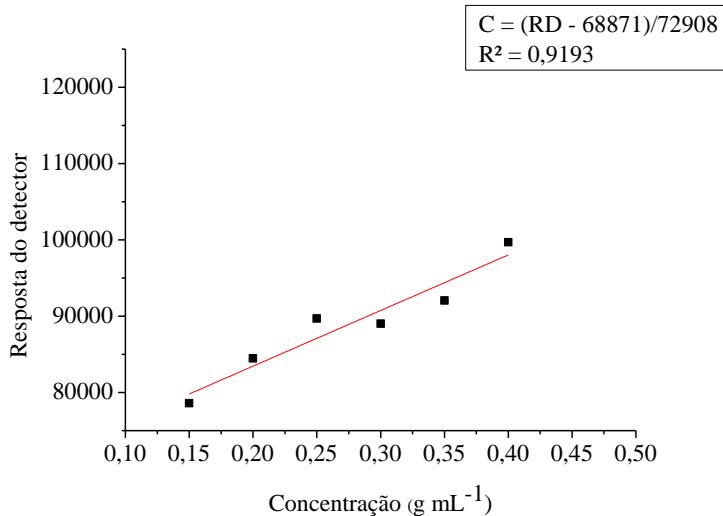


Figura D.4 - Curva de calibração de acetato de butila em solução de frutose 10g L⁻¹

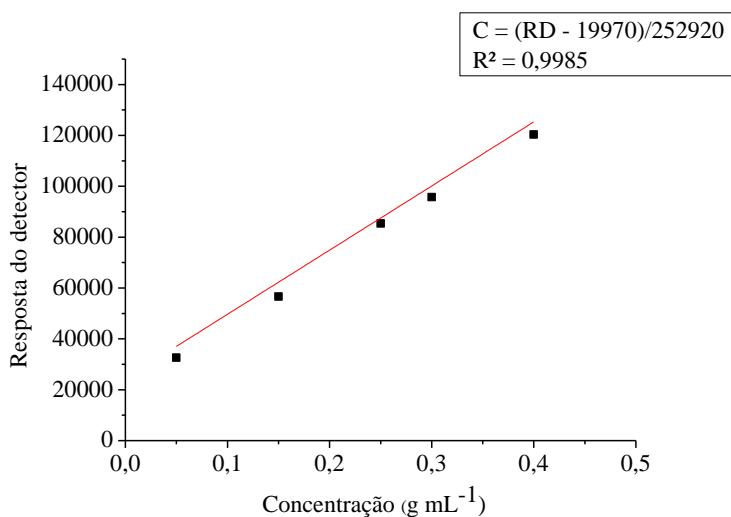


Figura D.5 - Curva de calibração de acetato de butila em solução de sacarose 10g L⁻¹

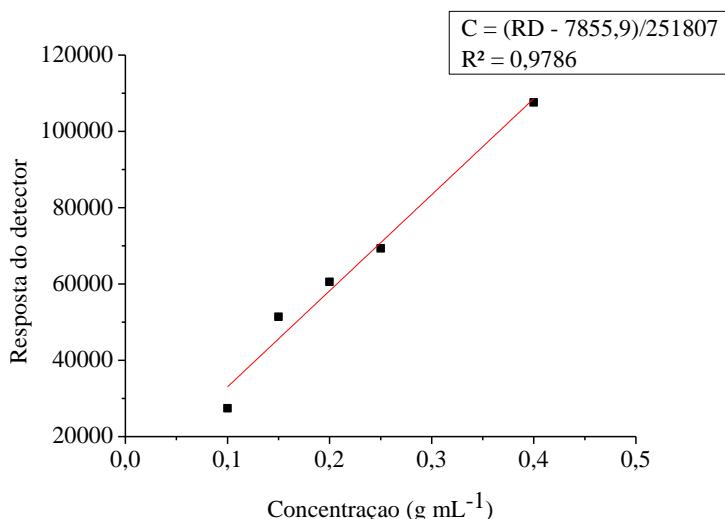


Figura D.6 - Curva de calibração de acetato de butila em solução de glicose 20g L⁻¹

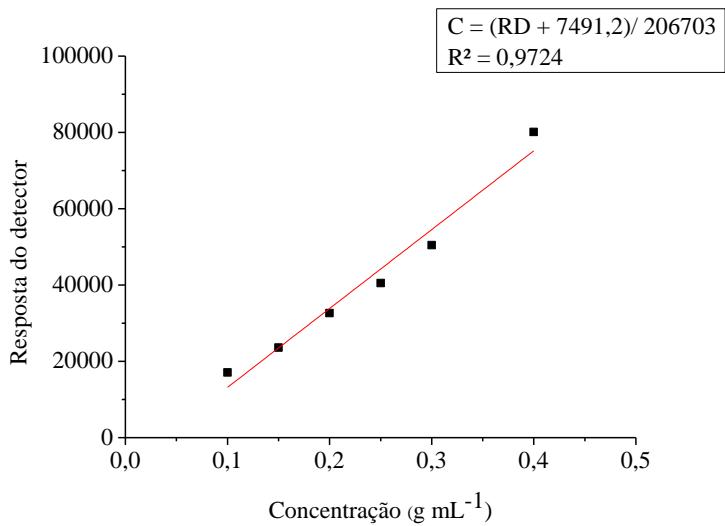


Figura D.7 - Curva de calibração de acetato de butila em solução de frutose 20g L⁻¹

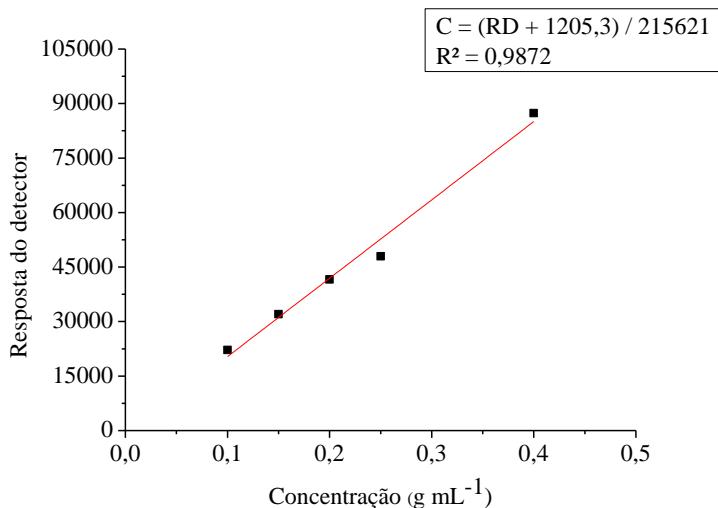


Figura D.8 - Curva de calibração de Acetato de Butila em solução de sacarose 20g L⁻¹

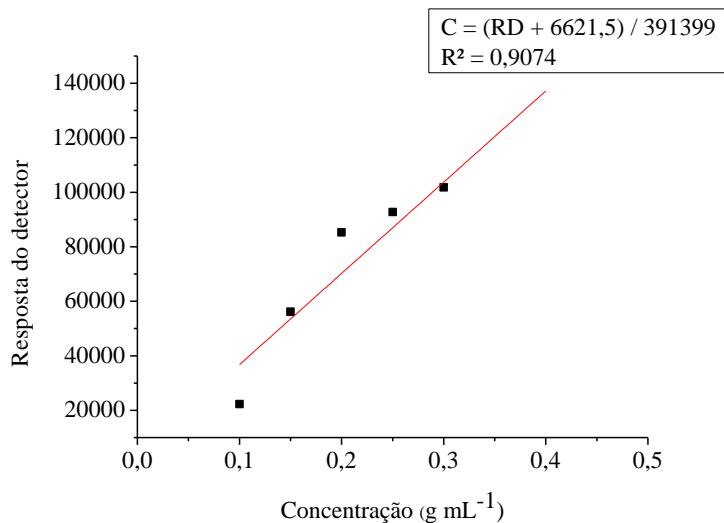


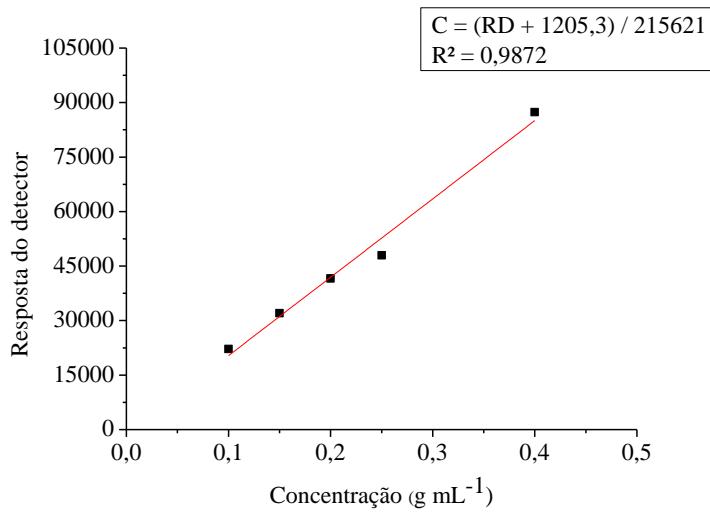
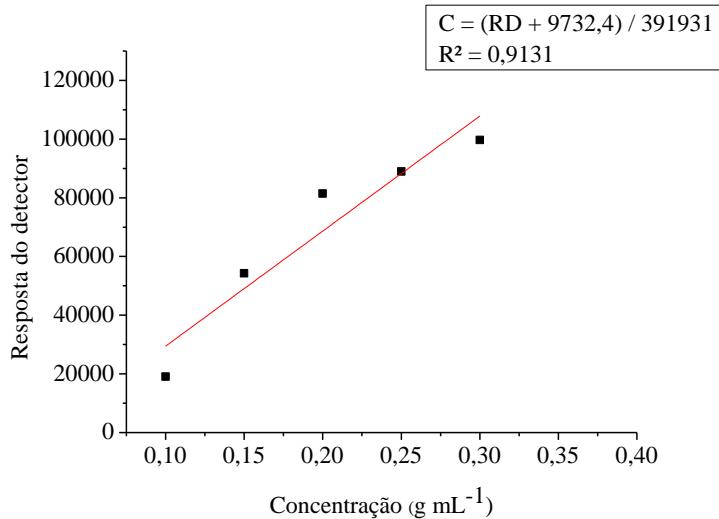
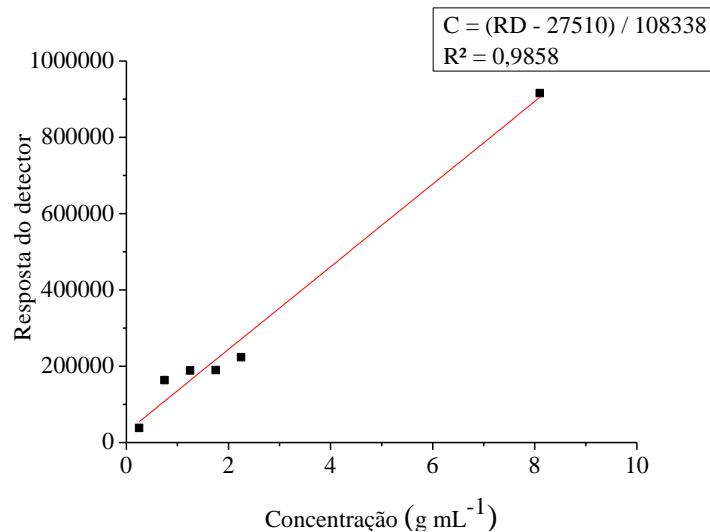
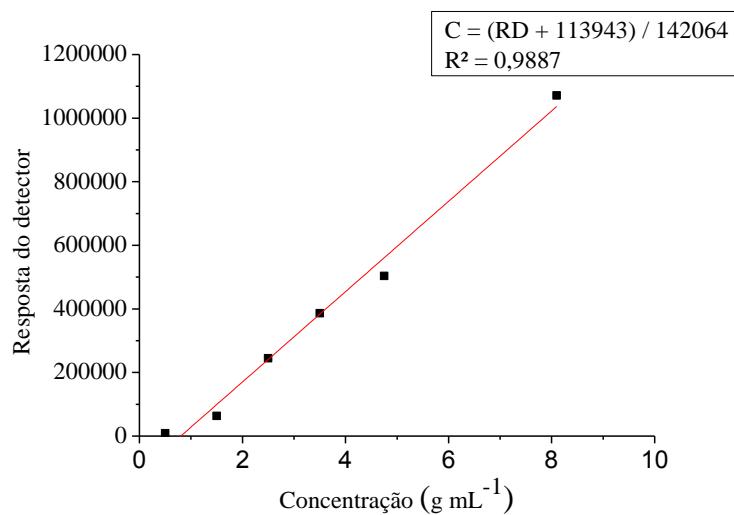
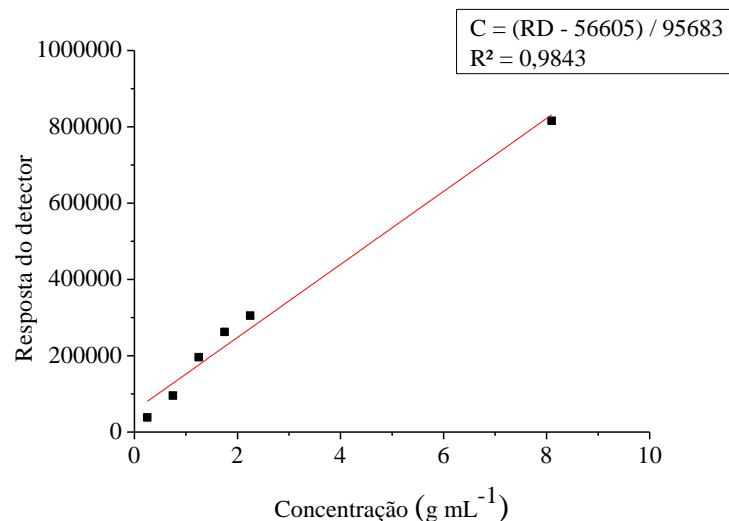
Figura D.9 - Curva de calibração de acetato de butila em solução de glicose 30g L⁻¹**Figura D.10** - Curva de calibração de acetato de butila em solução de frutose 30g L⁻¹**Figura D.11** - Curva de calibração de acetato de butila em solução de sacarose 30g L⁻¹

Figura D.12 - Curva de calibração de acetato de etila em solução de glicose 10g L⁻¹**Figura D.13** - Curva de calibração de acetato de etila em solução de frutose 10g L⁻¹**Figura D. 14** - Curva de calibração de acetato de etila em solução de sacarose 10g L⁻¹

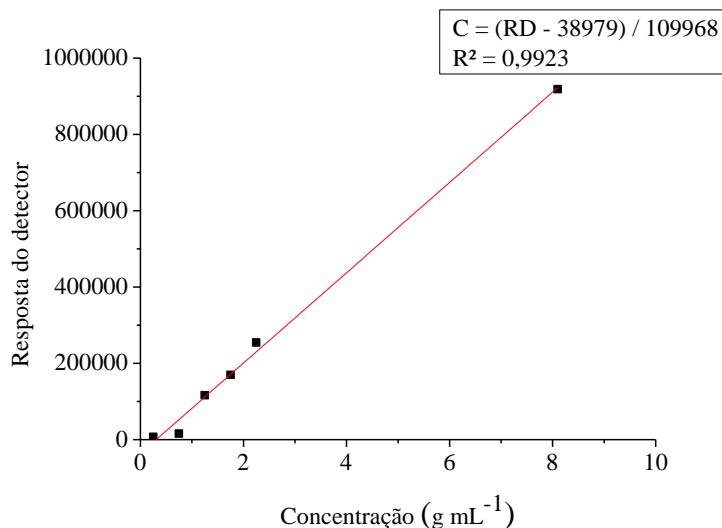


Figura D.15 - Curva de calibração de acetato de etila em solução de glicose 20g L⁻¹

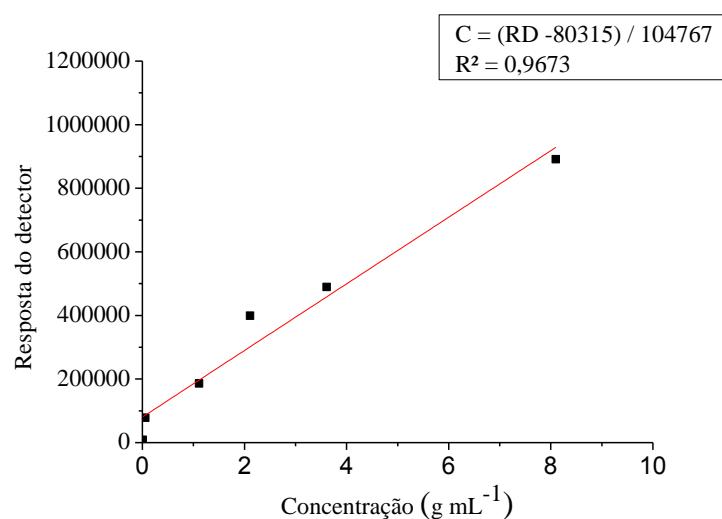


Figura D.16 - Curva de calibração de acetato de etila em solução de frutose 20g L⁻¹

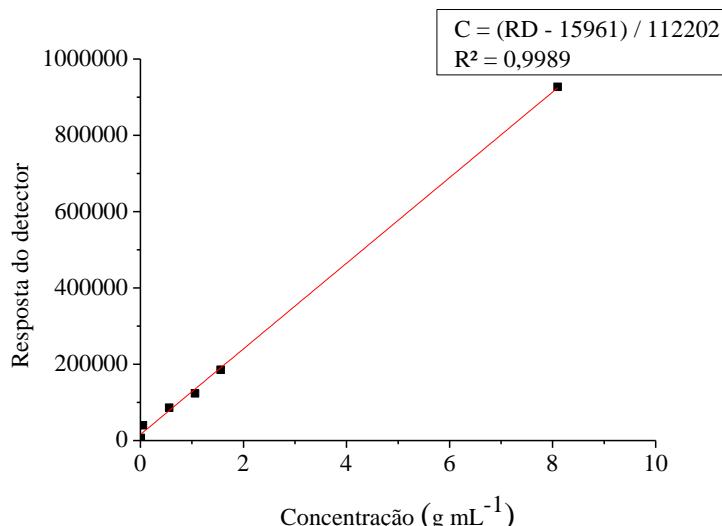
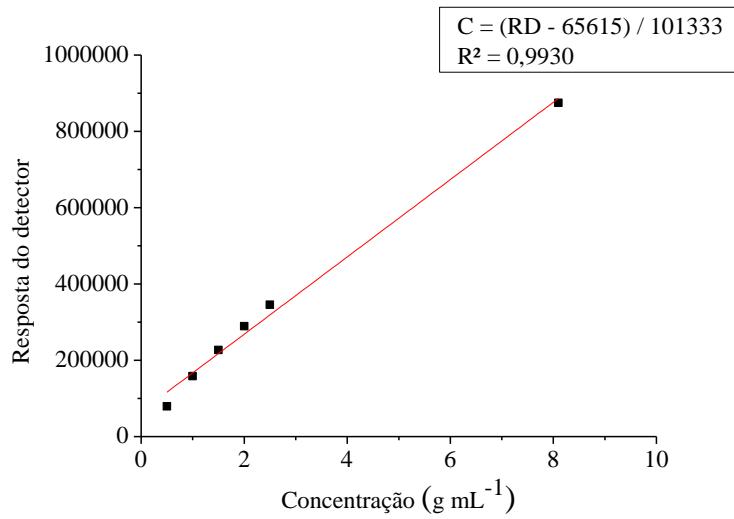
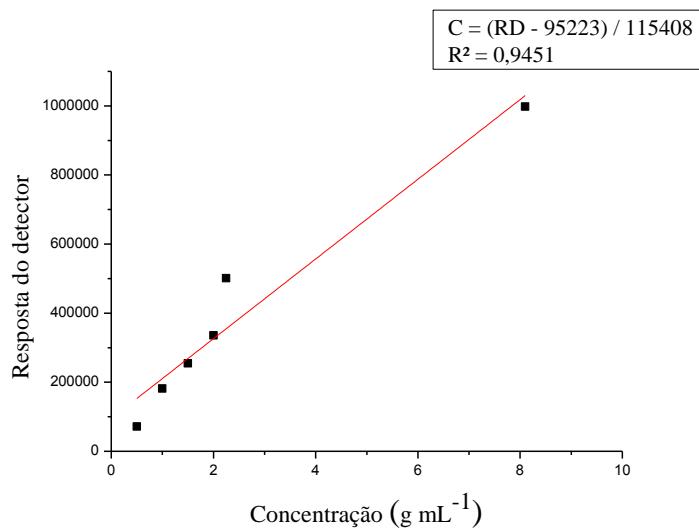


Figura D.17 - Curva de calibração de acetato de etila em solução de sacarose 20g L⁻¹**Figura D.18** - Curva de calibração de acetato de etila em solução de glicose 30g L⁻¹**Figura D.19** - Curva de calibração de acetato de etila em solução de frutose 30g L⁻¹

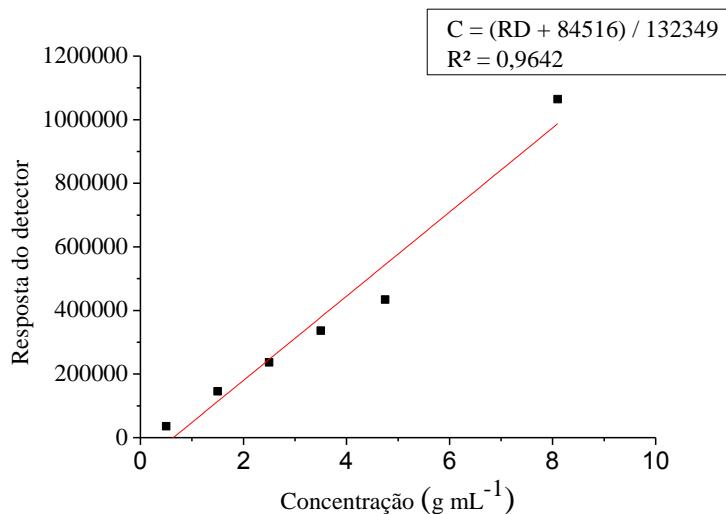
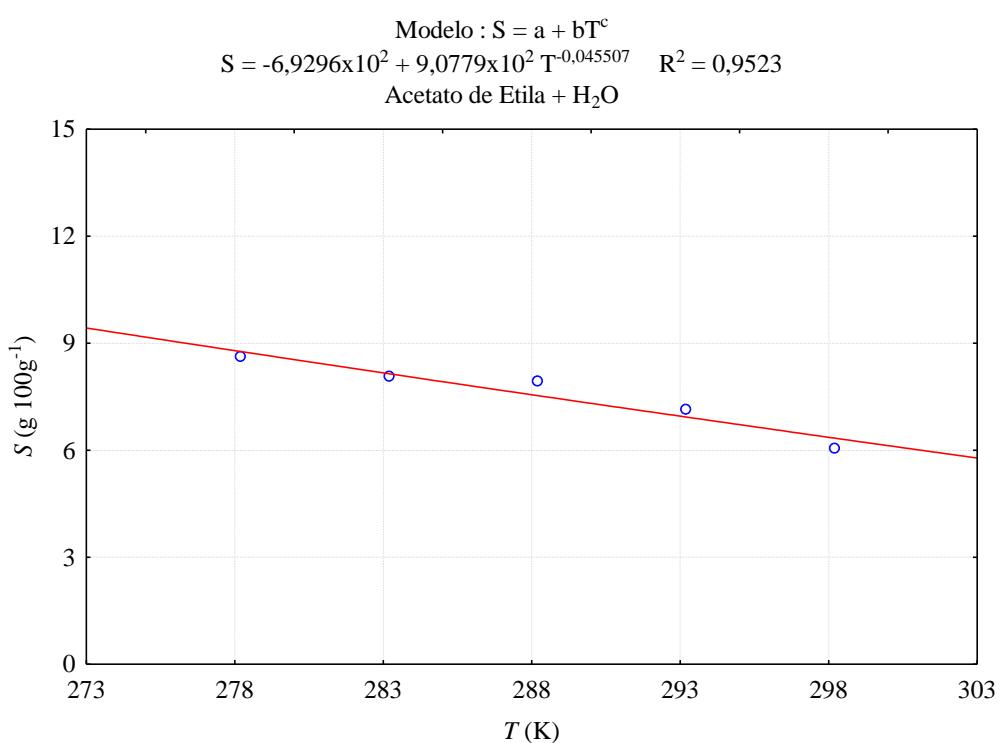
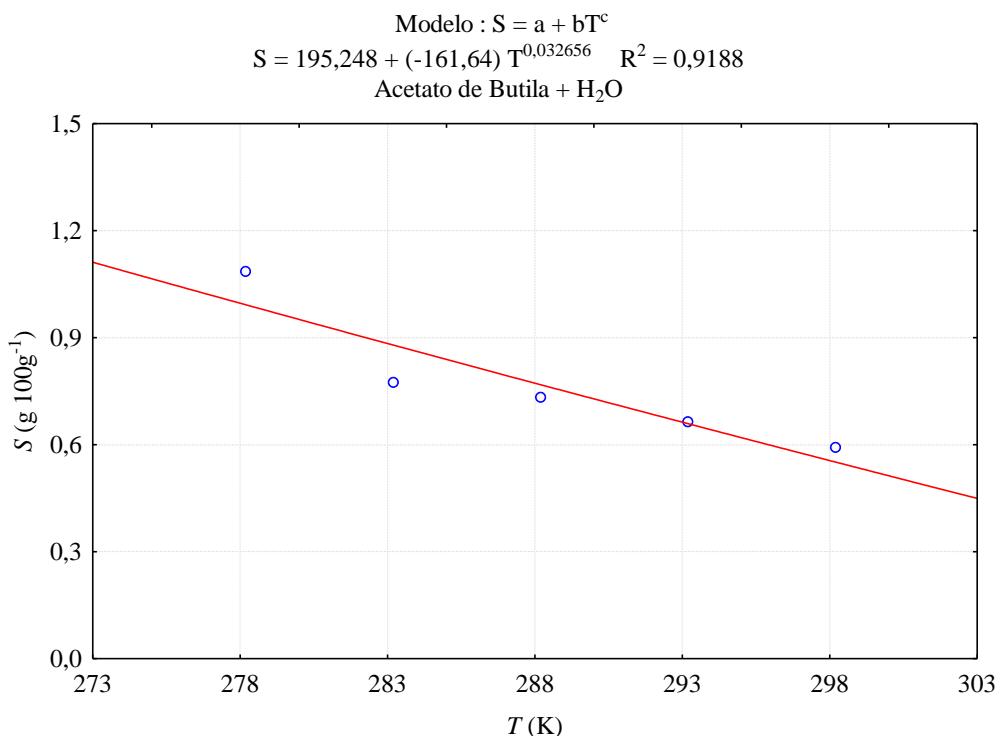


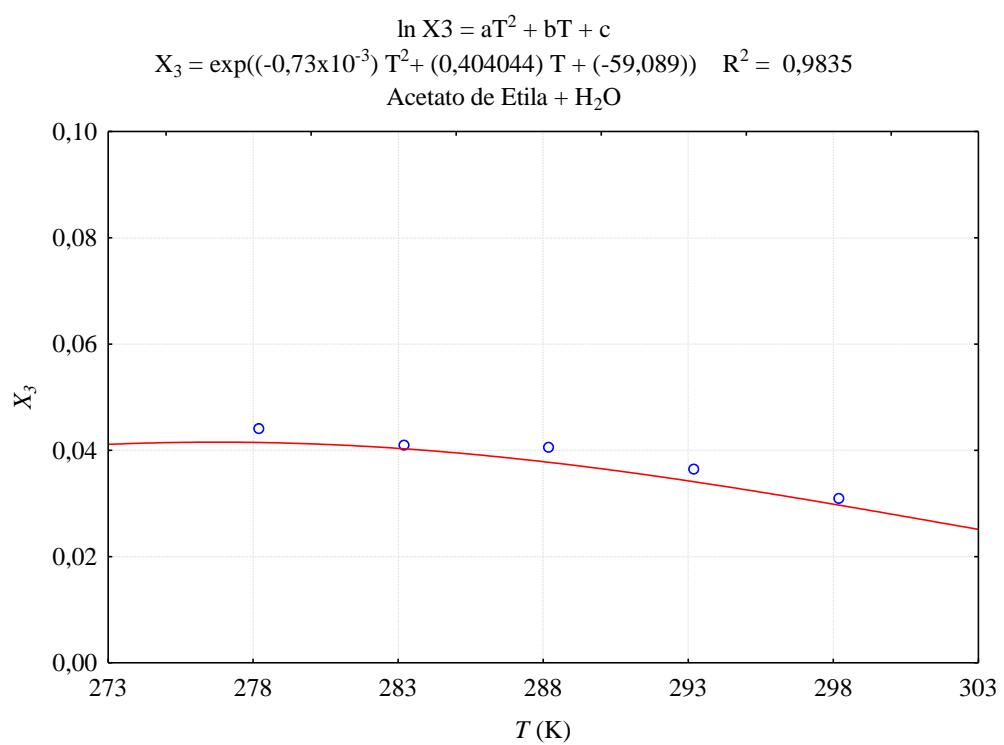
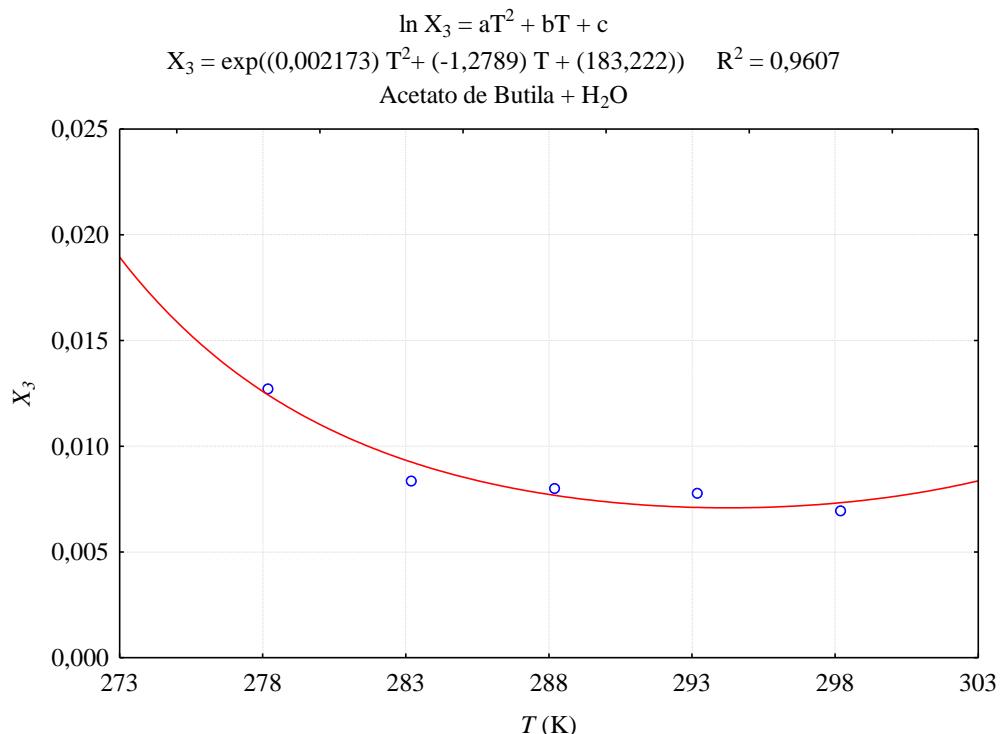
Figura D.20 - Curva de calibração de acetato de etila em solução de sacarose 30g L⁻¹

Apêndice E – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade de acetato de butila e acetato de etila em água pura

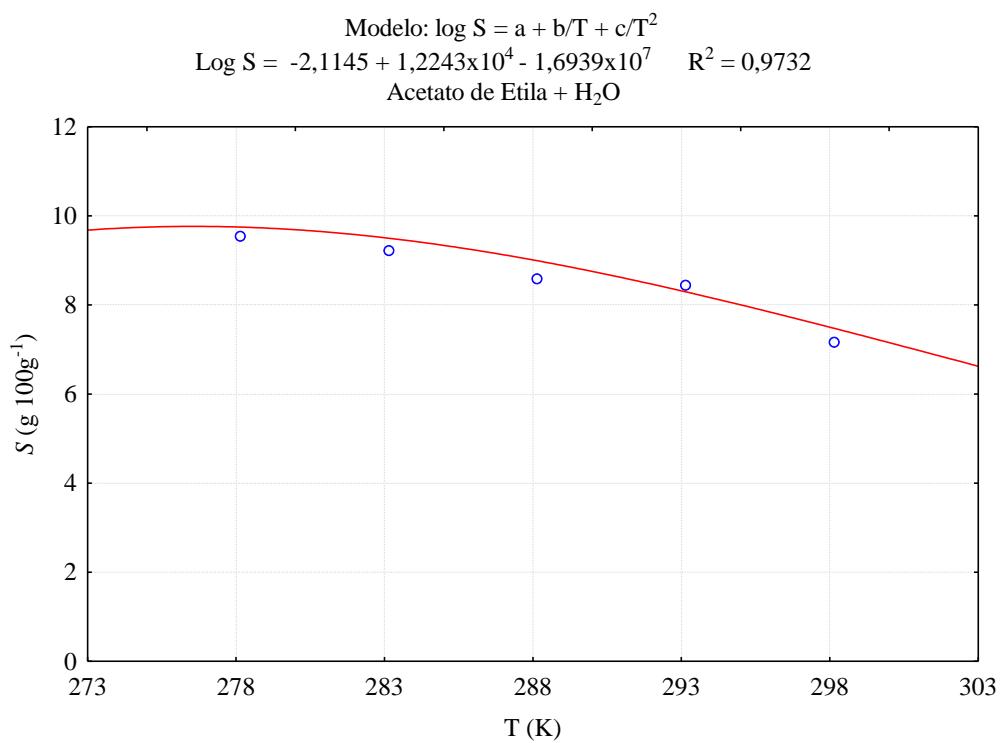
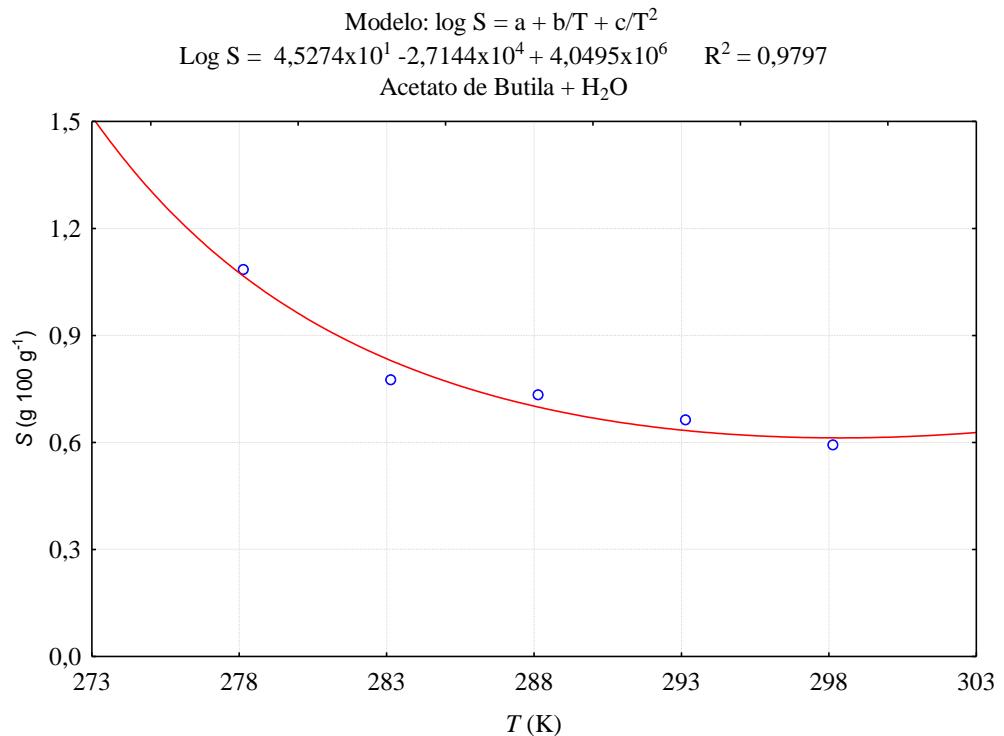
Apêndice E.01 - Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila e acetato de etila em água ajustados ajustados pela Equação 3.1



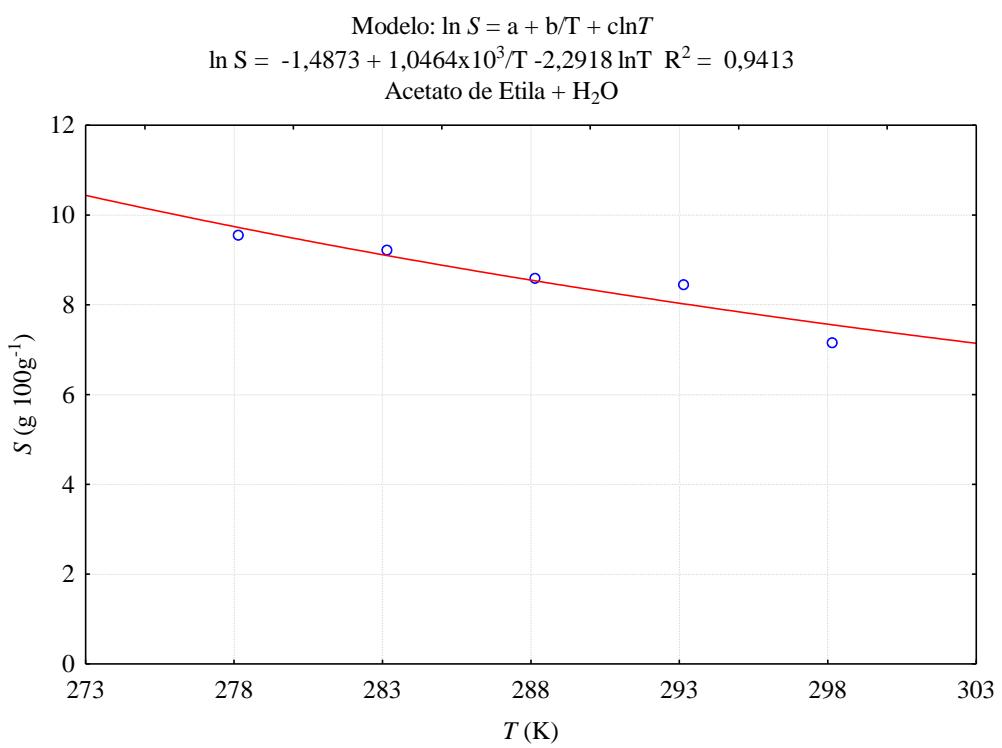
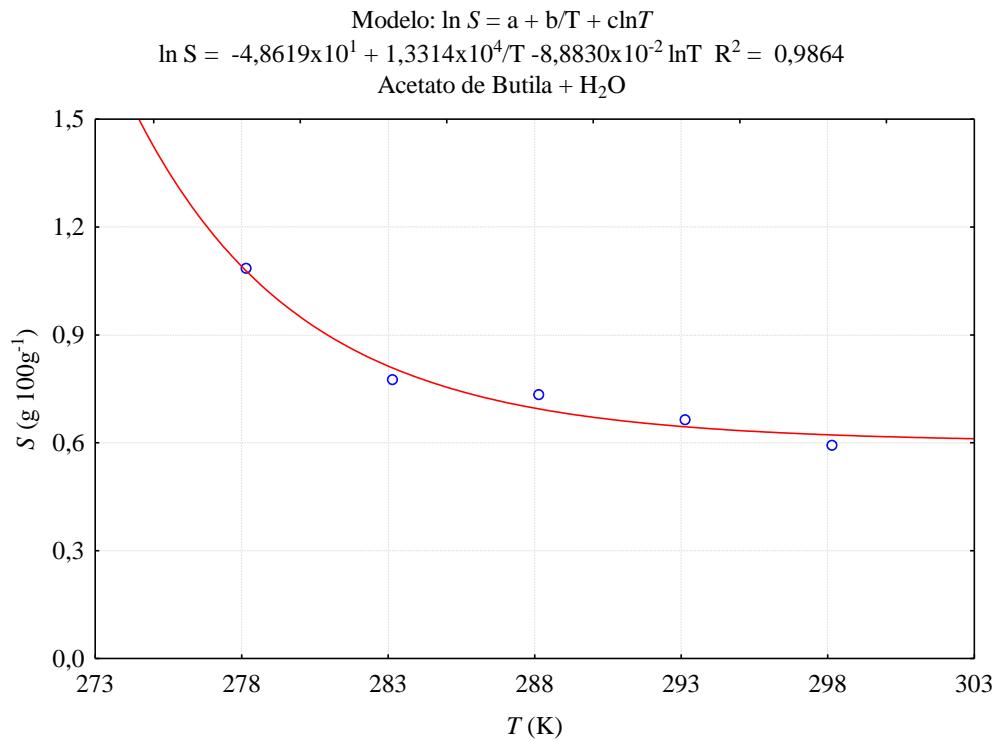
Apêndice E.02 - Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila e acetato de etila em água ajustados pela Equação 3.2



Apêndice E.03 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila e acetato de etila em água ajustados pela Equação 3.3

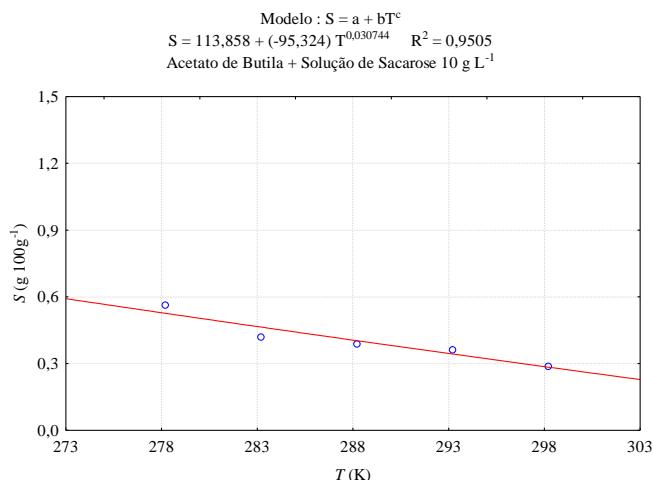
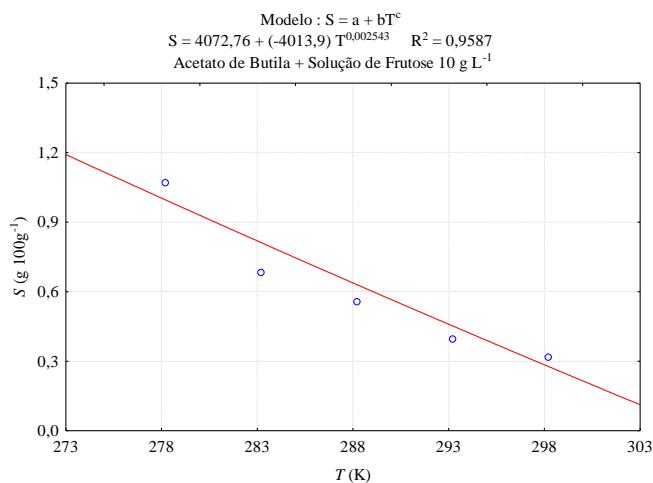
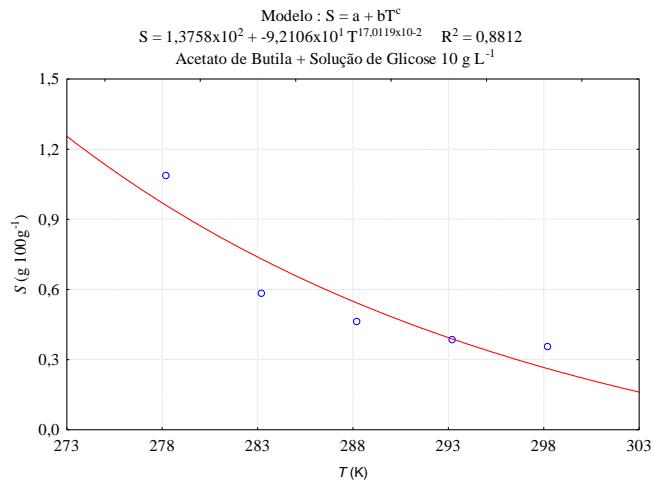


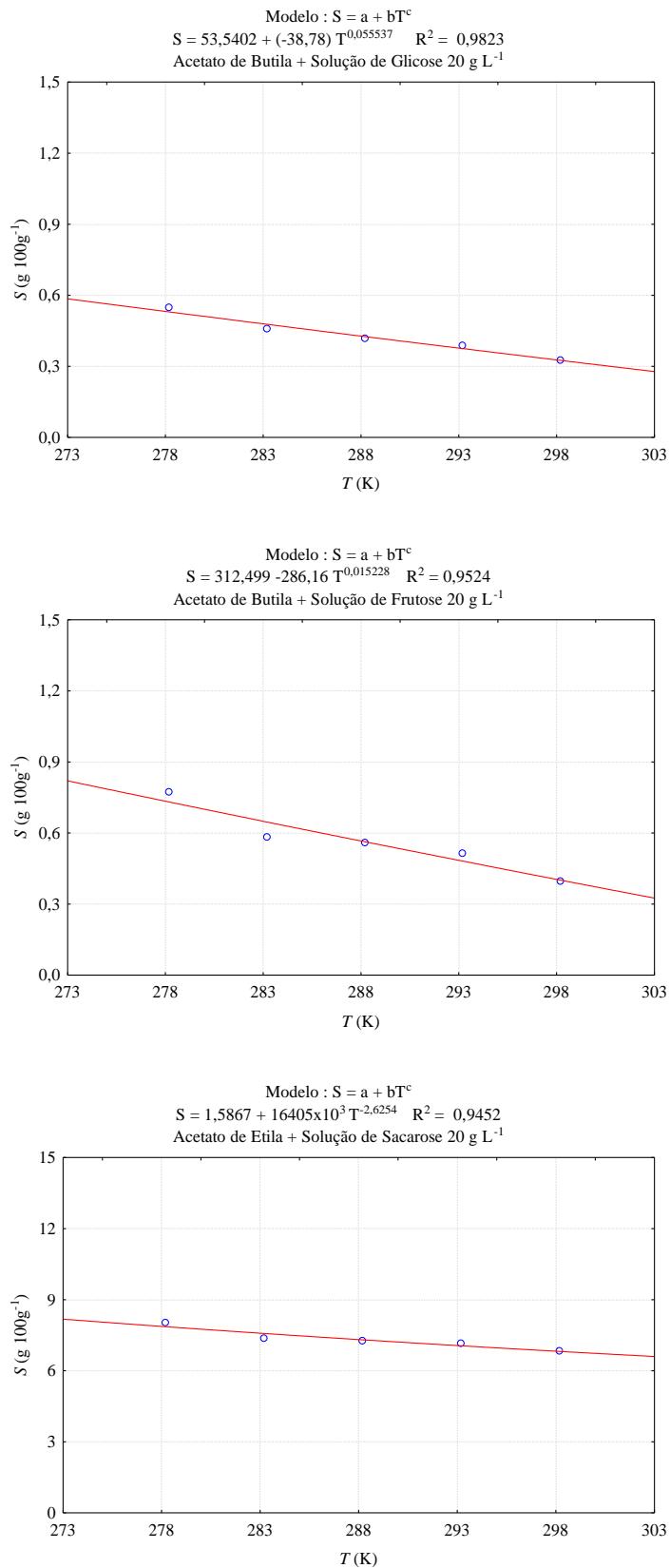
Apêndice E.04 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila e acetato de etila em água ajustados pela Equação 3.4

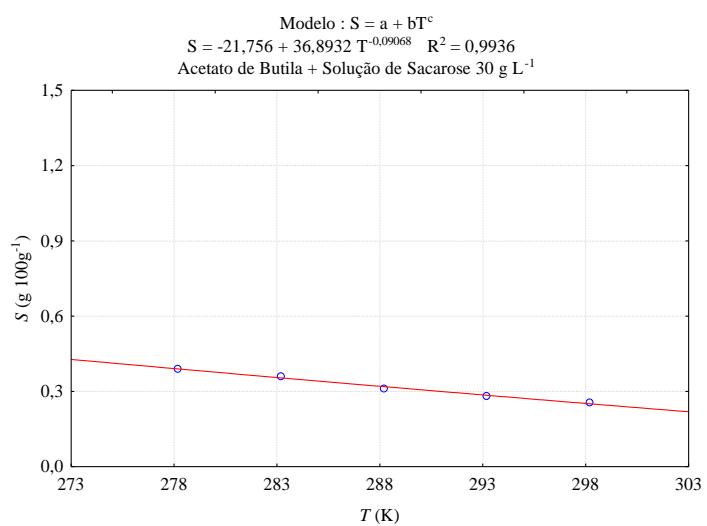
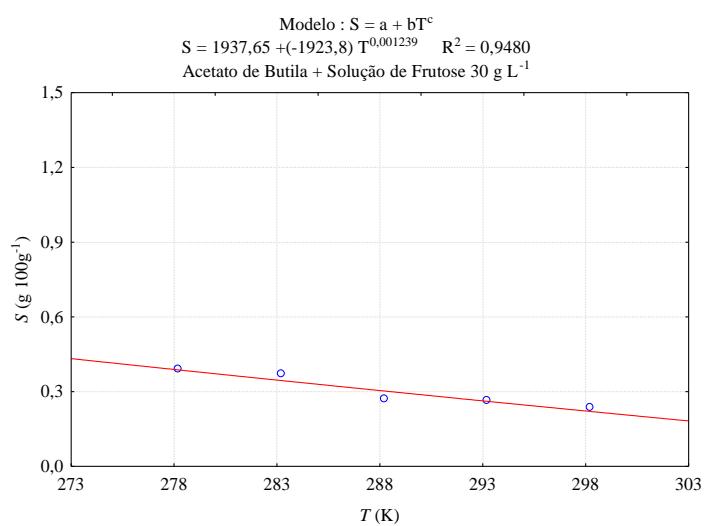
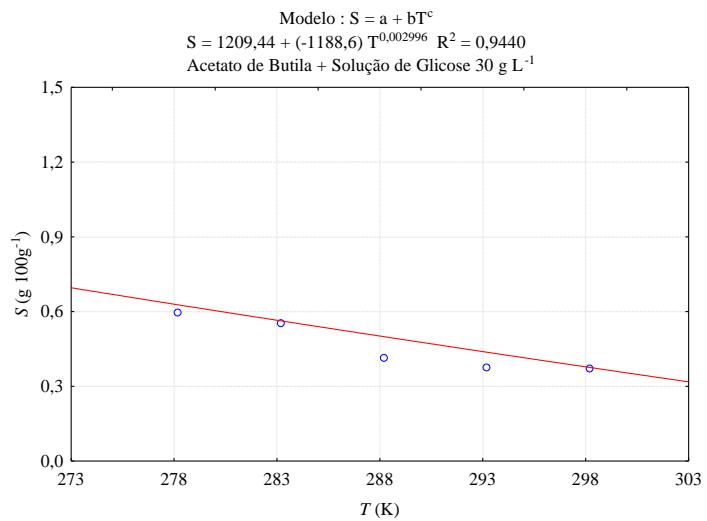


Apêndice F – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas

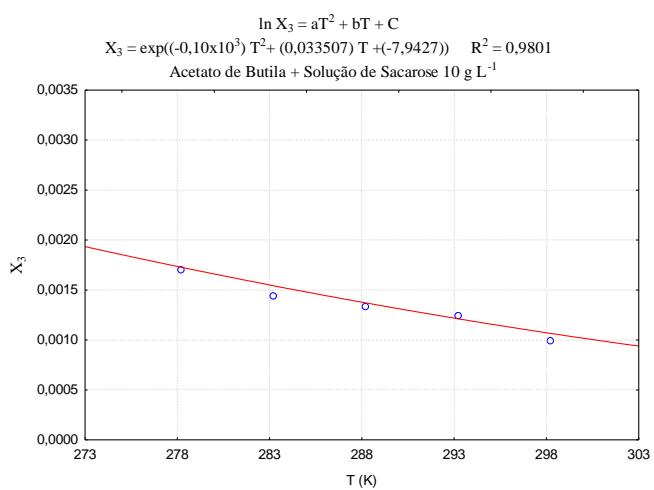
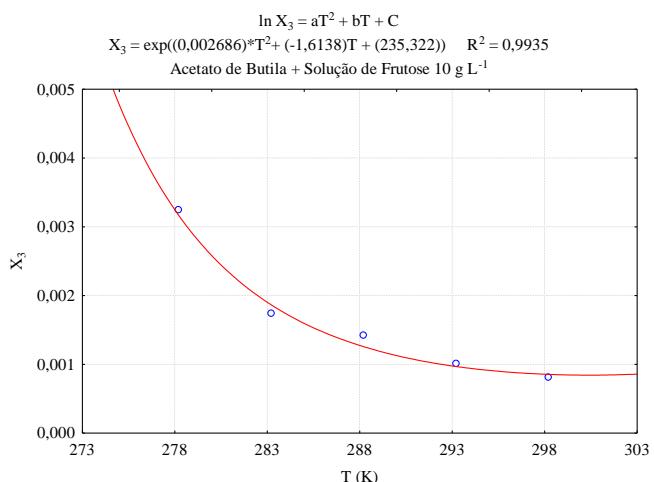
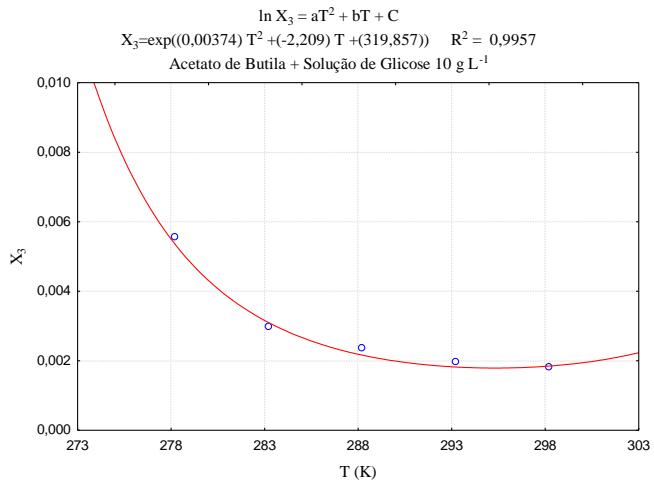
Apêndice F.01 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas ajustados pela Equação 3.1.

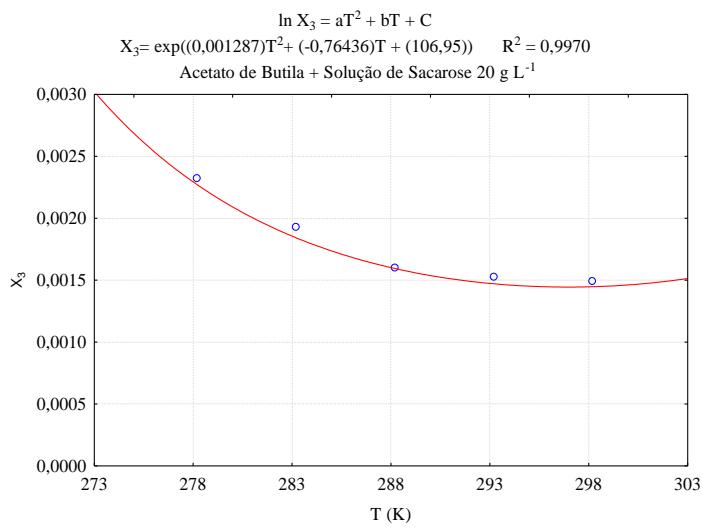
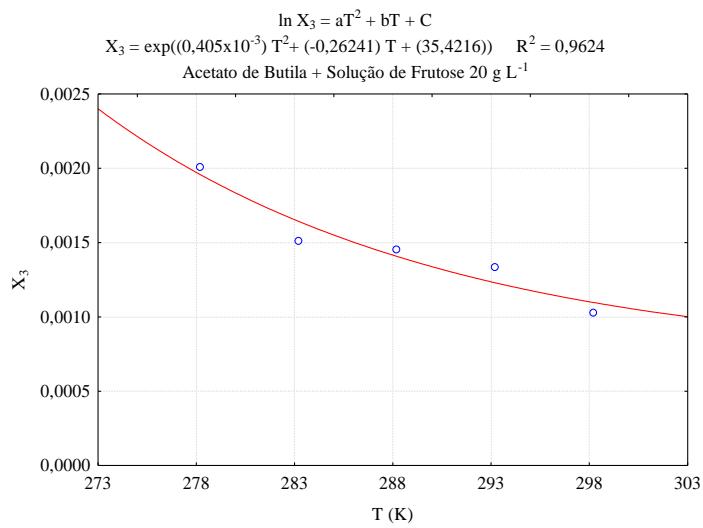
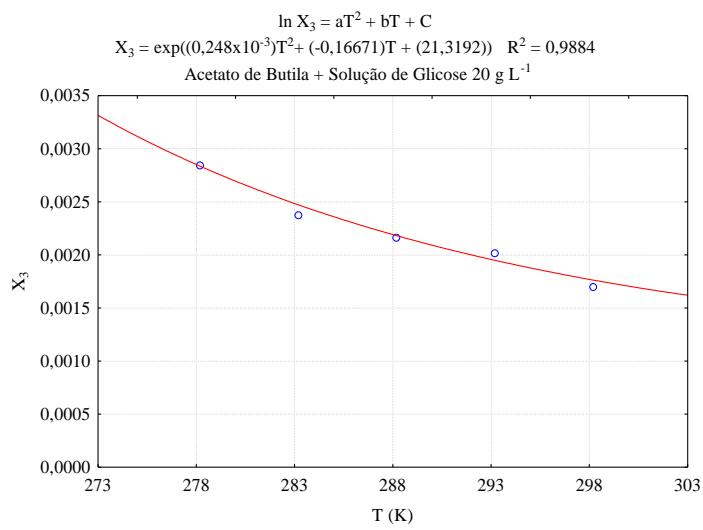


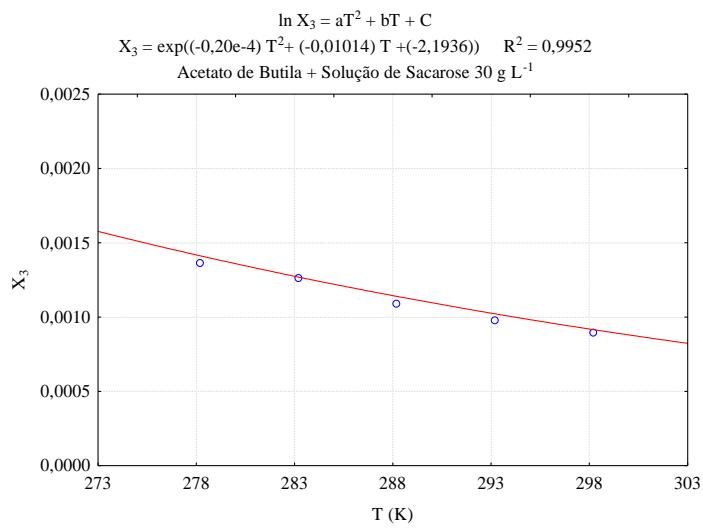
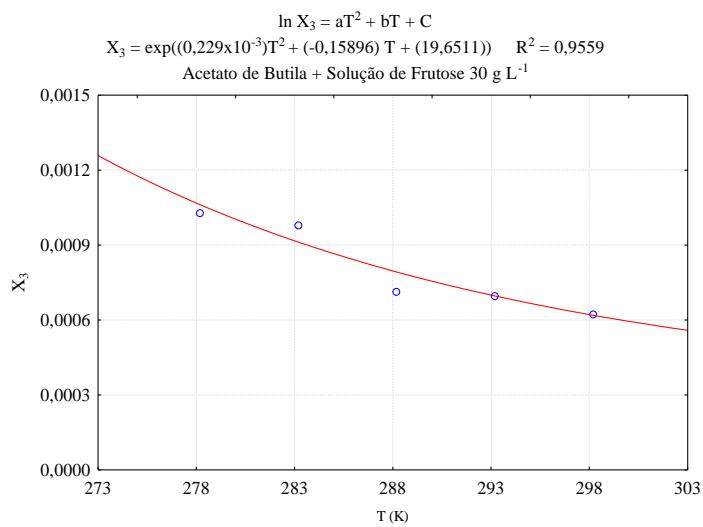
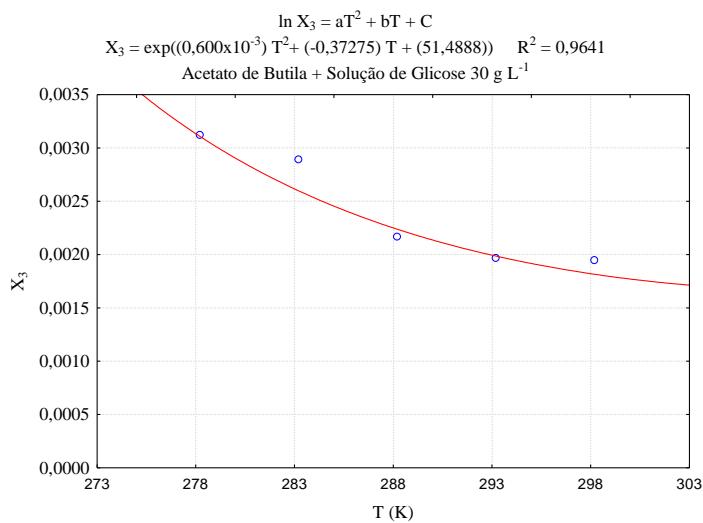




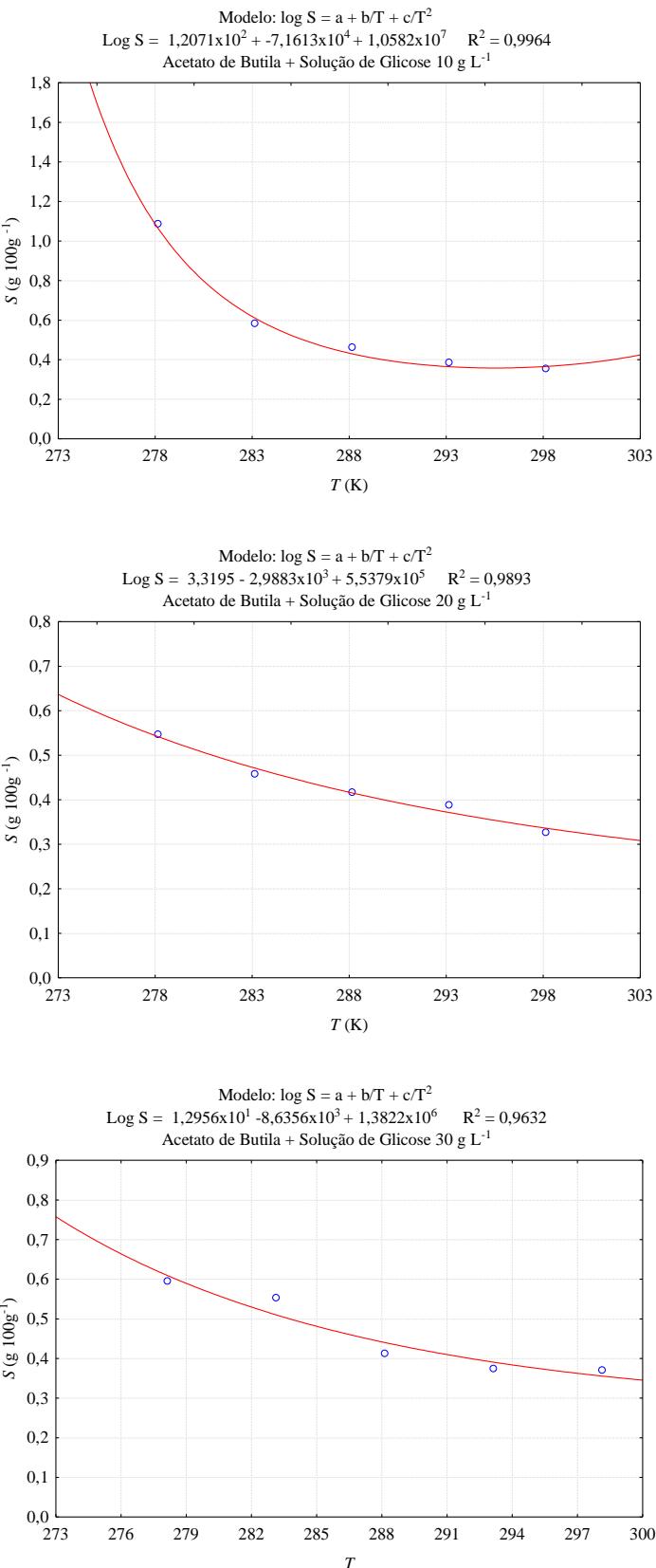
Apêndice F.02 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas ajustados pela Equação 3.2.

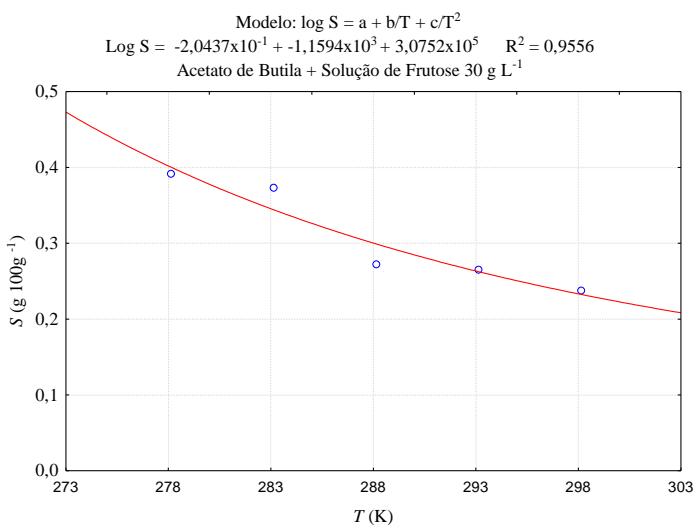
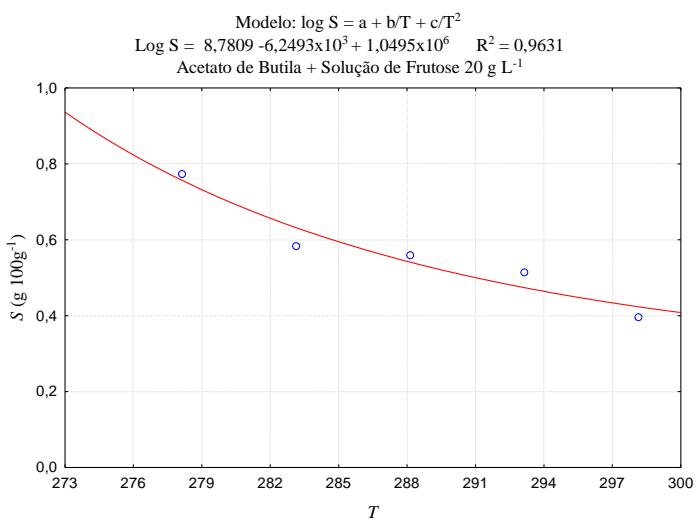
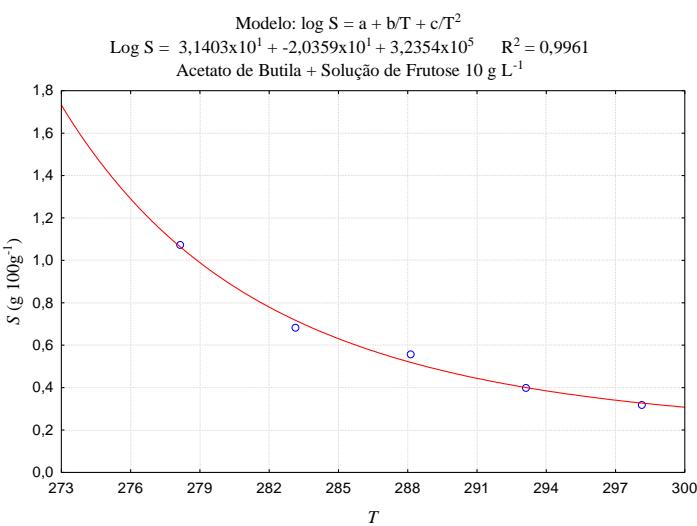


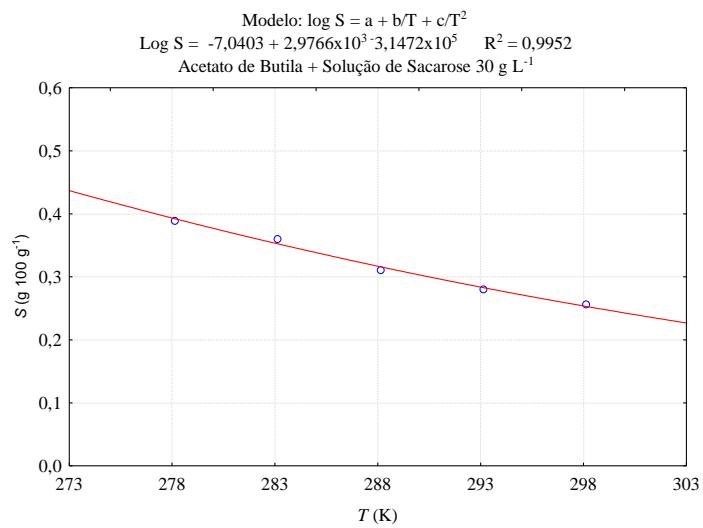
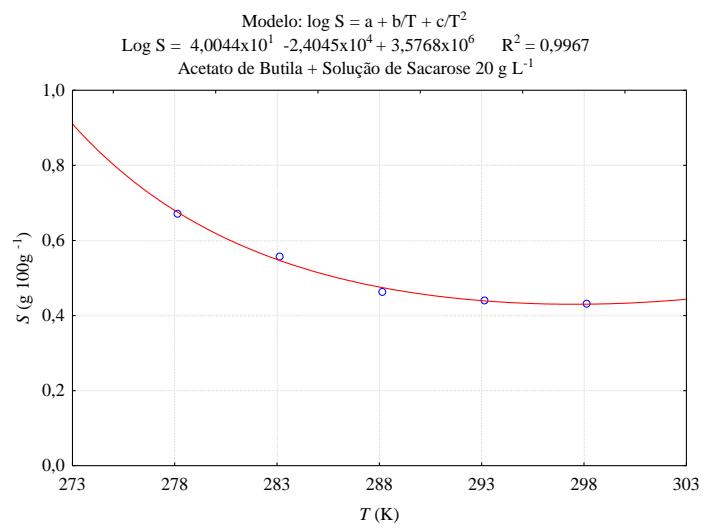
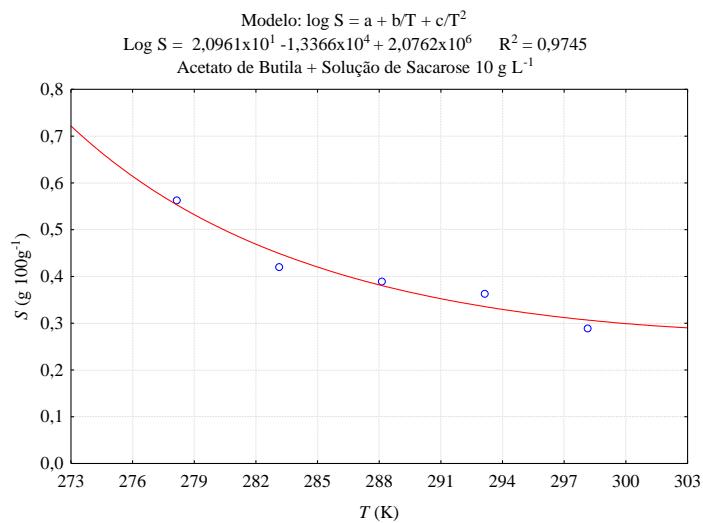




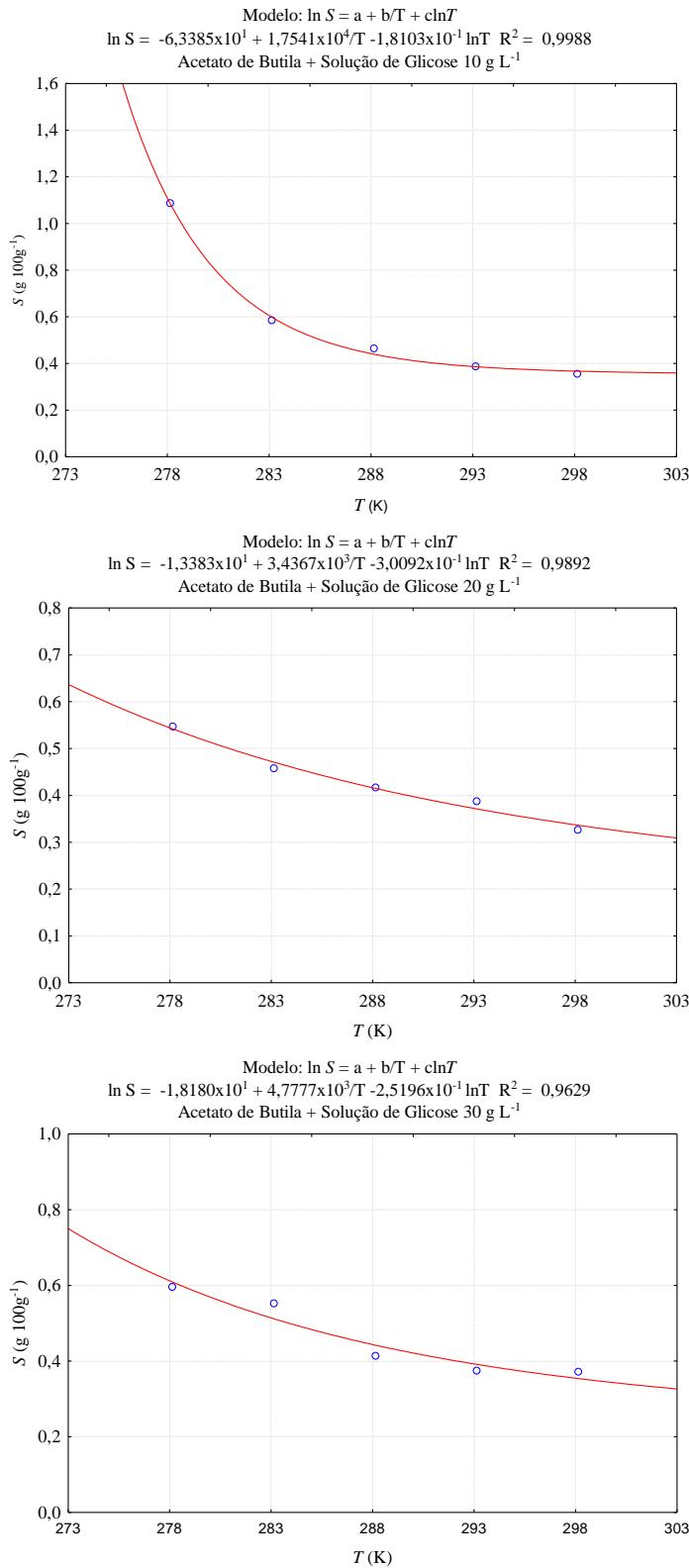
Apêndice F.03 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas ajustados pela Equação 3.3.

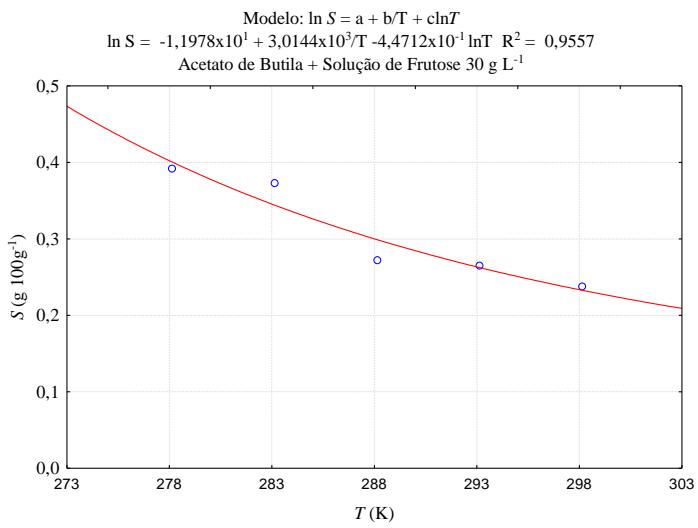
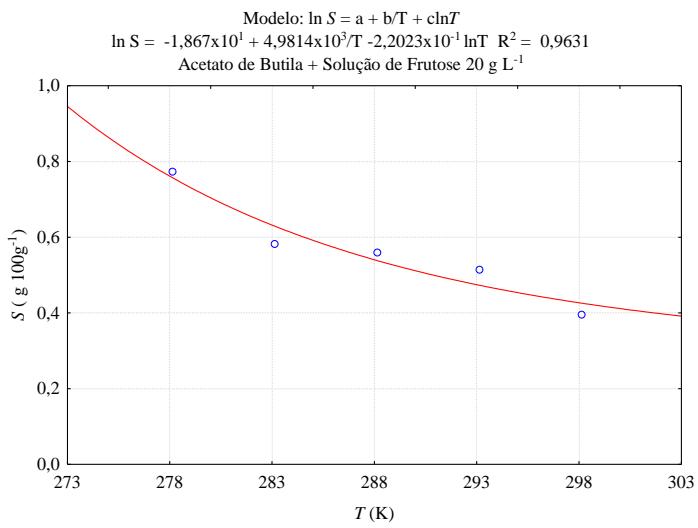
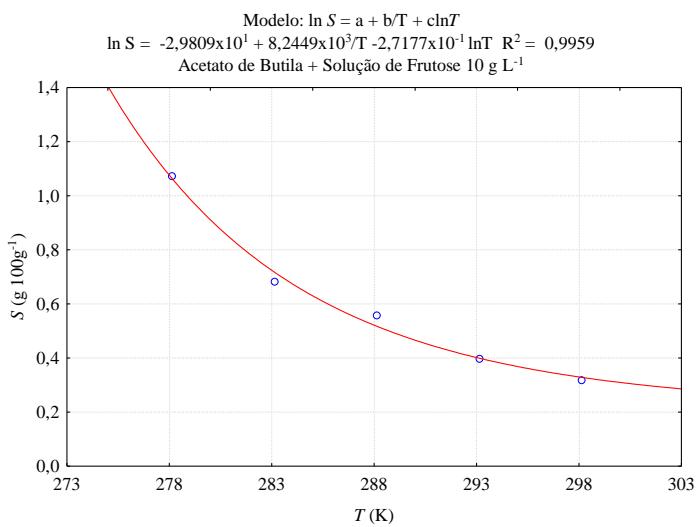


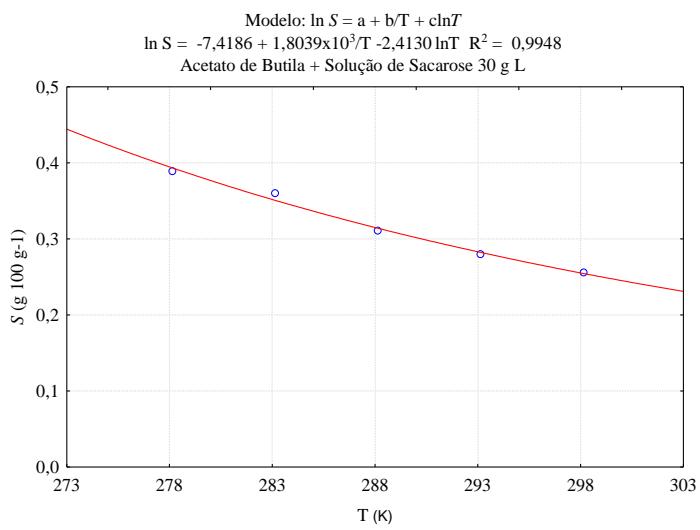
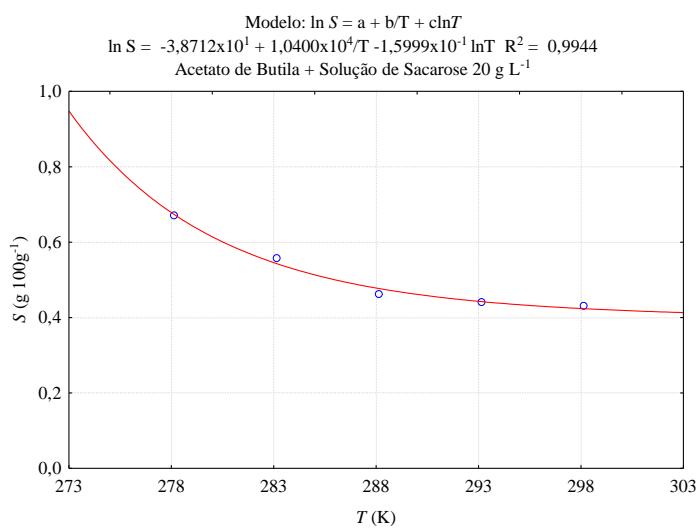
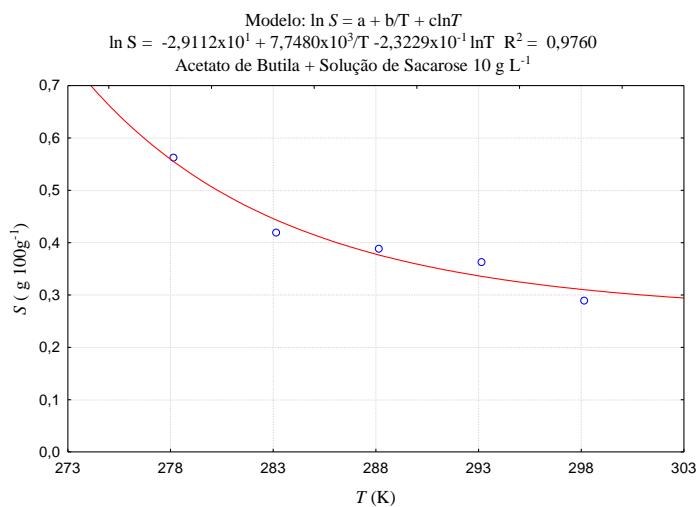




Apêndice F.04 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de butila em soluções aquosas ajustados pela Equação 3.4.

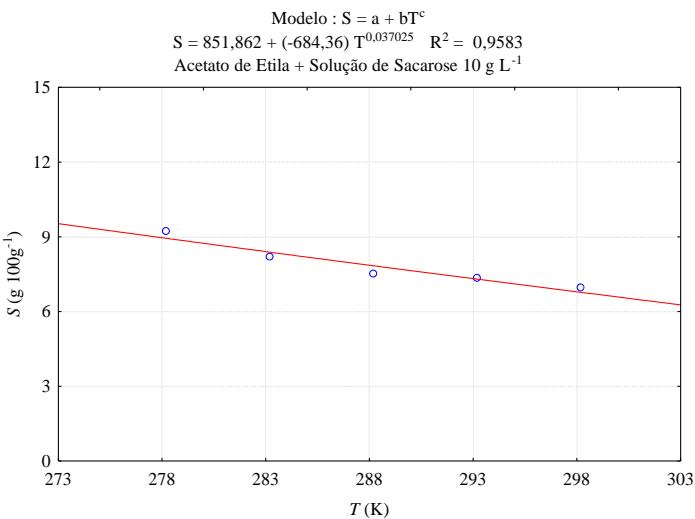
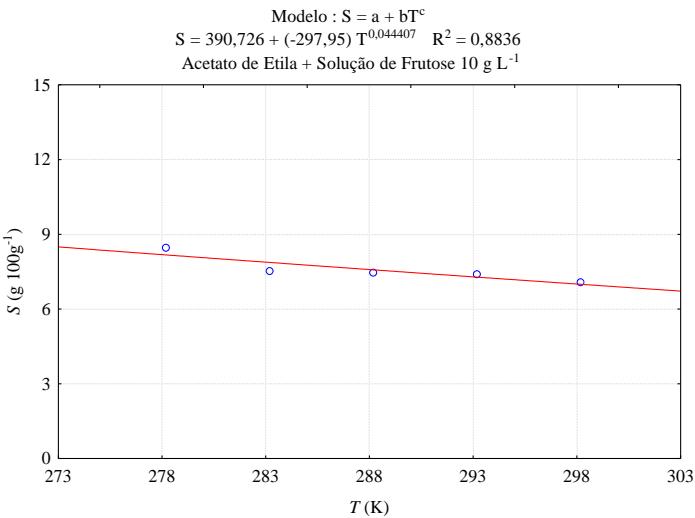
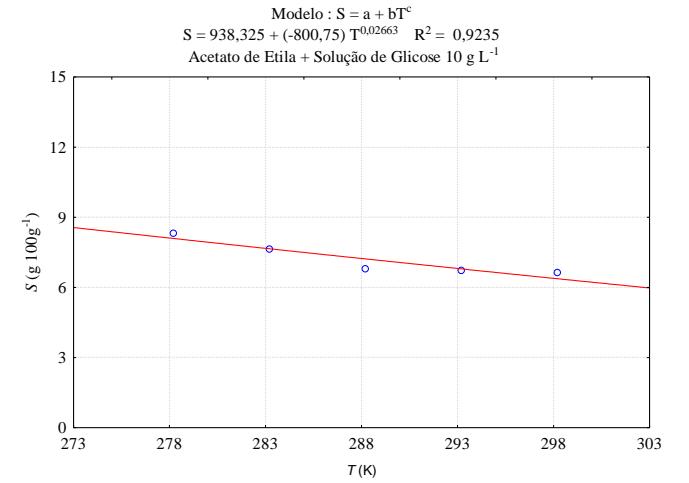


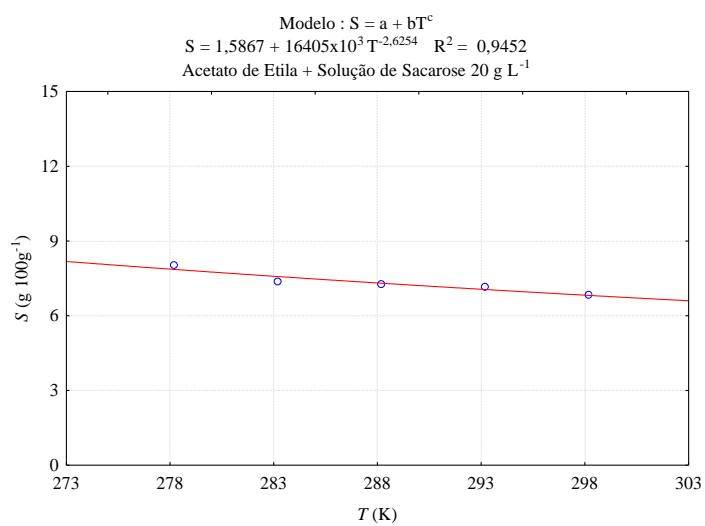
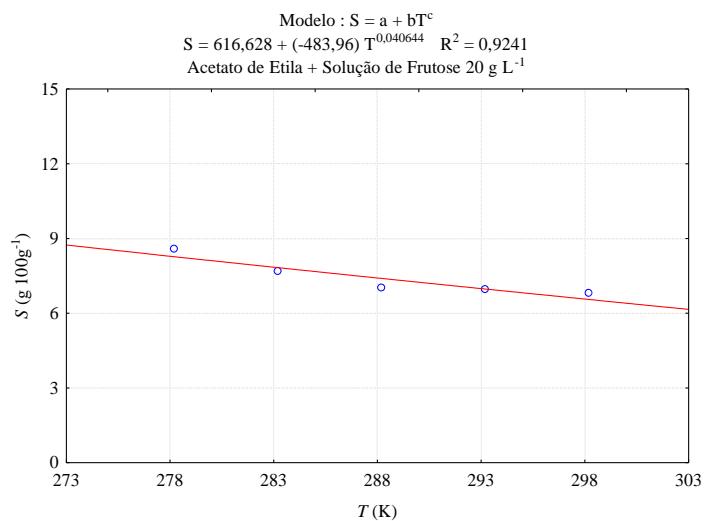
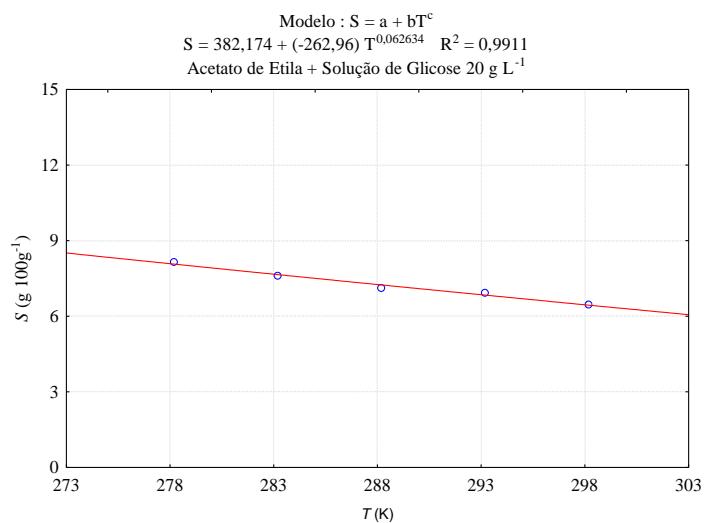


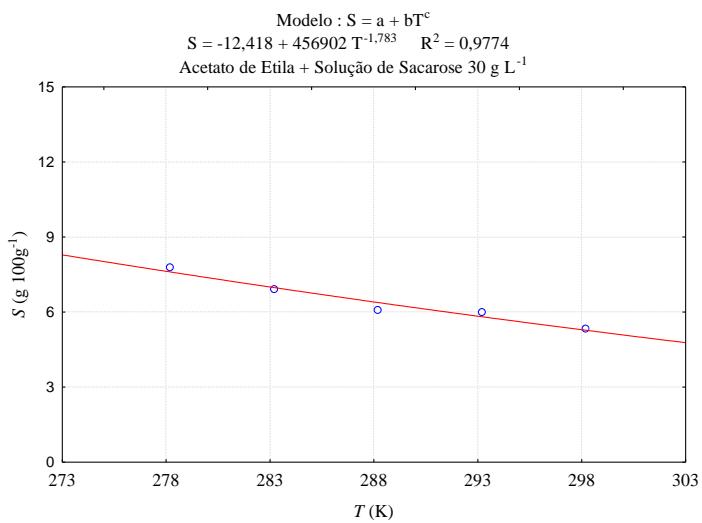
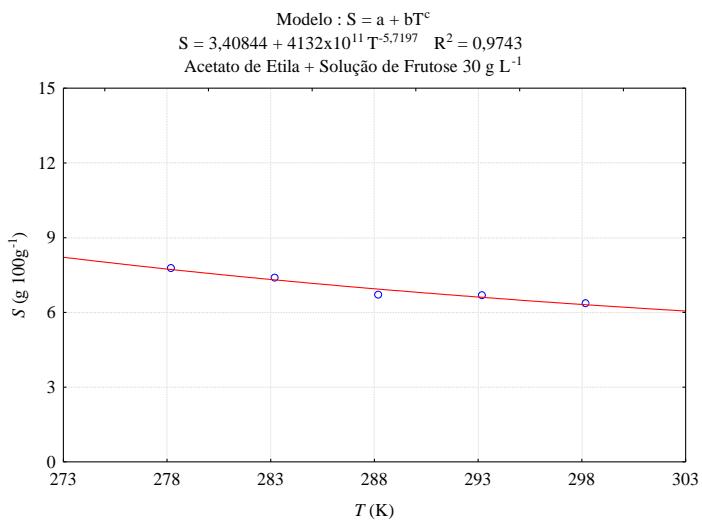
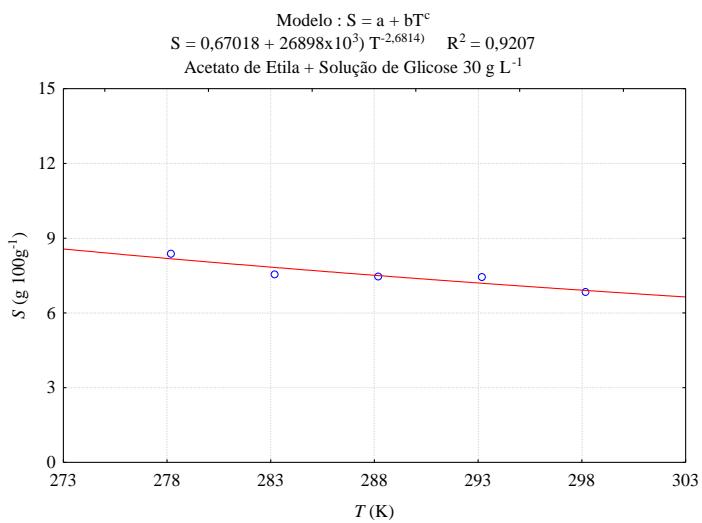


Apêndice G – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas

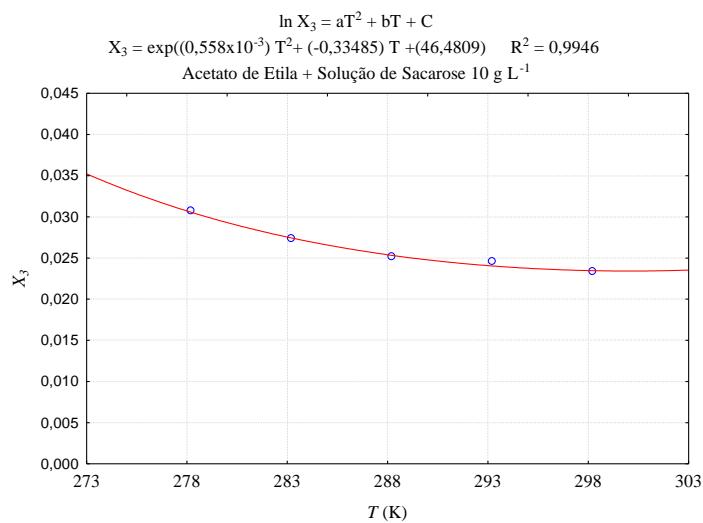
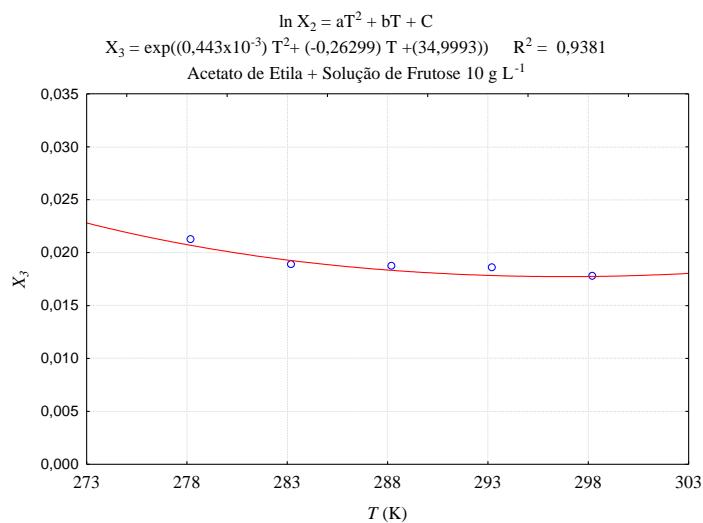
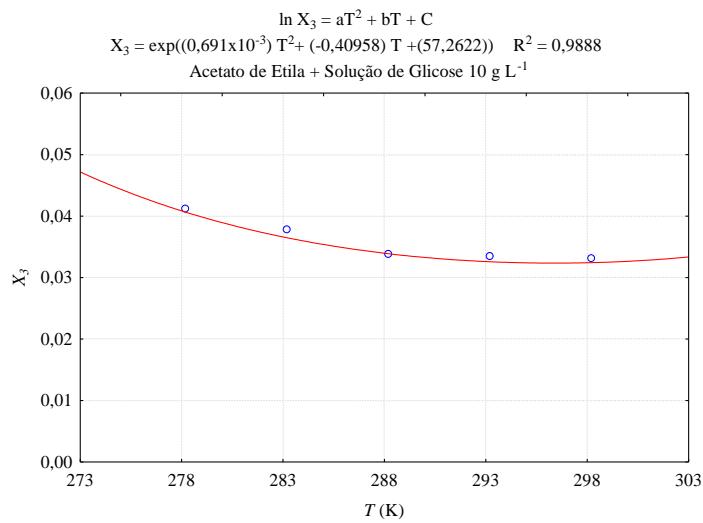
Apêndice G.01 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas ajustados pela Equação 3.1.

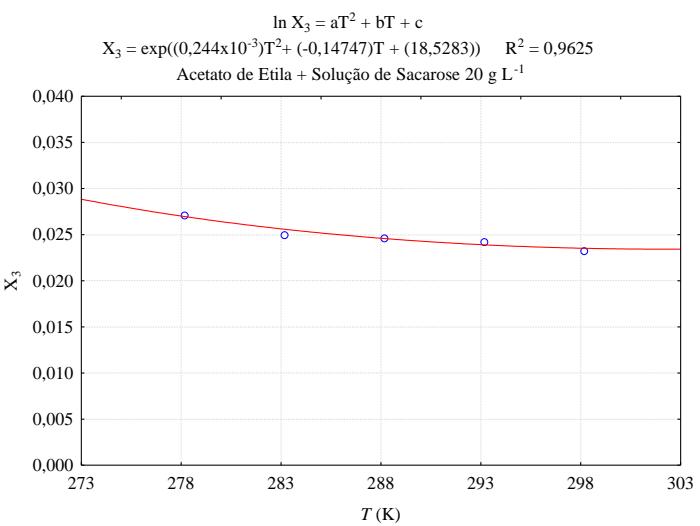
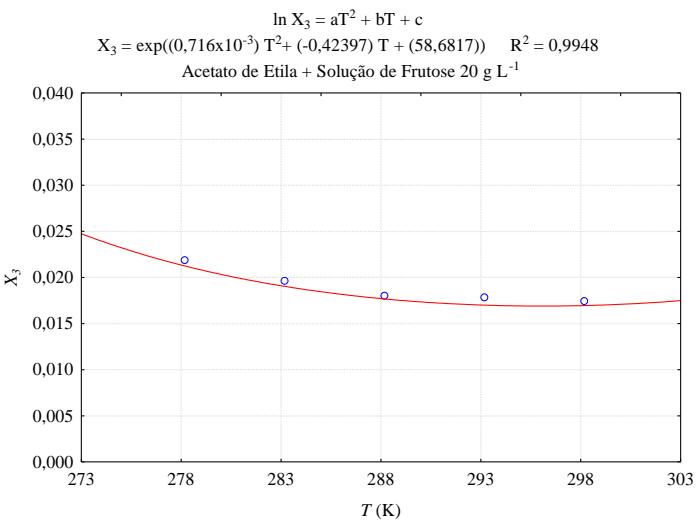
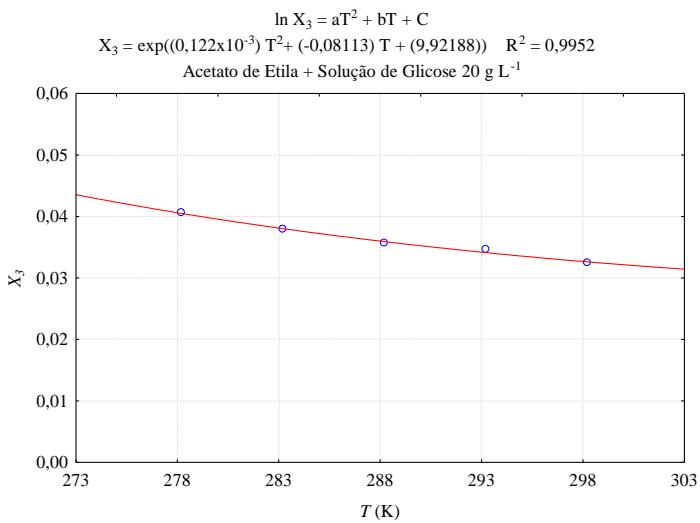


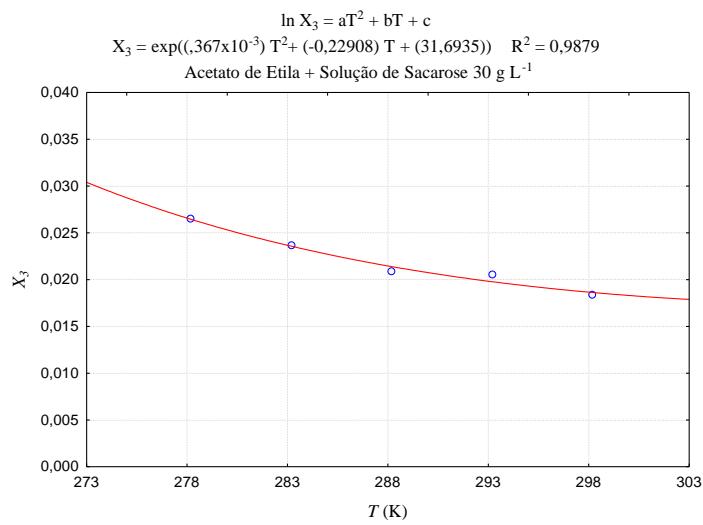
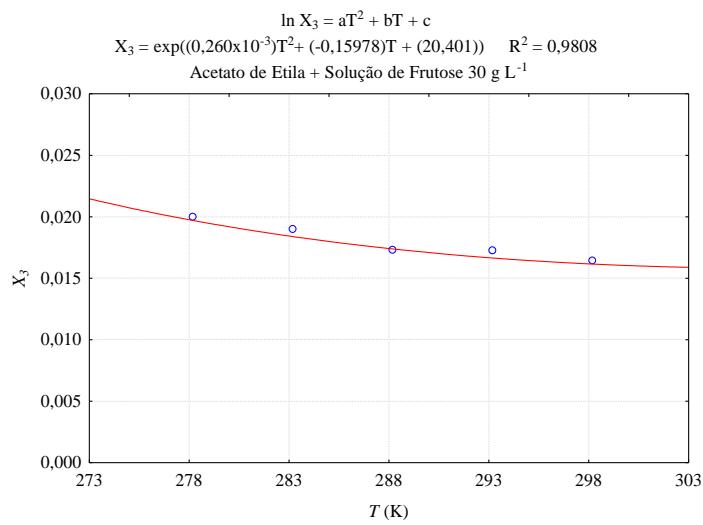
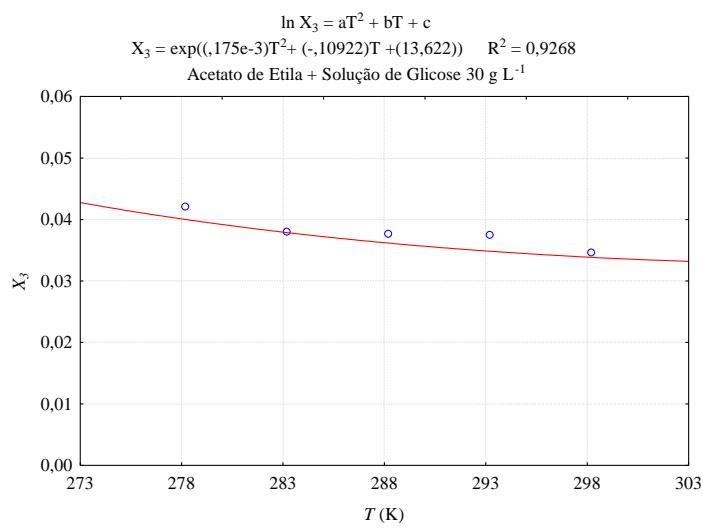




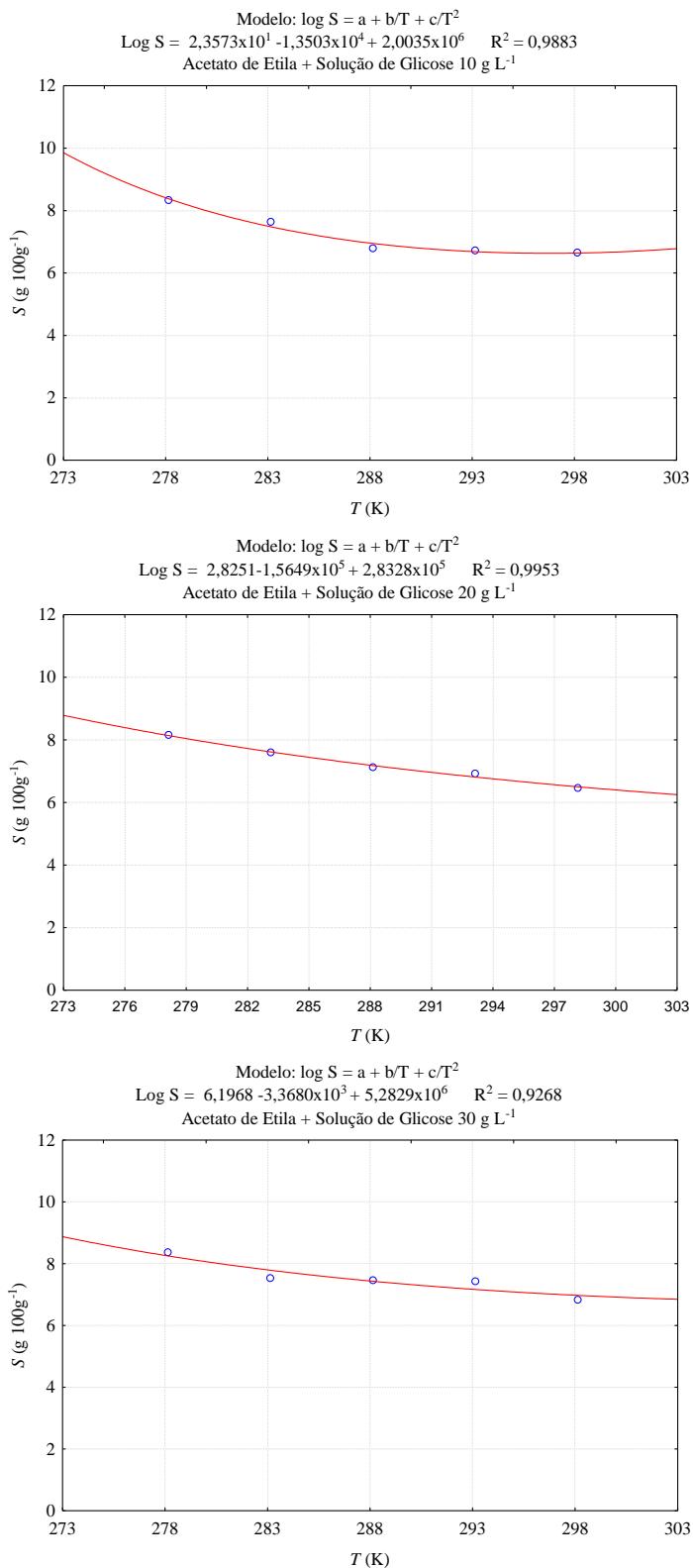
Apêndice G.02 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas ajustados pela Equação 3.2.

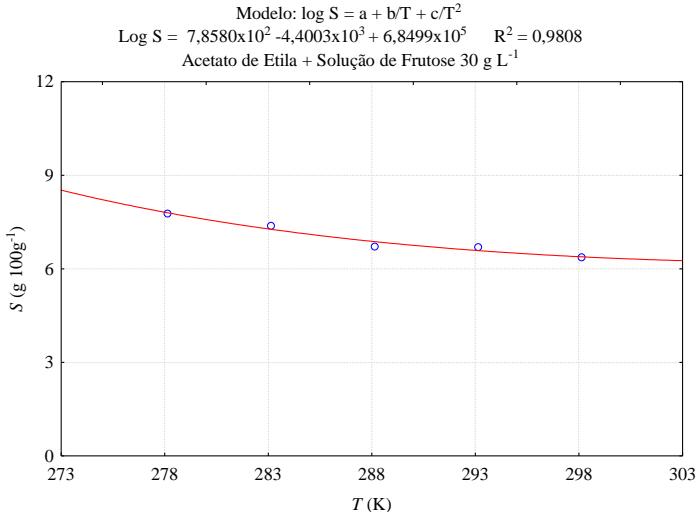
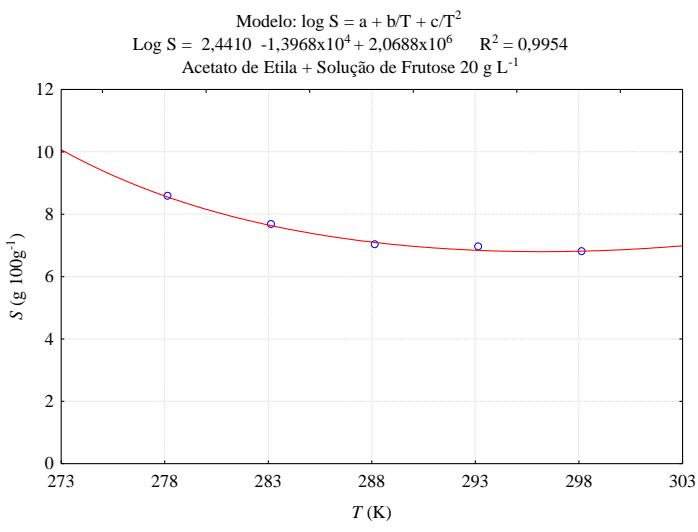
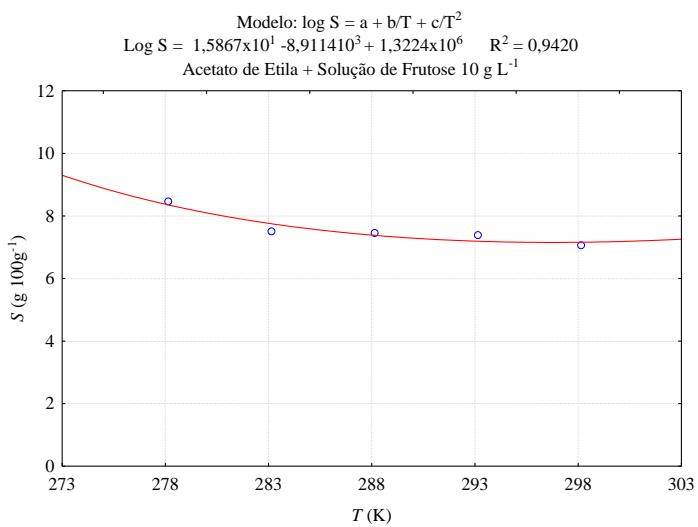


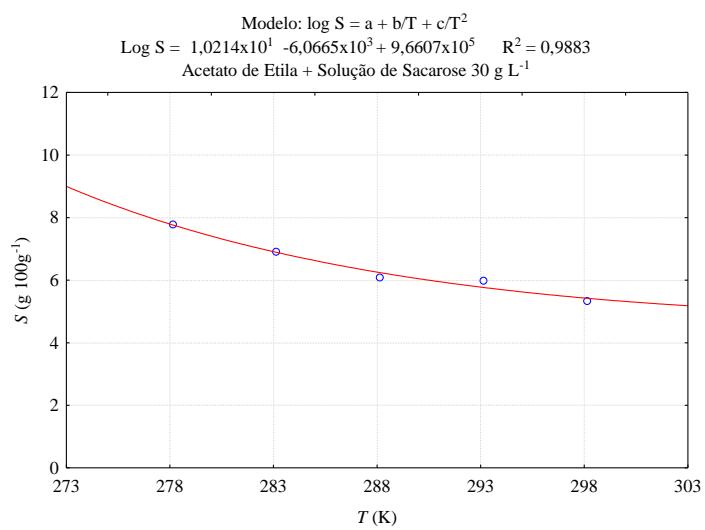
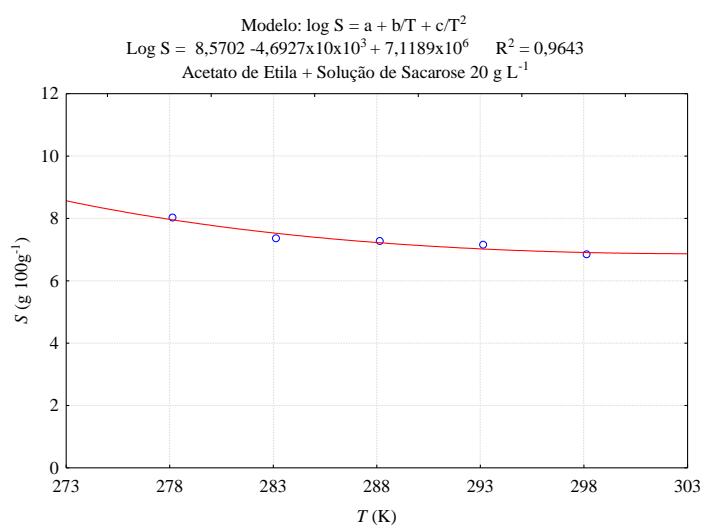
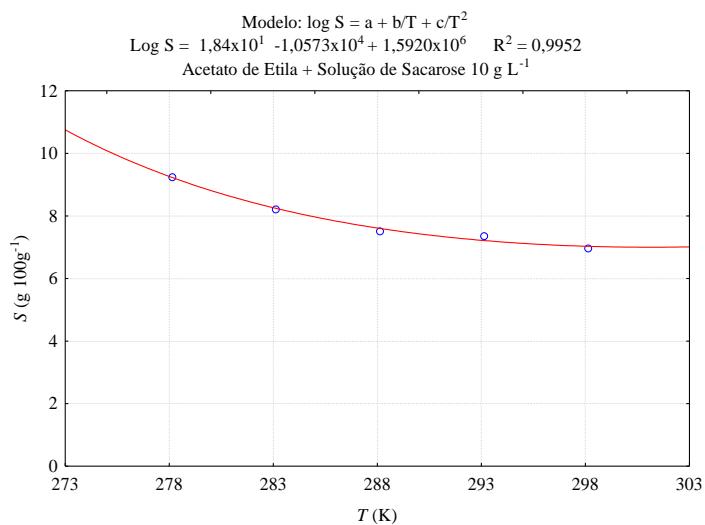




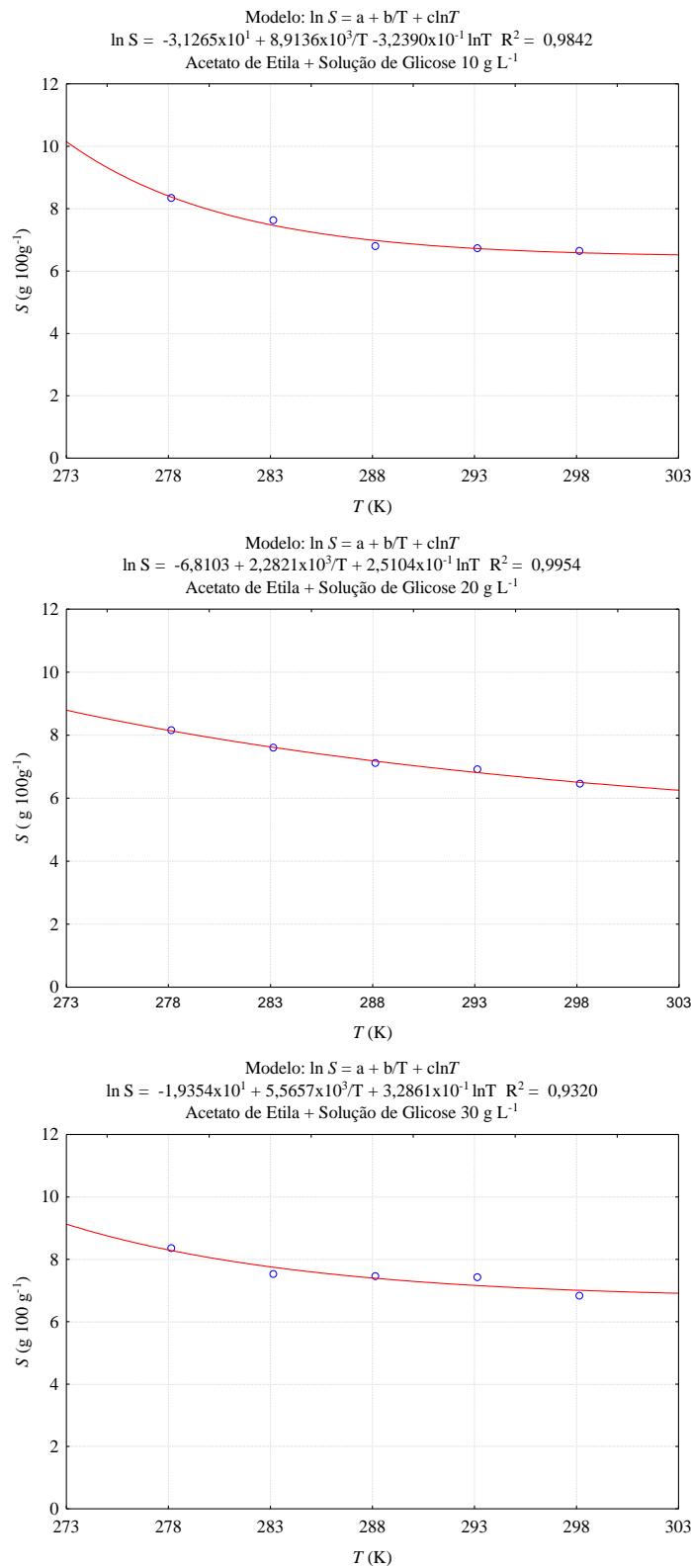
Apêndice G.03 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas ajustados para pela Equação 3.3.

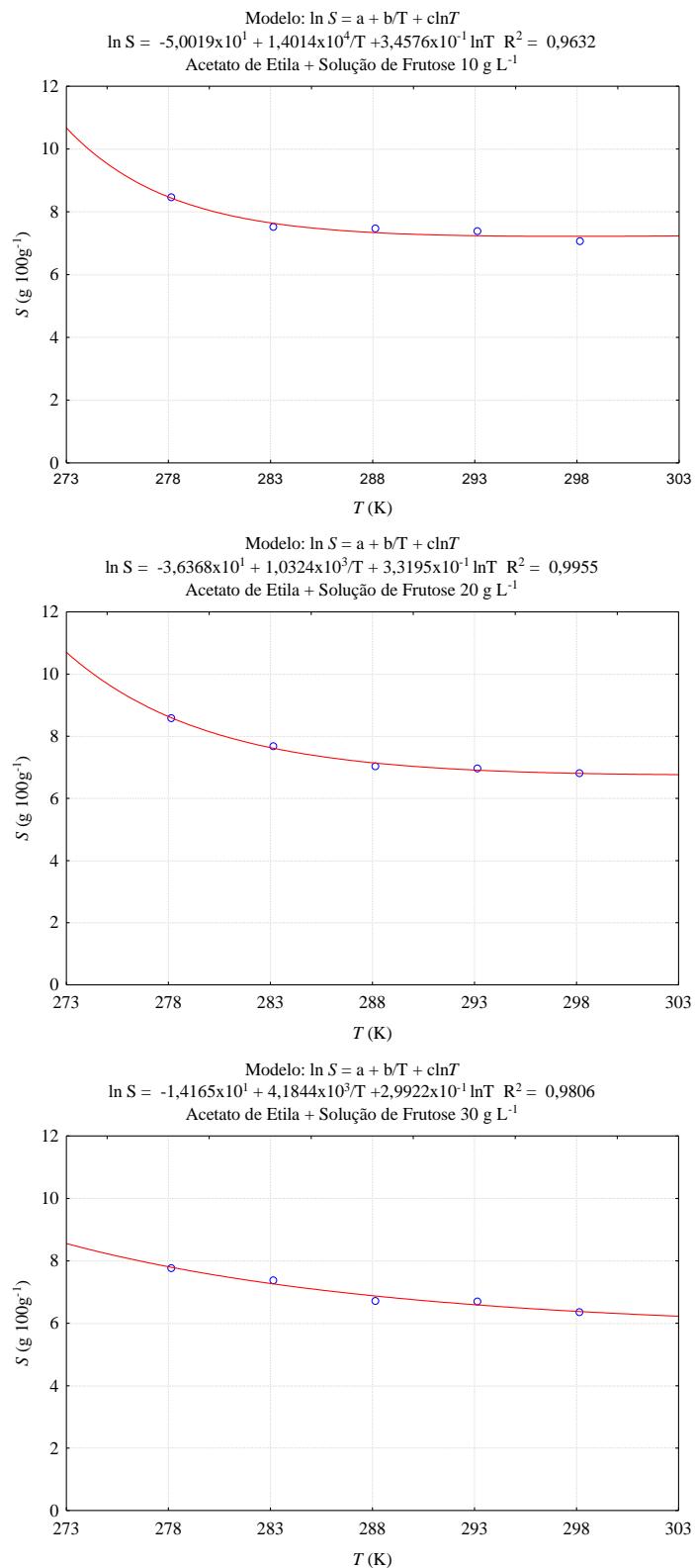




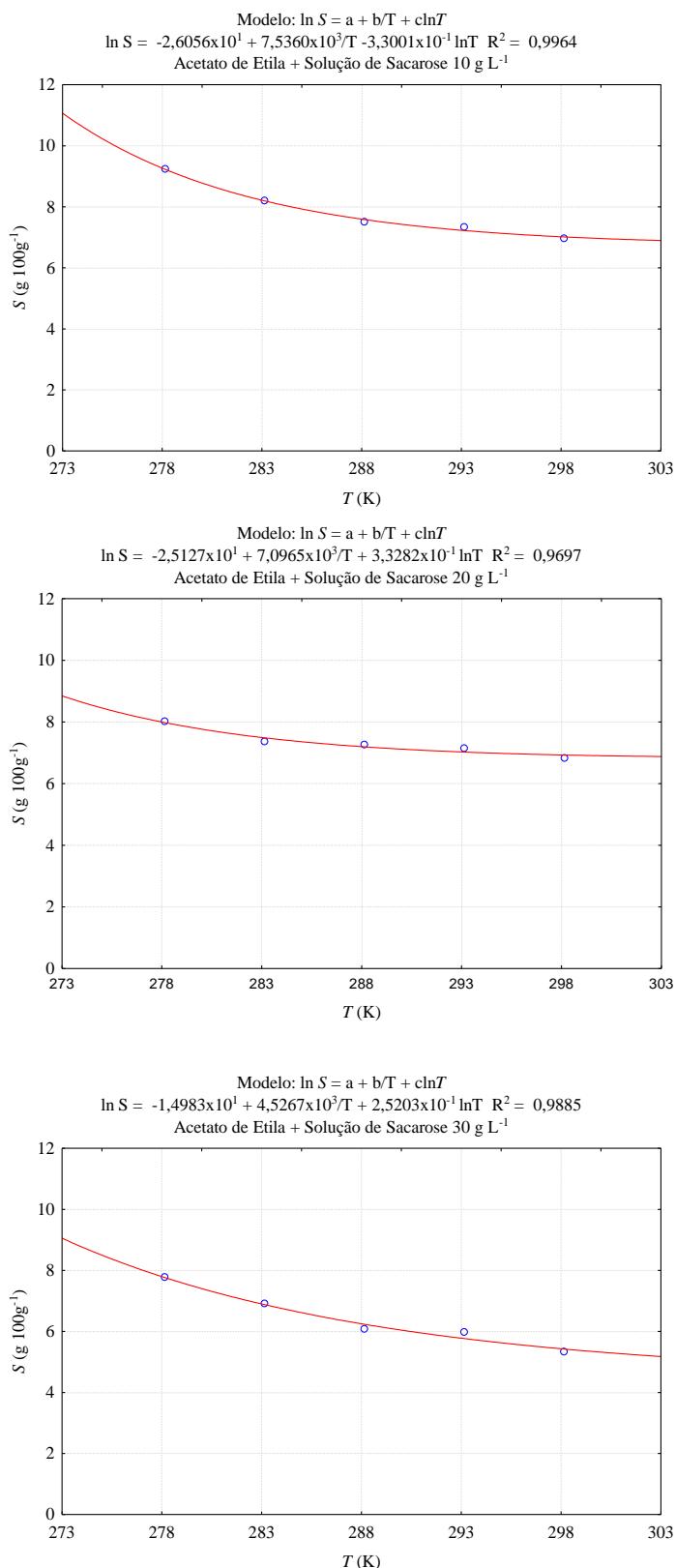


Apêndice G.04 Representação gráfica dos pontos experimentais de solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas ajustados para pela Equação 3.4.





Apêndice G – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade de acetato de etila em soluções aquosas



Apêndice H – Monitoramento da temperatura da célula de equilíbrio

A temperatura interna da célula de foi monitorada com um termômetro (INCOTERM, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), com o bulbo do mesmo inserido no seio da célula de equilíbrio

Tabela H. 1- Monitoramento da temperatura dentro da célula de equilíbrio

Tempo (h)	Temperatura (°C)				
	5	10	15	20	25
0,25	5	10	15	20	25
1	5	9,9	14,9	19,8	24,9
2	4,9	9,9	14,9	19,9	24,9
4	4,9	9,9	14,8	19,8	24,8
6	4,9	9,9	14,8	19,8	24,8
8	4,9	9,9	14,8	19,8	24,8
10	4,9	9,9	14,8	19,8	24,8
12	4,9	9,9	14,8	19,8	24,8
14	4,9	9,9	14,8	19,8	24,9
22	4,9	9,9	14,8	19,9	24,9
24	4,9	9,9	14,8	19,9	24,8
MÉDIA $\pm \sigma$	$4,92 \pm 0,04$	$9,91 \pm 0,03$	$14,84 \pm 0,07$	$19,85 \pm 0,07$	$24,85 \pm 0,07$