

PATRÍCIA GOTARDO MACHADO

**SOLUBILIDADE DA XILOSE E DO XILITOL EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS
BINÁRIAS FORMADAS POR ÁGUA, ETILENOGLICOL E 1,2-
PROPILENOGLICOL NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 293,15 K A 323,15 K**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade do
Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial
para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia
em Alimentos.

Orientador: Alessandro Cazonatto Galvão

**PINHALZINHO, SC
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com
auxílio do programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CEO/UDESC

Gotardo Machado, Patrícia

SOLUBILIDADE DA XILOSE E DO XILITOL EM SOLUÇÕES
LÍQUIDAS BINÁRIAS FORMADAS POR ÁGUA, ETILENOGLICOL
E 1,2-PROPILENOGLICOL NA FAIXA DE TEMPERATURA DE
293,15 K A 323,15 K / Patrícia Gotardo Machado. -
Chapecó, 2018.

62 p.

Orientador: Alessandro Cazonatto Galvão

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Educação Superior do
Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Chapecó, 2018.

1. Equilíbrio de fases. 2. Refratometria. 3.
Polióis. 4. Glicóis. 5. Biorrefinarias. I. Cazonatto
Galvão, Alessandro. II. Universidade do Estado de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação. III.
Título.

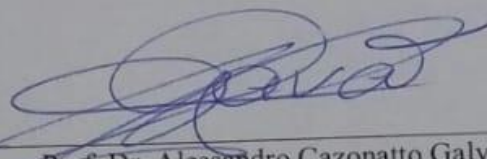
PATRÍCIA GOTARDO MACHADO

**SOLUBILIDADE DA XILOSE E DO XILITOL EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS
BINÁRIAS FORMADAS POR ÁGUA, ETILENOGLICOL E 1,2-
PROPILENOGLICOL NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 293,15 K Á 323,15 K**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina.

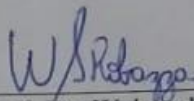
Banca Examinadora

Orientador:

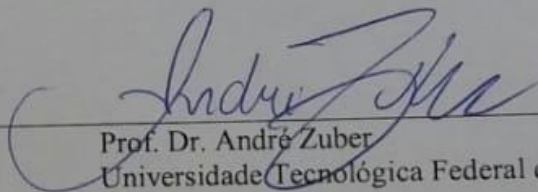


Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Membros



Prof. Dr. Weber da Silva Robazza
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)



Prof. Dr. André Zuber
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

PINHALZINHO, 30 de Julho de 2018

Dedico este trabalho aos meus pais, João e
Marinez e meus avôs, Luiz (em memória) e
Deonilda .

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, sem ele a realização desta etapa não seria possível;

Ao meu professor orientador Dr. Alessandro Cazonatto Galvão pela orientação, dedicação e amizade prestada nesses dois anos;

Aos meus pais, por todo o carinho e paciência durante o decorrer do mestrado;

Ao meu namorado Eduardo, por ter enfrentado comigo todas as crises e mesmo assim ter continuado ao meu lado;

Aos meus avós, por todo o carinho e apoio, mesmo sem entenderem o que eu estava fazendo;

A toda a equipe do laboratório ApTher - Termofísica Aplicada, principalmente aos acadêmicos de iniciação científica Bruna, Layze e Maurício que estiveram sempre presentes auxiliando-me;

A Universidade do Estado de Santa Catarina pela concessão da bolsa de estudo e infraestrutura para realização deste trabalho;

As minhas colegas do mestrado, que tornaram-se grandes amigas, Fabiele, Gabriella, Priscila e Tatiane, por todo o carinho e apoio gerado através de suas amizades;

A todos os novos amigos e os de longa data que estiveram ao meu lado;

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota”.

(Theodore Roosevelt).

RESUMO

A xilose é um monossacarídeo obtido da biomassa proveniente de hemiceluloses e a partir dela pode ser obtido o xilitol que é classificado como um proeminente *building-block* da indústria química. O desenvolvimento de processos de produção e separação destes compostos depende de informações referentes ao seu comportamento em contato com líquidos puros e soluções. Estudos de equilíbrio sólido-líquido são responsáveis por suprir parte destas informações de forma que o presente trabalho apresenta dados de solubilidade da xilose e do xilitol em soluções líquidas binárias formadas por água/etilenoglicol e água/1,2-propilenoglicol, cobrindo toda a faixa de fração molar da solução, no intervalo de temperatura entre 293,15 K e 323,15 K utilizando método refratométrico. Os resultados indicaram um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura, sendo que o xilitol apresentou maior solubilidade que a xilose, em ambas as soluções líquidas binárias estudadas. Tanto para a xilose como para o xilitol, maiores capacidades de solubilização foram observadas para a água seguidas respectivamente para o etilenoglicol e para o 1,2-propilenoglicol. Os valores de solubilidade mostraram ser diretamente proporcionais a constante dielétrica do líquido puro ou solução binária. O modelo de Jouyban-Acree se mostrou capaz de correlacionar os dados de solubilidade gerando três parâmetros ajustáveis.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases. Refratometria. Polióis. Glicóis. Biorrefinarias.

ABSTRACT

Xylose is a monosaccharide obtained from hemicelluloses present in biomass and it is used for the production of a preeminent building block for the chemical industry named xylitol. The development of production process and separation techniques of these compounds depends on information related to their behavior in neat liquids and liquid mixtures. Studies of solid-liquid equilibrium are responsible for supplying part of the knowledge required. Due to its importance this research presents experimental data of xylose and xylitol solubility in binary liquid mixtures formed by water/ethylene glycol and water 1,2-propylene glycol covering the entire range of molar fraction of the binary liquid mixture and for the range of temperature from 293.15 K to 323.15 K. The composition of the liquid phase was determined by refractometry. The experimental results indicated an increase of solubility with the increase of temperature and for all mixtures investigated the xylitol presented higher solubility than xylose. For both xylose and xylitol, the greater capability of dissolution was observed for water followed respectively by ethylene glycol and 1,2-propyleneglycol. The values of solubility showed to be directly proportional to the dielectric constant of both pure liquids and liquid mixtures. The Jouyban-Acree model showed to be capable of correlating the experimental solubility data generating three adjustable parameters.

Keywords: Phase balance. Refractometry. Polyols. Glycols. Biorefinery

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas químicas da xilose e do xilitol	19
Figura 2 - Células de vidro encamisado de 63 mL	28
Figura 3 - Aparato experimental.....	29
Figura 4 - Método de elaboração das curvas de calibração	30
Figura 5 - Balões volumétricos acondicionados em banho termostático anteriormente a leitura refratométrica.....	31
Figura 6 - Solubilidade do ácido adípico em água a diferentes temperaturas T	35
Figura 7 - Curvas de calibração com concentrações expressas em fração mássica (w_s) do xilitol em função do índice de refração (n_D) para diferentes frações molares da solução líquida binária	36
Figura 8 - Curvas de calibração com concentrações expressas em fração mássica (w_s) da xilose em função do índice de refração (n_D) com diferentes frações molares da solução líquida binária	36
Figura 9 - Comparação dos dados experimentais com valores publicados	37
Figura 10 - Comparação entre os componentes utilizados no trabalho	38
Figura 11 - Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em função da temperatura (T) para diferentes frações molares da solução líquida binária	40
Figura 12 - Linearização dos resultados de solubilidade expressos em fração molar (x_s) em função do inverso da temperatura $1/T$	42
Figura 13 - Solubilidade ideal dos sólidos expressa em fração molar (x_s) em função da temperatura (T)	43
Figura 14 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração molar (x_s) em função da concentração da solução binária (x_1) pela temperatura utilizada na realização dos experimentos	45
Figura 15 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração mássica (w_s) em função da concentração da solução líquida binária (x_1) pela temperatura utilizada na realização dos experimentos	46
Figura 16 - Comportamento dos parâmetros J_1 e J_2 em função da temperatura (T) para algumas soluções avaliadas.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção de açúcares presentes nas matérias primas hemicelulósicas	18
Tabela 2 - Estudos publicados sobre a solubilidade da xilose e do xilitol.....	23
Tabela 3 - Fonte e pureza dos reagentes utilizados.....	26
Tabela 4 - Comparação entre valores experimentais e dados da literatura: índice de refração (n_D) a 293,15 K e massa específica (ρ) a 298,15 K dos solventes puros	34
Tabela 5 - Solubilidade ideal (χ_s^{ideal}) da xilose e do xilitol em função da temperatura (T)	43
Tabela 6 - Parâmetros ajustáveis (J_i) e desvio relativo médio (DRM%) para o ajuste do modelo de Jouyban-Acree.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS

Grandezas

<i>E</i>	Função erro
<i>H</i>	Entalpia
<i>J</i>	Parâmetro ajustável de Jouyban-Acree
<i>MM</i>	Massa molar
<i>m</i>	Quantidade de matéria (massa)
<i>n</i>	Quantidade de matéria (mol)
<i>n_D</i>	Índice de refração
<i>R</i>	Constante universal dos gases
<i>T</i>	Temperatura
<i>w</i>	Fração mássica
<i>x</i>	Fração molar

Letras Gregas

∂	Derivada parcial
Δ	Variação
ρ	Massa específica

Índices Inferiores

A	Componente A
B	Componente B
F	Fusão
i	Componente i, índice do parâmetro de Jouyban Acree
s	Sólido
T	Total
1	Componente água
2	Componente glicol

Índices Superiores

Cal	Calculado
Exp	Experimental
ideal	Comportamento ideal
Lit	Literatura
0	Componente puro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REFERÊNCIAL TEÓRICO	18
3.1	MATÉRIAS PRIMAS HEMICELULÓSICAS	18
3.2	SOLVENTES	20
3.3	MÉTODOS DE SOLUBILIDADE	20
3.4	SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS EM LÍQUIDOS.....	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1	MATERIAIS	25
4.1.1	Vidrarias.....	25
4.1.2	Outros Materiais	25
4.1.3	Reagentes	26
4.1.4	Equipamentos.....	26
4.2	MÉTODOS.....	27
4.2.1	Preparo das soluções líquidas binárias	27
4.2.2	Metodologia de solubilidade	28
4.2.3	Curvas de calibração	30
4.3	SOLUBILIDADE IDEAL.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1	REAGENTES.....	34
5.2	TESTE DE METODOLOGIA	34
5.3	CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	35
5.4	SOLUBILIDADE NA ÁGUA EM COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	37
5.5	SOLUBILIDADE DO XILITOL EM COMPARAÇÃO COM A XILOSE	38
5.6	SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	39
5.7	SOLUBILIDADE IDEAL.....	42
5.8	SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO BINÁRIO	44
5.9	MODELO DE JOUYBAN-ACREE.....	47
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICES	57

APÊNDICE A - Equações geradas pelas curvas de calibração da xilose	57
APÊNDICE B - Equações geradas pelas curvas de calibração do xilitol	58
APÊNDICE C - Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em água/etilenoglicol	59
APÊNDICE D - Solubilidade do xilitol e da xilose (w_s) em água/etilenoglicol	60
APÊNDICE E - Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em água/1,2-propilenoglicol	61
APÊNDICE F - Solubilidade do xilitol e da xilose (w_s) em água/1,2-propilenoglicol	62

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aprimoramento de processos industriais é um dos focos quando o assunto é melhorar o sistema de produção e a gestão de qualidade das indústrias. Para a otimização e projeto de processos, são necessárias diversas informações de caráter científico. Muitos dos questionamentos vinculados a tais demandas são respondidos por estudos em termodinâmica de soluções. Dentre estes estudos, destaque pode ser dado para ensaios experimentais de solubilidade.

A solubilidade pode ser definida como a capacidade de um solvente em dissolver um soluto. O fenômeno existe, devido à afinidade entre as moléculas de soluto e solvente, como um reflexo das interações moleculares (BRITO, 2007). A capacidade de um líquido em solubilizar um sólido é estabelecida sob condições de saturação, ou seja, no momento que as moléculas do solvente não possuem mais a capacidade de solubilizar as moléculas do soluto nas condições estabelecidas.

Processos industriais que apresentam reações químicas envolvendo um sólido solubilizado, necessitam de dados de solubilidade para estabelecer as condições estequiométricas da reação e a seletividade. Além disso, reações que não apresentam conversão completa necessitam de processos de separação. Dentre os processos de separação, a cristalização desempenha um papel importante, pois a separação tem como ponto de partida a saturação da solução.

Atualmente, um dos desenvolvimentos industriais que mais chamam à atenção devido a necessidade de meios reacionais e processos de separação encontram-se no conceito de biorrefinarias. Estas unidades, consideradas como a chave para o acesso a uma produção integrada de produtos químicos, materiais, combustíveis e energia (KAMM et al., 2009), tem como base a conversão da biomassa (RODRIGUES, 2011). A produção de compostos químicos produzidos a partir da biomassa é caracterizada pela redução na emissão de carbono, quando comparados a produtos derivados do petróleo (MABEE; SADDLER, 2006).

A biomassa, formada por biopolímeros como celulose, hemicelulose, lignina e amido (McKENDRY, 2002), é abundantemente distribuída no planeta estando presente nas florestas e plantações, bem como nos resíduos de sua exploração e transformação. Por ser uma matéria prima de fácil acesso e apresentar alto valor agregado, é crescente o interesse científico e tecnológico pela sua utilização sob uma ótica de energia renovável.

No ano de 2004, o departamento de energia dos Estados Unidos da América divulgou uma lista de moléculas promissoras que funcionam como blocos de construção dos produtos

químicos, conhecidos como *building blocks*, afim de direcionar os pesquisadores para o desenvolvimento de novas tecnologias. Holladay et al., (2007) e Bozell e Petersen (2010) realizaram atualizações desta lista.

Dentre os *building blocks* destaca-se o xilitol, uma fonte potencial de glicol, podendo ser utilizado como matéria prima na produção de reagentes químicos de grande interesse pela indústria, como o etilenoglicol, propilenoglicol e butilenoglicol. A produção de etilenoglicol e propilenoglicol a partir do xilitol apresenta um bom rendimento, sendo esse em torno de 80% (WERPY; PETERSEN, 2004).

O processo produtivo do xilitol por rota química tem sua origem na xilose, um composto derivado de materiais hemicelulósicos sendo amplamente encontrada em sua forma *in natura* em madeiras e subprodutos da indústria agrícola, como palhas e bagaços. O processo industrial da conversão da xilose em xilitol envolve diferentes etapas sendo as mais importantes a hidrólise, a hidrogenação catalítica e a separação por cristalização (GÍRIO et al., 2010).

Tanto a xilose como o xilitol possuem inúmeras utilidades na indústria de alimentos, química e farmacêutica. Dentre estas, apresentam destaque como possíveis substitutos da sacarose em alimentos, substratos na produção de etanol, resinas e também na elaboração de polímeros de plásticos biodegradáveis, entre outras (SÁNCHEZ et al., 2004; RAO et al., 2016).

Em virtude do apresentado, fica evidente o papel da solubilidade no desenvolvimento de novos produtos, novas aplicações e métodos de purificação. A grande maioria dos estudos apresentados na literatura estão associados à solubilidade da xilose e do xilitol em água e álcoois. Fato motivador para a realização do presente trabalho é a inexistência de estudos de solubilidade, tanto da xilose, como do xilitol, em soluções formadas por água e glicóis.

2 OBJETIVOS

A seguir estão dispostos os objetivos para a realização deste trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar experimentalmente a solubilidade da xilose e do xilitol em soluções líquidas binárias formadas por água/etilenoglicol, água/1,2-propilenoglicol, utilizando método refratométrico na faixa de temperatura entre 293,15 K à 323,15 K.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar a solubilidade da xilose e do xilitol em solução líquidas binárias.

Avaliar a influência das temperaturas de 293,15 K, 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K, 313,15 K, 318,15 K e 323,15 K na solubilidade.

Estudar a influência da composição molar da solução líquida binária na solubilidade da xilose e do xilitol.

Avaliar a habilidade da refratometria no estudo de solubilidade.

Avaliar a capacidade do modelo de Jouyban-Acree na correlação dos dados de solubilidade.

3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

Nesta sessão são apresentados breves referências teóricas sobre os componentes utilizados neste trabalho, assim como do método de ensaio utilizado.

3.1 MATÉRIAS PRIMAS HEMICELULÓSICAS

As matérias primas provenientes das hemiceluloses são renováveis, abundantes e baratas. Sua obtenção não compete com a produção de alimentos ou com a ração animal, sendo provenientes principalmente de resíduos industriais e agrícolas (LIMAYEM; RICKE, 2012).

As hemiceluloses são o segundo mais abundante material orgânico renovável de origem vegetal, formada por diferentes polissacarídeos, como xilose, arabinose, glicose, manose e galactose, assim como os ácidos orgânicos, urônico e acético (GÍRIO et al., 2010; SAHA, 2003).

São constituídas em sua maior porcentagem por açúcares fermentescíveis, como a glicose e xilose, podendo ser empregadas para a produção de combustíveis e produtos químicos (PEREIRA, 2007). A proporção de açúcares varia de acordo com o material analisado conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 - Proporção de açúcares presentes nas matérias primas hemicelulósicas

Composição (g.100g material seco⁻¹)	Xilose	Arabinose	Manose	Galactose	Ácido Urônico	Grupo acetil
Bagaço de cana	20,5-25,6	2,3-6,3	0,5-0,6	1,6	-	-
Casca de arroz	17,7	1,9	-	-	-	1,62
Casca da soja	19,6	5,9	-	-	2,0	0,6
Palha de arroz	14,8-23,0	2,7-4,5	1,8	0,4	-	-
Sabugo de milho	28,0-35,3	3,2-5,0	-	1,0-1,2	3,0	1,9-3,8
Pinho (Madeira mole)	5,3-10,6	2,0-4,2	5,6-13,3	1,9-3,8	2,5-6,0	1,2-1,9
Eucalipto	14,0-19,1	0,6-1,0	1,0-2,0	1,0-1,9	2,0	3,0-3,6

Fonte: GÍRIO et al., (2010).

Como apresentado na Tabela 1, a xilose é encontrada na sua forma *in natura* em maior quantidade em resíduos da indústria agrícola e em madeiras, ao contrário das demais

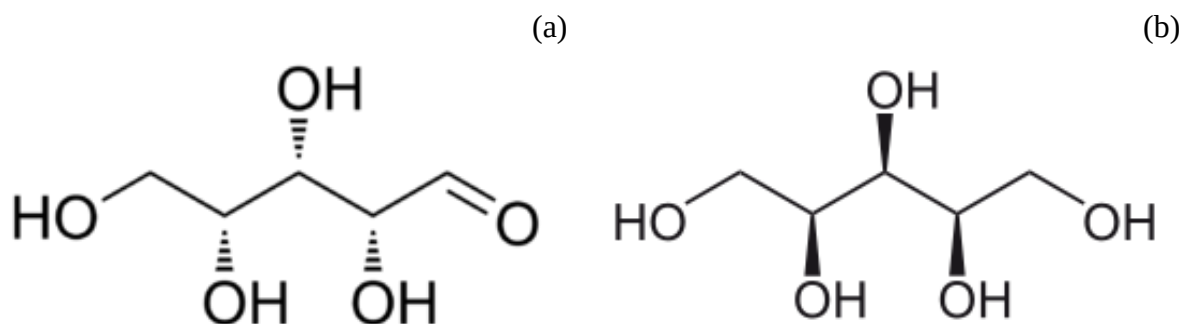
hemiceluloses (GÍRIO et al., 2010). Desta forma, viabilizando o uso da mesma através do reaproveitamento de resíduos agrícolas.

A xilana, mais comumente encontrada na parede celular de plantas terrestres, é composta principalmente por xilose, sendo que a partir dela são provenientes o xilitol e o etanol (ARISTIDOU; PENTTILA, 2000; ADSUL et al., 2004).

A xilose é um monossacarídeo isolado a partir da madeira. Sua obtenção ocorre através da xilana presente em alguns materiais celulósicos, derivada das hemiceluloses, sendo um dos principais constituintes de biomassa (TRAN et al., 2004).

Normalmente a partir da hidrogenação da xilose é obtido o xilitol. Os autores, Rao et al., (2016); Sánchez et al., (2004) relatam que a xilose pode ser usada como substrato nas produções de etanol, xilitol, ácidos acético e lático, polímeros de plásticos biodegradáveis e resinas, entre outras. A Figura 1 apresenta as estruturas químicas da xilose e do xilitol.

Figura 1 - Estruturas químicas da xilose e do xilitol



Fonte: Autor desconhecido, 2018

(a): estrutura química da xilose; (b) estrutura química do xilitol

O xilitol é um importante açúcar que além de ser utilizado como substituto da sacarose para diabéticos, devido a sua independência de insulina para aderir às vias glicogenolíticas, apresenta alto poder anticariogênico, controla o mau hálito e previne infecções de otite aguda em crianças. Os principais ramos de uso do xilitol são a produção de alimentos, produtos de perfumaria, farmacêutica e química (UHARI et al., 1998; GRILLAUD et al., 2005; RIVAS et al., 2006; MARTÍNEZ et al., 2015).

O xilitol é produzido a partir da xilose por rota química ou biotecnológica, embora recentemente pesquisadores estão desenvolvendo um processo de obtenção do xilitol com base na bioconservação de dextrose em xilose e subsequente hidrogenação a xilitol (TRAN et al., 2004).

De acordo com Uittamo et al., (2011), o xilitol reduz notavelmente a produção de acetaldeído carcinogênico formada por espécies de *Candida*. O acetaldeído é um produto tóxico e mutagênico, formado a partir de fermentação alcoólica. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o uso do xilitol em alimentos não apresenta limites máximos para a sua adição (BRASIL, 2001).

3.2 SOLVENTES

O etilenoglicol e o propilenoglicol são substâncias químicas de ampla importância comercial, utilizadas como fluidos funcionais, assim como para a síntese de resinas, fibras e fármacos. Atualmente, são produzidos na indústria petroquímica através de transformação de etileno e propileno, derivados do petróleo (HUANG et al., 2014).

O etilenoglicol, ou como também é conhecido 1,2-etanodiol, é um diol, que foi obtido pela primeira vez em 1859 pelo químico francês Charles-Adolphe Wurtz. No ano de 2010, o consumo de etilenoglicol era cerca de 20 milhões de toneladas, com uma estimativa de aumento de 10% ao ano. Ele sustenta quase todos os aspectos da vida cotidiana, associados com energia, produtos químicos, automotivos, têxteis, transporte, e tecnologias de fabricação. Por este motivo, tem atraído interesse dos pesquisadores em campos interdisciplinares (YUE et al., 2012).

Atualmente no setor petroquímico o etilenoglicol é produzido a partir da oxidação do etileno, derivado do petróleo. Ele é utilizado como intermediário na produção de fibras e poliésteres, resinas, plásticos e também como fluido anticongelante (ZHANG et al., 2000; SOTÁK et al., 2013).

O propilenoglicol ou 1,2-propanodiol, também é um diol, não volátil, incolor, praticamente inodoro, solúvel em água, higroscópico e atóxico. Sua obtenção pode ser feita a partir da hidratação do óxido de propileno nas indústrias petroquímicas, as quais são fontes não renováveis, ou pela hidrólise de biomassa, como o xilitol (SOLOMONS; FRYHLE, 2007; DOW, 2012).

3.3 MÉTODOS DE SOLUBILIDADE

Ensaio de solubilidade podem ser conduzidos por métodos sintéticos ou por métodos analíticos. Métodos sintéticos são aqueles que não requerem a retirada de uma amostra para determinar a quantidade de sólido solubilizado na solução. Quantidades conhecidas de sólido e

líquido (solubilidade fixada) são ensaiadas a fim de determinar a temperatura onde existe o equilíbrio de fases. Usualmente, o processo de solubilização é acompanhado por um aquecimento de forma que um dispositivo óptico, como por exemplo um laser, é utilizado no monitoramento do desaparecimento da fase sólida.

O uso de lasers e sensores de temperatura acoplados a sistemas computacionais (placa de aquisição de dados) vem sendo cada vez mais utilizados para a verificação da solubilidade, devido ao fato de possuírem uma metodologia relativamente mais rápida comparada aos demais métodos.

No método, a intensidade de um feixe de luz emitido por um laser é monitorada ao atravessar a solução contendo sólido e líquido em agitação. A diminuição do espalhamento da luz é associada a um aumento do sinal recebido pelos sensores e enviado ao sistema computacional indicando uma diminuição das partículas sólidas presentes naquele sistema. A temperatura de formação de duas fases é determinada cruzando-se os valores do sensor de temperatura com os valores do sensor do laser (WANG et al., 2007b).

Já os métodos analíticos, conduzidos a temperatura constante, necessitam da retirada de uma amostra da solução em equilíbrio com uma fase sólida com posterior quantificação da solubilidade. Os ensaios mais comumente aplicados na avaliação das amostras são a gravimetria, a cromatografia e a refratometria.

Na determinação da solubilidade por gravimetria as amostras são evaporadas para completa remoção do solvente e a solubilidade é calculada conhecendo-se as massas inicial e final de cada amostra. O método, apesar de simples e barato, é bastante demorado e não pode ser aplicado a líquidos que possuem elevada pressão de vapor (GALVÃO et al., 2016).

Na determinação da solubilidade por cromatografia os ensaios são rápidos e precisos, porém os equipamentos são muito caros e necessitam de operadores com treinamento especializado.

3.3.1 Solubilidade por refratometria

Quando uma onda é emitida sobre uma fronteira de dois meios, onde as velocidades de propagação são diferentes, parte dessa onda é refletida e parte é transmitida (TIPLER, 2000). O índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio. Quando ocorre a solubilização de um sólido em um líquido, a velocidade da luz que atravessa o meio diminui proporcionando um aumento no índice de refração.

Devido à elevada precisão na sua determinação, o índice de refração vem ganhando espaço na indústria de alimentos, indústria farmacêutica e na indústria química. Sua aplicação está geralmente associada ao monitoramento e controle de processos bem como no monitoramento da pureza de produtos acabados.

A utilização do índice de refração em estudos de solubilidade de sólidos em líquidos possui inúmeras vantagens em relação a outros métodos; apesar da necessidade de curvas de calibração previamente construídas, a determinação da solubilidade é praticamente instantânea; o equipamento é relativamente barato, de baixa manutenção e ocupa pouco espaço.

Assim como em outros métodos, a determinação da solubilidade por índice de refração também apresenta as suas desvantagens. Devido ao seu modo de funcionamento, o refratômetro não opera a temperaturas muito elevadas, além do que, já que as leituras são realizadas sobre o cristal óptico do equipamento, componentes que evaporam rapidamente, como álcoois e cetonas, não devem ser ensaiados.

3.4 SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS EM LÍQUIDOS

A solubilidade é a capacidade que certas substâncias possuem para se dissolver em outras. A condição de solubilidade pode ser experimentalmente determinada aquecendo uma suspensão e observando a temperatura de saturação em que os sólidos são completamente dissolvidos (SILVA, 2010).

A solubilidade pode ser definida como a quantidade em que um solvente consegue dissolver um soluto, levando em consideração suas afinidades e interações moleculares (BRITO, 2007).

Com os estudos de equilíbrio sólido-líquido se obtém informações que podem ser úteis para o desenvolvimento e otimização de processos, envolvendo os açúcares e moléculas relacionadas, além de fornecer conhecimento para entender o fenômeno da dissolução e ajudar o desenvolvimento de modelos e teorias (GALVÃO et al., 2016).

Na literatura, constam alguns trabalhos em que a solubilidade da xilose e do xilitol já foi investigada. Disponível na Tabela 2, estão estes trabalhos, sendo que eles foram realizados tanto com métodos sintéticos, como analíticos, em uma ampla faixa de temperatura e diversificados solventes. Porém, não há trabalhos que apresentem o uso dos solventes etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol no estudo da solubilidade destes açúcares.

Entre os estudos publicados sobre a solubilidade do xilitol (Tabela 2), observa-se que apenas quatro deles foram realizados utilizando métodos analíticos, os demais foram avaliados

através de métodos sintéticos, demonstrando o interesse dos autores por este tipo de metodologia.

Tabela 2 - Estudos publicados sobre a solubilidade da xilose e do xilitol

Solvente	T (K)	Metodologia	Referência
Xilitol			
(1)	303 - 358	Analítico	BENSOUISSI et al., 2010
(1); (2); (11)	310	Analítico	BOUCHARD et al., 2007
(3)	289 - 345	Analítico	CARNEIRO et al., 2012
(3)	294 - 384	Sintético	CONCEIÇÃO et al., 2012
(1); (4); (9)	303 - 328	Sintético	HAO et al., 2006
(3)	373	Sintético	PAYNE; KERTON, 2010.
(2); (5); (13)	293 - 323	Sintético	WANG et al., 2007a
(1); (2); (11)	278 - 323	Sintético	WANG et al., 2013
(1); (5); (6); (7); (8); (9); (10)	293 - 343	Sintético	WANG et al., 2007b
(3)	288 - 339	Analítico	CARNEIRO et al., 2013
Xilose			
(1); (2); (11)	283 - 333	Analítico	MARTINEZ et al., 2011.
(1); (4); (12)	295 - 353	Sintético	PUTTEN et al., 2014.
(3)	313 - 333	Analítico	MOHAN et al., 2015.
(1); (11)	278 - 298	Analítico	GONG et al., 2012
(1); (11)	298	Analítico	GABAS et al., 1988
(1)	298 - 348	Sintético	JÓNSDÓTTIR et al., 2002
(1)	293 - 303	Analítico	GRAY et al., 2003

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(1) água; (2) etanol; (3) líquidos iônicos; (4) metanol; (5) acetona; (6) N,N-Dimetilformamida; (7) 1-butanol; (8) tolueno; (9) 1-pentanol; (10) 2-propanol; (11) água + etanol; (12) água + metanol; (13) etanol + acetona;

Ainda sobre a solubilidade do xilitol, os trabalhos apresentaram uma ampla faixa de temperatura avaliada, sendo ela abrangente entre 278 K a 384 K. Os líquidos puros e soluções contendo água, álcoois e líquidos iônicos foram os solventes mais utilizados pelos autores.

Nos estudos disponíveis na literatura, em que a solubilidade da xilose foi avaliada (Tabela 2), apenas dois autores realizaram seus trabalhos utilizando de métodos sintéticos, os demais autores avaliaram a solubilidade com o auxílio de métodos analíticos.

Assim como para o xilitol, as publicações referentes à xilose também apresentaram uma ampla faixa de temperatura estudada, que percorreu entre 278 K e 353 K. Já os líquidos puros e soluções mais investigados pelos autores foram aqueles contendo água e álcoois.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente seção são apresentados todos os materiais e metodologias aplicadas no desenvolvimento deste trabalho.

4.1 MATERIAIS

A seguir serão listados os materiais utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

4.1.1 Vidrarias

As vidrarias utilizadas na elaboração deste trabalho estão descritas a seguir:

- Balão volumétrico 10 mL;
- Balão volumétrico 250 mL;
- Bastão de vidro;
- Béquer 100 mL;
- Béquer 250 mL;
- Células de equilíbrio encamisadas 50 mL;
- Dessecador;
- Erlenmeyer 500 mL;
- Funil;
- Proveta 50 mL;
- Tubos de ensaio 10 mL;
- Vidro relógio.

4.1.2 Outros Materiais

Outros materiais que também foram utilizados para a realização do trabalho estão descritos a seguir:

- Algodão;
- Barras magnéticas;
- Garras metálicas;
- Mangueiras de silicone;

- Papel absorvente;
- Pinça;
- Pipetas de Pasteur de plástico;
- Rolhas de silicone;
- Suporte universal;

4.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados no trabalho (Tabela 3) foram adquiridos com pureza superior a 99%, sendo que a água utilizada foi deionizada e os reagentes sólidos submetidos a um processo de secagem em estufa a 353,15 K e posteriormente acondicionadas em dessecador até o início do experimento.

Tabela 3 - Fonte e pureza dos reagentes utilizados

Componentes	Origem	Fração Mássica*	Método Analítico	Purificação
água	laboratório	-	refratometria	deionização
etilenoglicol	Vetec/Brasil	>99,5%	refratometria	-
1.2-propilenoglicol	Vetec/Brasil	>99,5%	refratometria	-
xilose	Sigma Aldrich/China	>99,0%	-	secagem
xilitol	Chem Cruz/EUA	>99,0%	-	secagem
ácido adípico	Sigma Aldrich/EUA	>99,5%	-	secagem

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

*Atestado pelo fornecedor

A fim de avaliar a pureza dos solventes utilizados foram realizados ensaios de índice de refração e massa específica. As leituras refratométricas foram efetuadas em um refratômetro digital de bancada.

Os ensaios de massa específica foram feitos em picnômetro de 25 ml calibrado com água a 298,15 K. Os resultados indicaram que os solventes adquiridos possuíam qualidade suficiente para a realização do trabalho.

4.1.4 Equipamentos

Todos os equipamentos utilizados durante o decorrer deste trabalhos são pertencentes ao Laboratório ApTher – Termofísica Aplicada, e estão apresentados logo abaixo:

- Agitadores magnéticos marca LAB 1000, modelo MS-PB;

- Banho termostático marca TECNAL modelo TE-2005;
- Banho termostático modelo TE – 054 MAG da marca TECNAL;
- Estufa de secagem marca DELEO;
- Refratometro digital de bancada marca ATAGO modelo RX-5000i.

4.2 MÉTODOS

A seguir serão apresentados os procedimentos técnicos utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

4.2.1 Preparo das soluções líquidas binárias

As soluções líquidas binárias foram preparadas sempre em dias que antecediam o experimento de solubilidade e em quantidades suficientes para a realização dos experimentos.

Foram elaboradas soluções líquidas binárias formadas por água/etilenoglicol e água/1,2-propilenoglicol. As concentrações estudadas foram de 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 e 0, sendo 1 o componente puro água e 0 o componente puro glícol. As concentrações iniciavam em componente puro água e aumentavam gradativamente em glícol.

Assumindo uma solução binária formada por dois componentes A e B a composição molar pode ser calculada em concordância com as Equações (1) a (5), nas quais, x_A é a fração molar do componente A, x_B é a fração molar do componente B, n_A é o número de mols do componente A, n_B é o número de mols do componente B, m_A é a massa do componente A, m_B é a massa do componente B, m_T é a massa total da solução a ser preparada, MM_A é a massa molar do componente A e MM_B é a massa molar do componente B.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1)$$

$$n_A = \frac{m_A}{MM_A} \quad (2)$$

$$n_B = \frac{m_B}{MM_B} \quad (3)$$

$$x_A + x_B = 1 \quad (4)$$

$$m_A + m_B = m_T \quad (5)$$

Fixando-se a fração molar do componente de interesse e assumindo uma massa total da solução binária a ser preparada calcula-se as quantidades individuais de cada componente no preparo da solução.

4.2.2 Metodologia de solubilidade

As realizações dos experimentos de solubilidade ocorreram no Laboratório ApTher – Termofísica Aplicada, fundado e coordenado pelo Professor Dr. Alessandro Cazonatto Galvão, o qual é o orientador deste trabalho.

Os sólidos foram submetidos a estufa por 1 hora, sendo a xilose na temperatura de 343,15 K e o xilitol na temperatura de 353,15 K e posteriormente foram acondicionados em dessecador até o início do experimento, para que não absorvessem umidade. As soluções foram preparadas no dia anterior ao experimento, em vidrarias previamente secas em estufa, para evitar também interferência pela umidade.

O estudo do equilíbrio sólido-líquido foi conduzido em vaso de vidro encamisado, célula de equilíbrio (Figura 2), com volume útil de 63 mL, acoplada a um banho termostático, para que o experimento ocorresse a temperatura constante de 293,15 K a 323,15 K com intervalos de 5 K.

Figura 2 - Células de vidro encamisado de 63 mL



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

No interior das células, foram adicionadas quantidades conhecidas de soluto e solvente, ou solução, fazendo com que todo o volume fosse preenchido, já na parte externa das mesmas, ocorria a circulação de água na temperatura ajustada para a realização do experimento.

As células foram fechadas com rolhas de borracha, presas por garras e acondicionadas sob um agitador magnético. Após a estabilização da temperatura de ensaio, a solução permaneceu em agitação por um período de 3 horas a fim de atingir a saturação do solvente. A temperatura da solução no interior da célula foi monitorada por um termômetro de bulbo com incerteza de $\pm 0,5$ K.

A solução permaneceu sem agitação por um período de 24 horas, para que ocorresse o equilíbrio das fases, fazendo com que o sólido em excesso que estava em suspensão durante a agitação ficasse depositado no fundo da célula e o solvente com o sólido solubilizado na parte superior.

Após o período de separação das fases, a rolha de borracha foi removida e substituída por um conta gotas de vidro. O conta gotas possuía sua ponta externa conectada a uma mangueira de borracha (tetina de aproximadamente 3 cm de comprimento), vedada por um pequeno grampo metálico de modo que o interior das partes imersas não fosse preenchido pela solução. Estes grampos foram removidos cuidadosamente para que a solução ocupasse a parte interna do conta gotas.

A fim de alcançar maior produtividade experimental, foram utilizadas 3 células de equilíbrio ligadas em série a um mesmo banho termostático, gerando assim 3 pontos de solubilidade.

Figura 3 - Aparato experimental



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

De cada célula em equilíbrio, foram retiradas três amostras, sendo feita a amostragem em triplicata. Essas amostras foram adicionadas em tubos de ensaio, os quais foram acondicionados em um banho termostático com agitação interna, na temperatura de 325,15 K, para que permanecessem a temperatura constante enquanto eram retiradas as outras alíquotas de amostra. Cada amostra presente em um tubo de ensaio foi lida em duplicata, totalizando seis leituras para cada ponto experimental.

As amostras foram avaliadas realizando leitura refratométrica de forma que os valores foram convertidos em resultados de solubilidade utilizando curvas de calibração previamente construídas na temperatura de 325,15 K. As leituras refratométricas foram efetuadas em um refratômetro digital de bancada com incerteza de ± 0.00004 e ajuste de temperatura. Todo o aparato experimental está representado pela Figura 3.

A fim de avaliar a eficiência do método, foram realizados ensaios da solubilidade do ácido adípico em água, a diferentes temperaturas e os resultados obtidos foram comparados com valores disponíveis na literatura.

4.2.3 Curvas de calibração

Para cada componente puro e solução líquida binária avaliada, foi construída uma curva de calibração abrangendo vasto intervalo de concentração.

Em balões volumétricos de 10 mL foram adicionadas quantidades conhecidas dos sólidos e dos líquidos, sendo que para cada balão aumentou-se gradativamente a quantidade de sólido presente, mantendo sempre a mesma quantidade de líquido (Figura 4).

Figura 4 - Método de elaboração das curvas de calibração



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Após o preparo das concentrações os balões eram acondicionados em um banho termostático com agitação interna (Figura 5), na temperatura de 325,15 K, onde realizava-se a agitação manual dos mesmos, até a completa solubilização do sólido pelo líquido.

Após a solubilização completa do sólido, leituras refratométricas foram realizadas em triplicata com posterior construção da curva de calibração.

Todas as curvas de calibração foram ajustadas por um polinômio de segunda ordem. Nos apêndices A e B estão apresentadas as tabelas contendo as equações geradas e o coeficiente de determinação para cada ajuste (R^2).

Figura 5 - Balões volumétricos acondicionados em banho termostático anteriormente a leitura refratométrica



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

4.2.4 Ajuste dos Dados pelo modelo de Jouyban-Acree

Com a finalidade de ilustrar o comportamento da solubilidade, os resultados experimentais foram correlacionados pelo modelo de Jouyban-Acree (ACREE JR., 1992; JOUYBAN, 2008) representado pela Equação (6) na qual x_s representa a solubilidade expressa como fração molar.

As frações molares dos componentes 1 e 2 na solução líquida binária são descritos por x_1 e x_2 . Por fim, x_1^0 e x_2^0 simbolizam a solubilidade nos componentes puros 1 e 2 e J_i são os parâmetros ajustáveis.

$$\ln x_s = x_1 \ln x_1^0 + x_2 \ln x_2^0 + x_1 x_2 \sum_{i=0}^2 \frac{J_i}{T} (x_1 - x_2)^i \quad (6)$$

Os coeficientes J_i foram calculados em função da temperatura de forma que a resolução do sistema linear foi feita por minimização dos erros aplicando o método dos mínimos quadrados conforme descrito pela Equação (7). A minimização da função erro é expressa pela Equação (8).

$$E(J_i) = \sum_1^{N_p} (\ln x_s^{\text{Exp}} - \ln x_s^{\text{Cal}})^2 \quad (7)$$

$$\frac{\partial E}{\partial J_i} = -2 \sum_1^{N_p} (\ln x_s^{\text{Exp}} - \ln x_s^{\text{Cal}}) \left(\frac{\partial \ln x_s^{\text{Cal}}}{\partial J_i} \right) = 0 \quad (8)$$

Os desvios relativos médios (DRM%) existentes entre os valores calculados pelo modelo x_s^{Cal} e os valores experimentais x_s foram determinados pela Equação (9) na qual N_p é o número de pontos experimentais.

$$\text{DRM\%} = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{x_s^{\text{Exp}} - x_s^{\text{Cal}}}{x_s^{\text{Exp}}} \right| \quad (9)$$

4.3 SOLUBILIDADE IDEAL

Em uma solução ideal considera-se que as forças intramoleculares presentes na solução são iguais independente dos componente químicos envolvidos. Esta afirmação traz como consequência que a variação de entalpia de mistura é igual a zero e a variação de entropia depende exclusivamente da concentração, de forma que, qualquer solução de composição pré definida ou componente puro terá o mesmo comportamento quando submetido a uma transformação. Exemplos deste conceito são encontrados na aplicação da equação dos gases ideais e nos ciclos térmicos de Carnot.

Em relação a solubilidade de um sólido em um líquido o processo de dissolução independe das interações entre soluto e solvente, dependendo apenas da energia necessária para

romper a estrutura cristalina do sólido. Esta energia é representada pela entalpia de fusão, conforme apresenta a Equação (10).

$$\ln(x_s^{\text{ideal}}) = \frac{-\Delta H_F}{RT_F} \ln\left(\frac{T_F}{T}\right) \quad (10)$$

Na Equação 10, x_s^{ideal} representa a solubilidade ideal do componente, ΔH_F é a entalpia de fusão do sólido, T_F é a temperatura de fusão do sólido, T representa a temperatura de ensaio e R é a constante universal dos gases. No presente trabalho a temperatura e entalpia de fusão da xilose e do xilitol foram consideradas respectivamente 416,15 K e 31,7 kJ mol⁻¹ (ROOS, 1993), 368,0 K e 37,7 kJ mol⁻¹ (CARPENTIER et al., 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos neste trabalho e suas respectivas considerações.

5.1 REAGENTES

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos de índice de refração e massa específica em comparação com valores disponíveis na literatura.

Tabela 4 - Comparação entre valores experimentais e dados da literatura: índice de refração (n_D) a 293,15 K e massa específica (ρ) a 298,15 K dos solventes puros

Componente	n_D^{Exp}	n_D^{Lit}	ρ^{Exp}	ρ^{Lit}
água	1,33299	1,3330 ^a ; 1,33299 ^e	0,99705	0,99702 ^f ; 0,9982 ^g
etilenoglicol	1,43159	1,4319 ^a ; 1,4315 ^b	1,10972	1,1084 ^h ; 1,1096 ⁱ
1.2-propilenoglicol	1,43262	1,43247 ^c ; 1,43297 ^d	1,03274	1,03259 ^j ; 1,03286 ^k

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

^a Tsierkezos e Molinou (1998), ^b Jiménez et al. (2001), ^c Zivkovic et al. (2014), ^d Fontao e Iglesias (2002), ^e CRC Handbook of Chemistry and Physics (1977-1978), ^f Herráez e Belda (2006), ^g Morrone e Francesconi (2012), ^h Albuquerque et al. (1996), ⁱ Li et al. (2010), ^j Bajic et al. (2013), ^k Li et al. (2008).

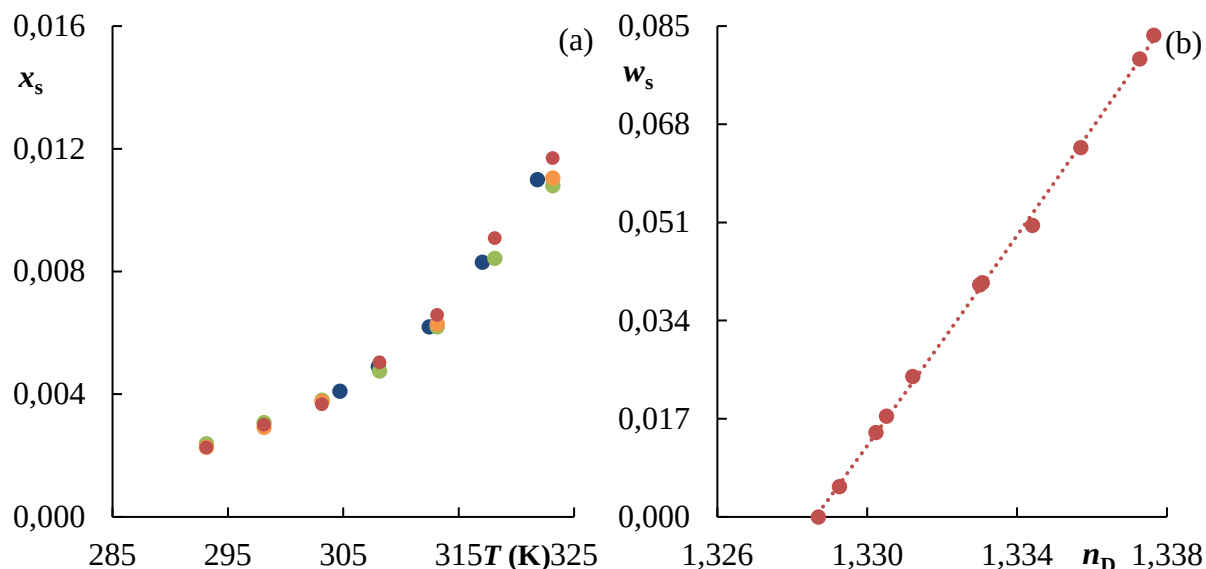
Observa-se com a Tabela 4, que os resultados experimentais estão próximos dos resultados encontrados pelos autores citados, comprovando assim, a qualidade dos reagentes utilizados neste trabalho.

5.2 TESTE DE METODOLOGIA

Para testar a eficiência do ensaio de solubilidade por refratometria, foi determinada a solubilidade do ácido adípico em água a diferentes temperaturas. A Figura 6 ilustra a curva de calibração utilizada e apresenta os resultados obtidos em comparação com os dados disponíveis na literatura. A Equação (11) ilustra a curva de calibração utilizada com o coeficiente de determinação 0,99911.

$$w_s = 27,85375 n_D^2 - 65,09849 n_D + 37,32284 \quad (11)$$

Figura 6 - Solubilidade do ácido adípico em água a diferentes temperaturas T



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) comparação dos resultados de solubilidade expressas em fração molar x_s em função da temperatura T : • Mao et al., (2009); • Apelblat-Manzurola (1987); • Gaivoronskii-Granzhan (2005); • Resultados experimentais; (b) comportamento da solubilidade em fração mássica w_s em função do índice de refração n_D .

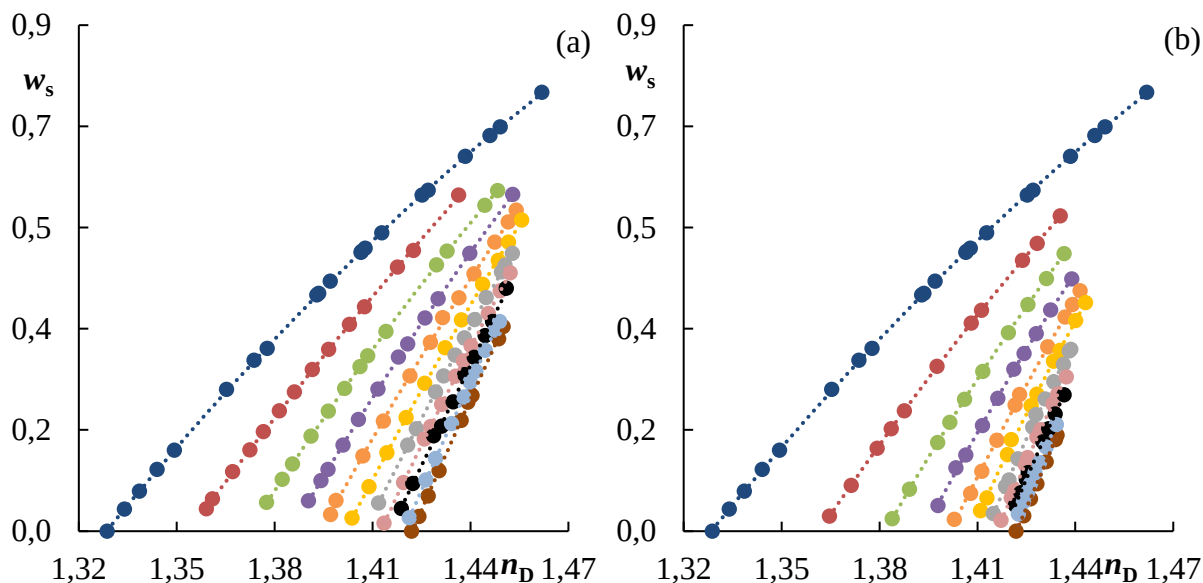
Como observa-se na Figura 6, os resultados experimentais e os valores disponíveis na literatura estão em concordância na faixa de temperatura avaliada. O maior desvio foi encontrado na temperatura de 323,15 K. Apelblat-Manzurola (1987) obtiveram o valor de 0,01080, já Gaivoronskii-Granzhan (2005) encontraram em seus estudos o valor de 0,01104, enquanto em este trabalho, foi de 0,01169. O desvio existente entre os dados deste trabalho e os citados na literatura são respectivamente 5,6% e 7,6%.

A partir desta comparação, pode-se observar que a metodologia definida é satisfatória para o estudo da solubilidade, devido ao fato em que os valores deste trabalho e os encontrados na literatura apresentam-se próximos.

5.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para cada solução binária estudada, foi realizado uma curva de calibração refratométrica. As Figuras 7 e 8 apresentam as curvas de calibração da xilose e do xilitol, em água, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol.

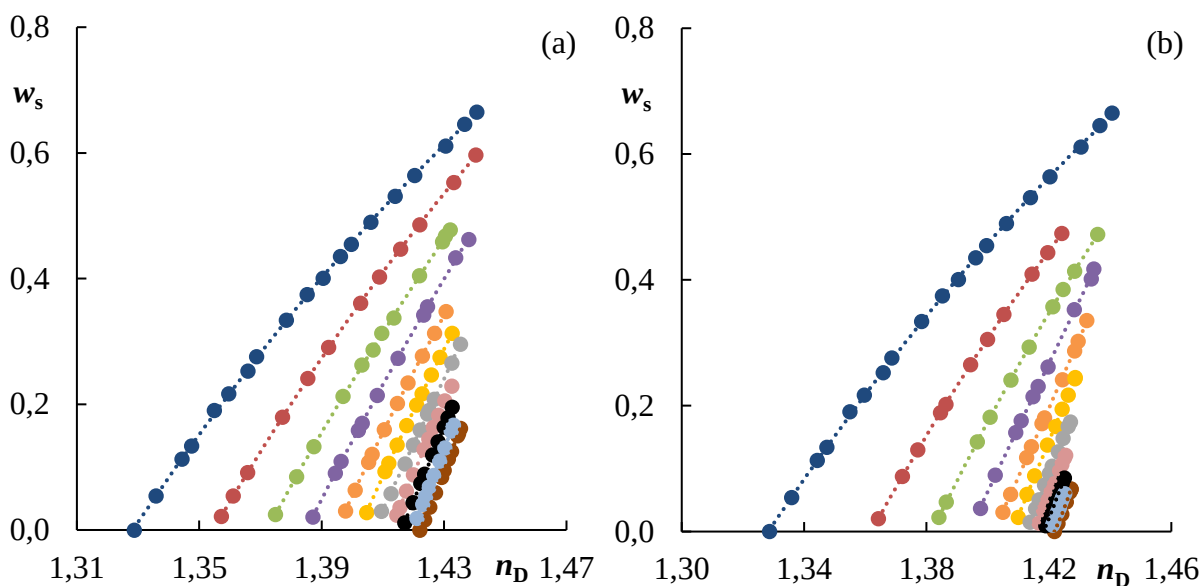
Figura 7 - Curvas de calibração com concentrações expressas em fração mássica (w_s) do xilitol em função do índice de refração (n_D) para diferentes frações molares da solução líquida binária



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) xilitol em água/etilenoglicol, (b) xilitol em água/1,2-propilenoglicol; fração molar da água: ● (1,0); ● (0,9); ● (0,8); ● (0,7); ● (0,6); ● (0,5); ● (0,4); ● (0,3); ● (0,2); ● (0,1); etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol puros ● (0,0).

Figura 8 - Curvas de calibração com concentrações expressas em fração mássica (w_s) da xilose em função do índice de refração (n_D) com diferentes frações molares da solução líquida binária



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

(a) xilose em água/etilenoglicol, (b) xilose em água/1,2-propilenoglicol; fração molar da água: ● (1,0); ● (0,9); ● (0,8); ● (0,7); ● (0,6); ● (0,5); ● (0,4); ● (0,3); ● (0,2); ● (0,1); etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol puros ● (0,0).

As equações geradas a partir destas curvas, assim como seus respectivos coeficientes de determinação, estão apresentadas nos apêndices A e B deste trabalho. As curvas de calibração estão expressas em fração mássica em função do índice de refração.

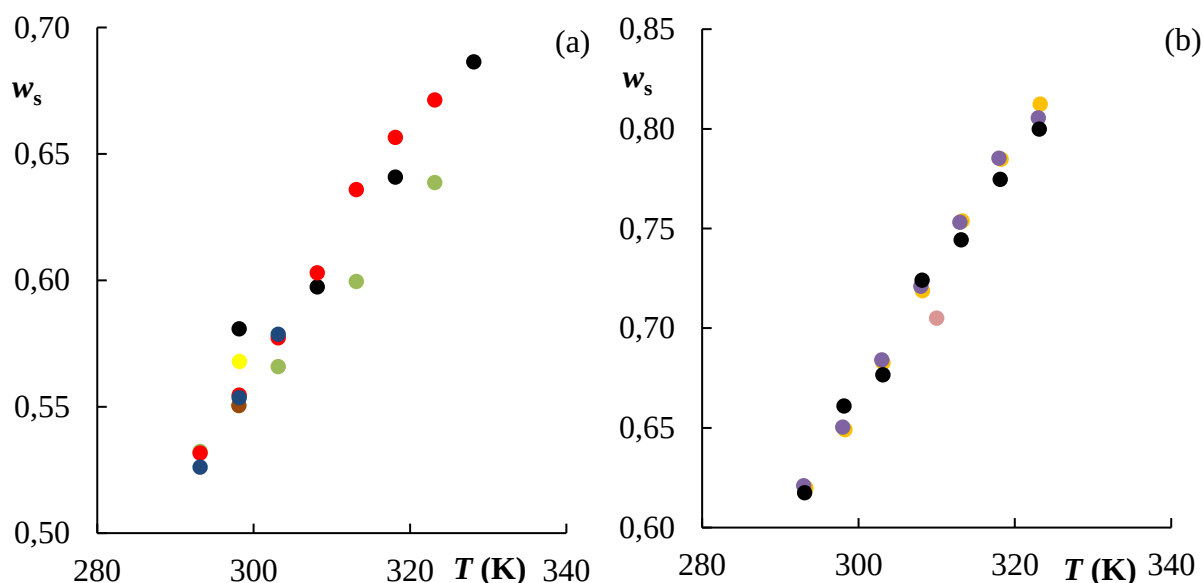
5.4 SOLUBILIDADE NA ÁGUA EM COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Na presente seção é apresentada a solubilidade da xilose (a) e do xilitol (b) em água em comparação com os valores disponíveis na literatura, conforme apresenta a Figura 9.

Para a xilose (a), estabeleceu-se a temperatura de 298,15 K para a comparação dos resultados deste trabalho com os autores disponíveis na literatura, devido ao fato de que, não são todos autores citados que possuem as mesmas temperaturas utilizadas na corrida experimental deste trabalho.

Jónsdóttir et al., (2002) encontraram uma solubilidade de 0,5809, Gray et al., (2003) obtiveram um resultado de 0,5535, Gabas et al., (1988) determinaram uma solubilidade de 0,5504, Gong et al., (2012) em seu trabalho chegaram ao resultado de 0,5680, já neste trabalho a solubilidade constatada foi de 0,5546. Existe uma pequena diferença entre os autores avaliados e este trabalho, sendo ela de: 4,74%, 0,19%, 0,76% e 2,4%, respectivamente.

Figura 9 - Comparação dos dados experimentais com valores publicados



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) xilose: ● Jónsdóttir et al., (2002); ● Martínez et al., (2011); ● Gray et al., (2003); ● Gong et al., (2012); ● Gabas et al., (1988); ● Este trabalho; (b) xilitol: ● Wang et al., (2013); ● Wang et al., (2007a); ● Bouchard et al., (2007); ● Este trabalho.

Ainda pela Figura 9, os resultados para a solubilidade do xilitol (b) em água, foram comparados nas temperaturas de 293,15 K, 303,15 K, 313,15 K e 323,15 K com Wang et al., (2013), devido á concordância das temperaturas utilizadas em ambos os trabalhos.

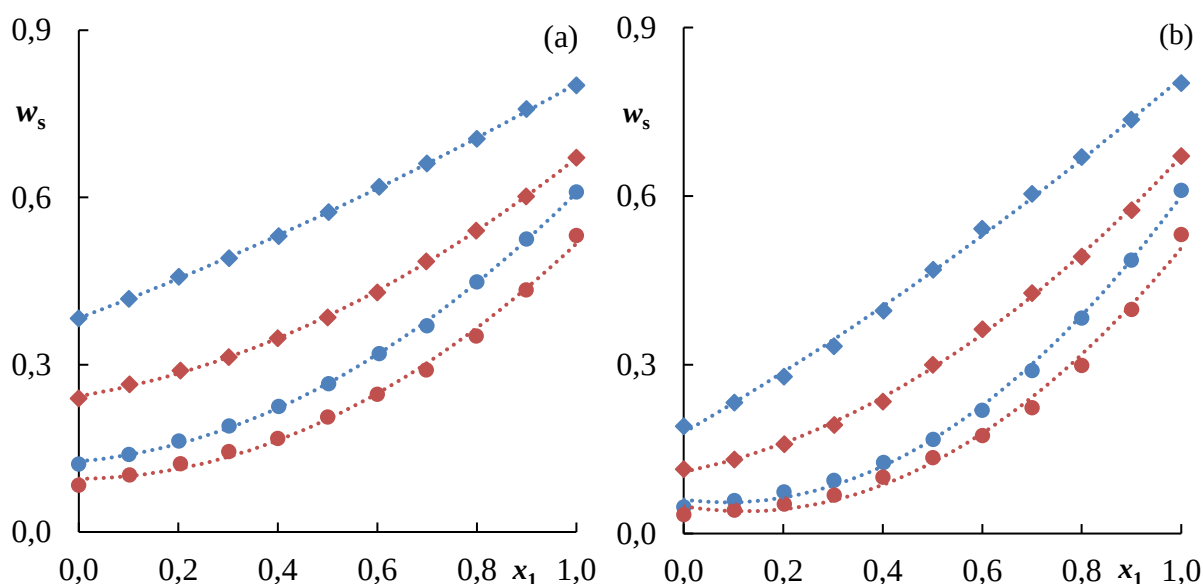
Wang et al., (2013) obtiveram os valores de solubilidade de 0,6210, 0,6842, 0,7532 e 0,8055, nas temperaturas já citadas, enquanto em nosso trabalho, os resultados obtidos foram de 0,6103, 0,6755, 0,7444 e 0,8014, estando ambos relativamente próximos, apresentado uma diferença não significativa entre eles de: 1,8%, 1,3%, 1,2% e 0,5%, respectivamente.

5.5 SOLUBILIDADE DO XILITOL EM COMPARAÇÃO COM A XILOSE

Com o objetivo de avaliar a solubilidade separadamente dos componentes utilizados neste trabalho, a Figura 10 ilustra a comparação entre as soluções líquidas binárias formadas pela xilose e o xilitol, em etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.

Analisando a Figura 9, observa-se que o xilitol apresentou uma maior solubilidade que a xilose tanto nos componentes puros como nas soluções estudadas, e este comportamento se repete em todas as soluções estudadas.

Figura 10 - Comparação entre os componentes utilizados no trabalho



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

(a) solubilidade do xilitol (●) e da xilose (●) a 293,15 e xilitol (◆) e xilose (◆) a 323,15 K em soluções líquidas binárias formadas por água e etilenoglicol; (b): solubilidade do xilitol (●) e da xilose (●) a 293,15 e xilitol (◆) e xilose (◆) a 323,15 K em soluções líquidas binárias formadas por água e 1,2- propilenoglicol, ambas expressas em fração mássica w_s .

Para ilustrar o comportamento, na temperatura de 323,15 K a solubilidade do xilitol em água e etilenoglicol (0,9 em água), foi 15,7% maior do que a solubilidade da xilose para a mesma concentração. A mesma observação é realizada na temperatura de 293,15 K em que a diferença obtida entre eles é de 9%.

Já para as soluções formadas por água e 1,2-propilenoglicol (0,9 em água) a solubilidade do xilitol foi 16% maior do que a xilose para a temperatura de 323,16 K. O mesmo comportamento é semelhante para a temperatura de 293,15 em que a diferença entre eles foi de 8,7%.

Essa diferença pode ser justificada não apenas pelas interações moleculares entre soluto e solvente, mas também pela entalpia e temperatura de fusão dos sólidos, que é relacionada diretamente com a solubilidade.

De acordo com Poling et al., (2000) o sólido com maior entalpia e temperatura de fusão, possui uma menor solubilidade. O xilitol apresenta a entalpia de fusão de $37,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e temperatura de fusão de 368,0 K (CARPENTIER et al., 2003) e a xilose de $31,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e 416,15 K (ROOS, 1993). O apontamento realizado por Poling et al., (2000) é coerente com este trabalho quando fazemos a análise em função da temperatura de fusão, já para a entalpia de fusão, o oposto pode ser observado.

5.6 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

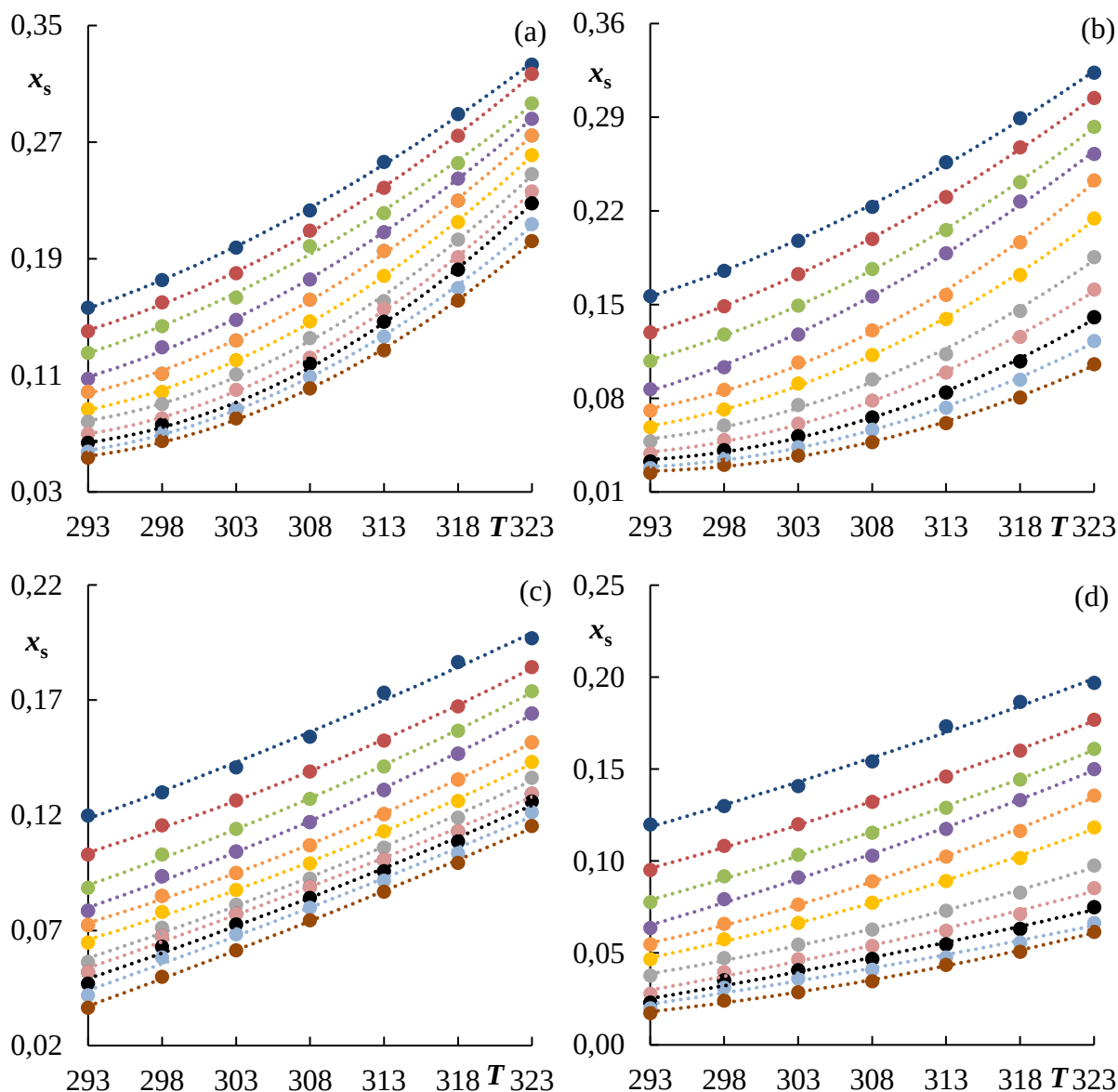
Um dos fatores que influenciam a solubilidade é a temperatura. Conforme ocorre o aumento da temperatura, ocorre também o aumento da solubilidade, como apresenta a Figura 11, na qual observa-se que tanto o xilitol como a xilose apresentam este comportamento para todas as soluções líquidas binárias estudadas.

O aumento da solubilidade com a temperatura pode ser interpretado considerando que o processo de dissolução do sólido no líquido é formado por duas etapas (GALVÃO, et al., 2017), conforme apresentam as Equações (12) e (13).



Se considerarmos que o processo de dissolução é ideal, $\Delta H_2 \rightarrow 0$, o efeito da temperatura sobre a solubilidade depende apenas de ΔH_1 , e desta forma, como tanto a xilose, como o xilitol, apresentam um processo de dissolução endotérmico, o aumento da temperatura será acompanhado por um aumento na solubilidade.

Figura 11 - Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em função da temperatura (T) para diferentes frações molares da solução líquida binária



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) xilitol em água/etilenoglicol, (b) xilitol em água/1,2-propilenoglicol, (c) xilose em água/etilenoglicol, (d) xilose em água/1,2-propilenoglicol; fração molar de água: ● (1,0); ● (0,9); ● (0,8); ● (0,7); ● (0,6); ● (0,5); ● (0,4); ● (0,3); ● (0,2); ● (0,1); etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol puros: ● (0,0).

Em um processo real de dissolução, o sólido no estado líquido é misturado com a solução levando a uma variação de entalpia que pode ser positiva ou negativa, dependendo das

interações moleculares. Porém, acredita-se que o valor de ΔH_2 provavelmente será menor que o de ΔH_1 levando a uma variação total de entalpia positiva, confirmando que o processo de dissolução da xilose e do xilitol é governado pela entalpia de fusão, e desta forma um aumento da temperatura leva a um aumento da solubilidade.

O efeito da temperatura é mais observado na solubilização do xilitol. A fim de ilustrar este comportamento, considerando as concentrações das soluções binárias em 30 mol%, 60 mol% e 90 mol% para o intervalo de temperatura estudado, observa-se que o xilitol apresenta uma solubilidade maior que a xilose na solução formada por água/etilenoglicol de 20% a 83%, 31% a 81% e 36% a 72%, respectivamente.

A mesma análise pode ser feita para a solução formada por água/1,2-propilenoglicol de forma que para as mesmas composições da solução binária os aumentos de solubilidade foram de 23% a 89%, 29% a 79% e 36% a 72%, respectivamente.

Avaliando-se o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura para ambas as soluções estudadas, observa-se que a influência da temperatura é dominante em relação a influência das interações envolvendo o sólido solubilizado e as soluções.

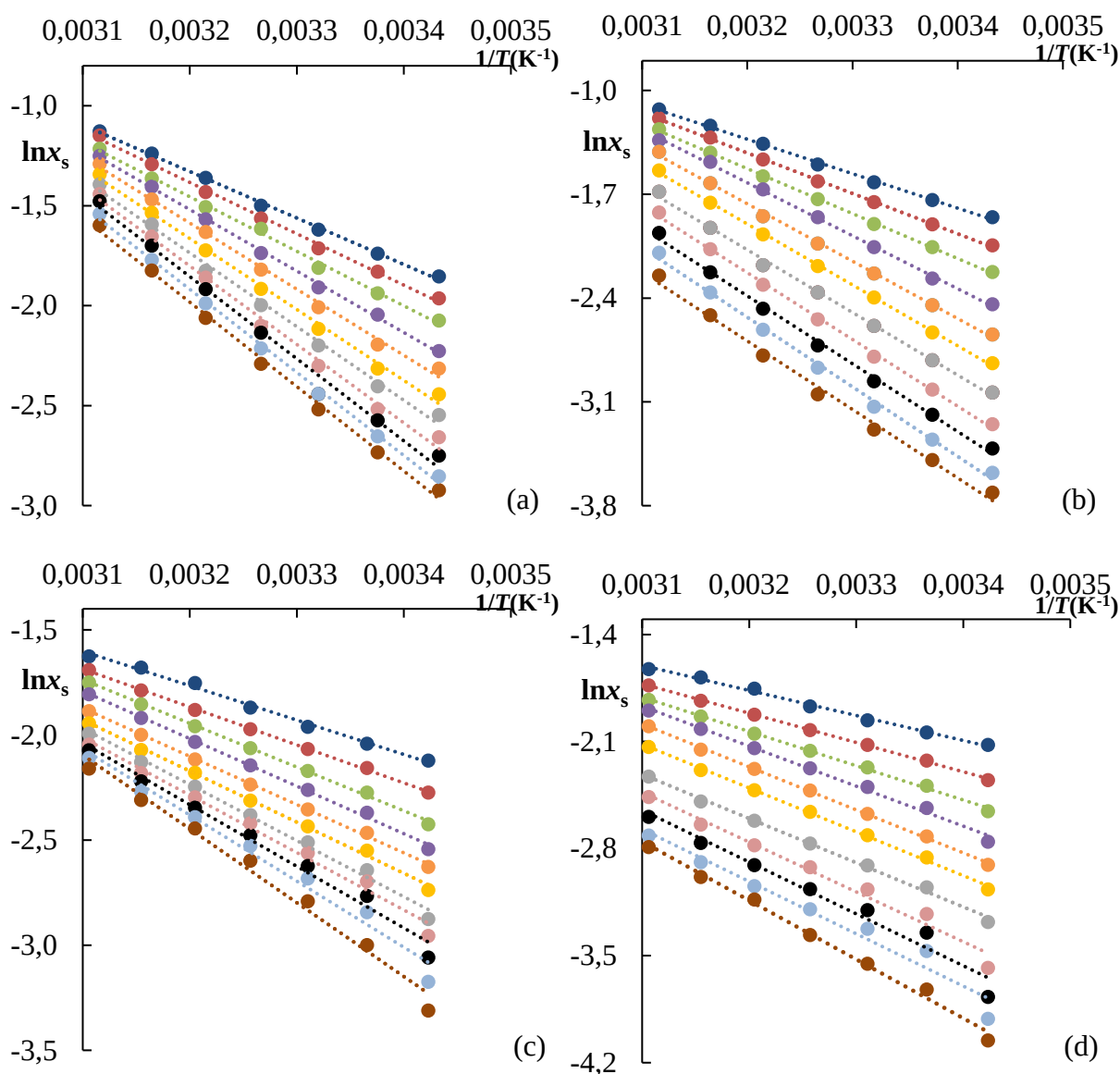
O comportamento da solubilidade com a temperatura também pode ser avaliado plotando-se o logaritmo natural da solubilidade ($\ln x_s$) em função do inverso da temperatura ($1/T$), conforme apresenta a Figura 12.

Como apresentado na Figura 12, o comportamento do $\ln x_s \times 1/T$ é linear para todas as soluções estudadas. A qualidade da linearização foi realizada avaliando-se o coeficiente de determinação (R^2), o qual, quanto mais próximo de 1 melhor é o ajuste.

Os coeficientes de determinação encontrados para o xilitol foram todos superiores a 0,99, sendo que nas soluções líquidas binárias contendo água/etilenoglicol o maior e o menor valor obtidos foram de 0,9987 e 0,9941, respectivamente. Já para as soluções contendo água/1,2-propilenoglicol o maior e o menor valor obtidos foram de 0,9999 e 0,9933, respectivamente.

Para o caso da xilose, os coeficientes de determinação foram maiores que 0,96 sendo para as soluções envolvendo água/etilenoglicol o maior e menor valor obtidos foram de 0,9993 e 0,9792, respectivamente. E nas soluções envolvendo água/1,2-propilenoglicol o maior e o menor valor obtidos foram de 0,9992 e 0,9667, respectivamente.

Figura 12 - Linearização dos resultados de solubilidade expressos em fração molar (x_s) em função do inverso da temperatura $1/T$



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) xilitol em água/etilenoglicol; (b) xilitol em água/1,2-propilenoglicol; (c) xilose em água/etilenoglicol; (d) xilose em água/1,2-propilenoglicol; fração molar de água: ● (1,0); ● (0,9); ● (0,8); ● (0,7); ● (0,6); ● (0,5); ● (0,4); ● (0,3); ● (0,2); ● (0,1); etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol puros: ● (0,0).

5.7 SOLUBILIDADE IDEAL

Segundo Poling et al., (2000) a solubilidade ideal é uma função da temperatura, ela depende apenas das propriedades do soluto e é independente das propriedades do solvente. Para calculá-la é necessário ter conhecimento da temperatura e entalpia de fusão do sólido desejado.

Os valores calculados para a solubilidade ideal dos sólidos utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Solubilidade ideal (x_s^{ideal}) da xilose e do xilitol em função da temperatura (T)

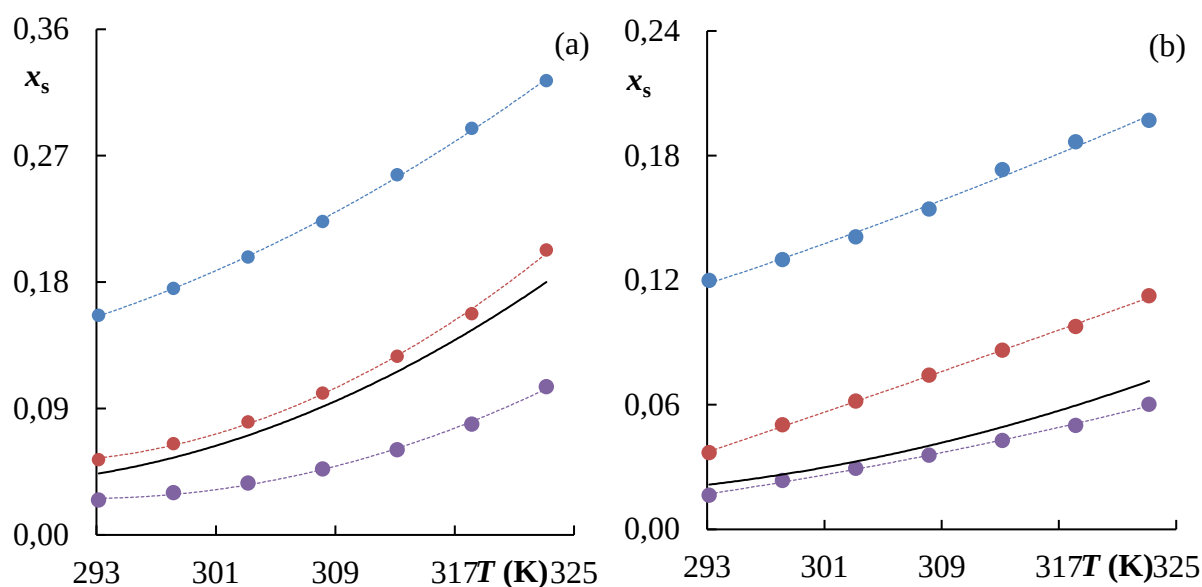
T (K)	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
xilose							
x_s^{ideal}	0,01850	0,02301	0,02840	0,03482	0,04241	0,05134	0,06179
xilitol							
x_s^{ideal}	0,04302	0,05575	0,07165	0,09133	0,11552	0,14505	0,18083

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos para a solubilidade, expressa em fração molar, da xilose e do xilitol nos componentes puros água, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol para as temperaturas avaliadas juntamente com o comportamento da solubilidade ideal.

O desvio da idealidade, tanto para o xilitol quanto para a xilose apresentaram-se maior em água. Para o etilenoglicol, o desvio da idealidade é maior em xilose do que em xilitol, e para o 1,2-propilenoglicol o desvio é maior para o xilitol do que para a xilose.

Figura 13 - Solubilidade ideal dos sólidos expressa em fração molar (x_s) em função da temperatura (T)



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) xilitol; (b) xilose: água (●), etilenoglicol (●) e 1,2-propilenoglicol (●): ... ajuste polinomial, — solubilidade ideal.

Tanto a solubilidade da xilose quanto do xilitol em água apresentaram um desvio da idealidade em função da temperatura em concordância com um polinômio de segundo grau com

coeficientes de determinação de 0,9961 e 0,9983 respectivamente. O comportamento do polinômio indica que um aumento da temperatura proporciona uma diminuição do desvio da idealidade, com valores variando entre, 175% (323,15 K) á 460% (293,15 K) para a xilose, e entre 79% (323,15 K) á 264% (293,15 K) para o xilitol, indicando um maior desvio da idealidade para a xilose.

No caso da solubilidade da xilose e do xilitol em etilenglicol, não é observado uma clara dependência com a temperatura, de forma que, o desvio da idealidade varia entre 9% (318,15 K) á 25% (293,15 K) para o xilitol, e entre 57% (323,15 K) á 89% (298,15 K) para a xilose.

Para a solubilidade do xilitol e da xilose em 1,2-propilenoglicol, o desvio da idealidade varia entre 42% (323,15 K) á 49% (308,15 K) para o xilitol, e entre 10% (303,15 K) á 23% (293,15 K) para a xilose, não sendo observado uma clara dependência da temperatura em ambos os casos.

5.8 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO BINÁRIO

A solubilidade depende da interação entre o soluto e o solvente, quanto maior a afinidade, maior será a solubilidade. Considerando que a afinidade pode ser caracterizada pela polaridade, moléculas polares são solubilizadas por moléculas polares. Como tanto a xilose como o xilitol são polares, espera-se que suas solubilidades sejam maiores em solventes polares. Em se tratando de líquidos, a polaridade está relacionada com a constante dielétrica.

A constante dielétrica está associada à disposição dos elétrons presentes em uma molécula, de forma que quanto maior a constante dielétrica maior a polaridade (GALVÃO et al., 2016). Tendo como referência a temperatura de 298,15 K, a água possui uma constante dielétrica de 75,56 (SENGWA et al., 2009), o etilenoglicol de 41,20 e o 1,2- propilenoglicol de 30,20 (SENGWA, 2003).

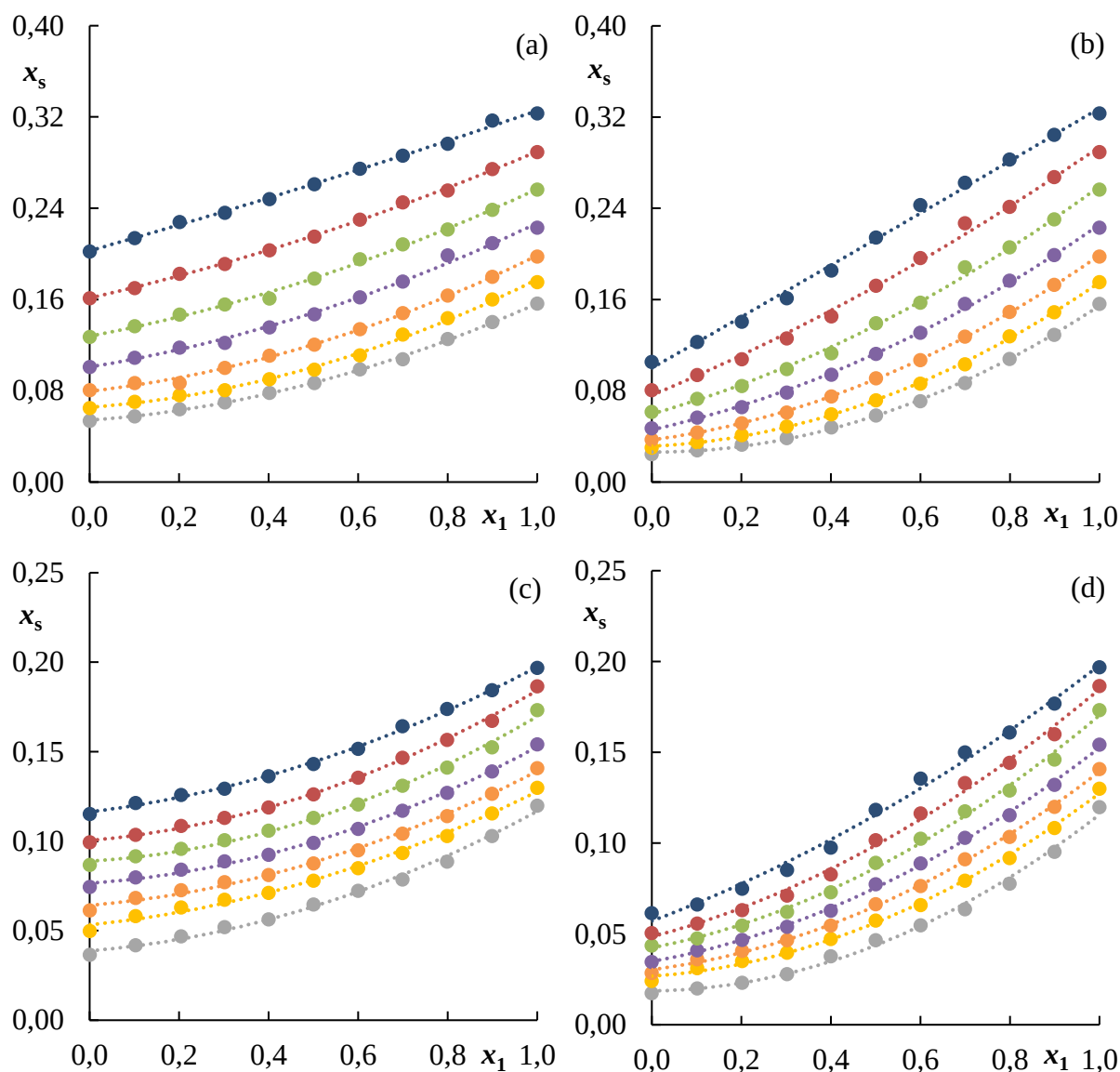
Como a água possui a constante dielétrica maior que o etilenoglicol e este maior que o 1,2- propilenoglicol, a solubilidade da xilose e do xilitol será maior em água, seguida pelo etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol como pode ser observado nos dados obtidos neste presente estudo.

As Figuras 14 e 15 apresentam a solubilidade da xilose e do xilitol em função da composição das soluções líquidas binárias estudadas para as diferentes temperaturas estudadas neste trabalho.

Como observado nas Figuras 14 e 15, a solubilidade de ambos os sólidos apresentam um comportamento dependente da concentração da solução líquida binária. Para as soluções

envolvendo tanto xilose quanto xilitol, observa-se uma maior solubilidade conforme aumenta a concentração de água na solução. Este comportamento esta em concordância com valores da constante dielétrica da solução, pois, composições intermediárias aos componentes puros também apresentam constante dielétrica intermediária de forma que, o aumento da constante dielétrica proporciona o aumento da solubilidade.

Figura 14 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração molar (x_s) em função da concentração da solução binária (x_1) pela temperatura utilizada na realização dos experimentos

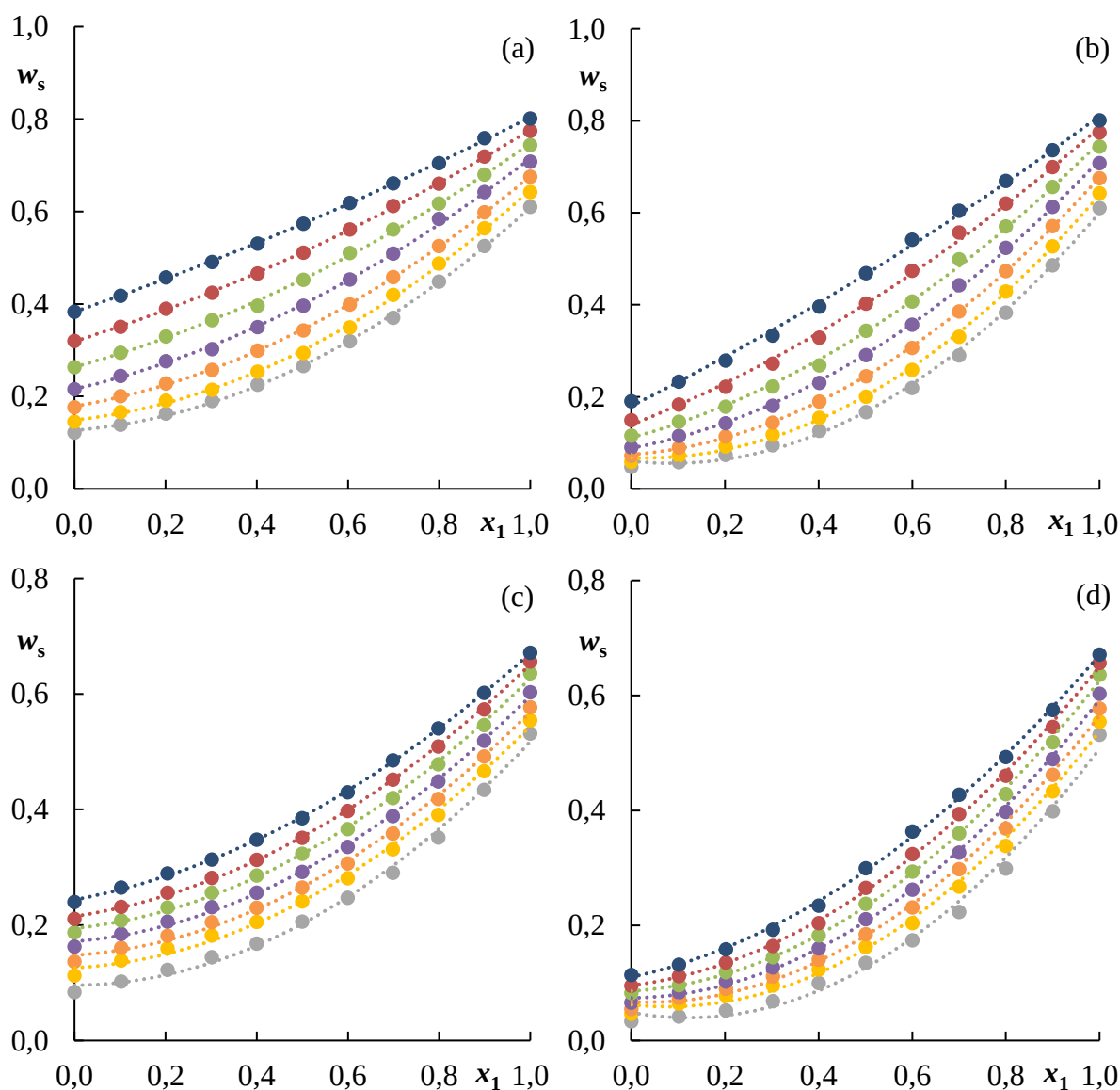


Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) xilitol em água/etilenoglicol; (b) xilitol em água/1,2-propilenoglicol; (c) xilose em água/etilenoglicol; (d) xilose em água/1,2-propilenoglicol, ● (323,15 K), ● (318,15 K), ● (313,15 K), ● (308,15 K), ● (303,15 K), ● (298,15 K), ● (293,15 K), representa o modelo de Jouyban-Acree.

Em concordância com o parágrafo anterior observa-se que a solubilidade é maior nas soluções líquidas binárias formadas por água/etilenoglicol do que nas soluções líquidas binárias formadas por água/1,2-propilenoglicol, de forma que, uma concentração intermediária formada por água/etilenoglicol possui uma constante dielétrica maior que a mesma concentração formada por água/1,2-propilenoglicol.

Figura 15 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração mássica (w_s) em função da concentração da solução líquida binária (x_1) pela temperatura utilizada na realização dos experimentos



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

(a) xilitol em água/etilenoglicol; (b) xilitol em água/1,2-propilenoglicol; (c) xilose em água/etilenoglicol; (d) xilose em água/1,2-propilenoglicol, ● (323,15 K), ● (318,15 K), ● (313,15 K), ● (308,15 K), ● (303,15 K), ● (298,15 K), ● (293,15 K), ajuste polinomial.

Afim de ilustrar uma maior solubilidade do xilitol nas soluções líquidas binárias formadas por água/etilenoglicol, tomando como referência uma composição da solução líquida binária de 60 mol% (em água) e nas temperaturas de 293,15 K e 323,15 K, a solubilidade da xilose é 0,0723 e a do xilitol é 0,0988 a 293,15 K representando um aumento aproximado de 37%. Para a temperatura de 323,15 K a solubilidade da xilose é 0,1517 e a do xilitol é 0,2747, representando um aumento aproximado de 81%.

A mesma abordagem pode ser realizada para a solução líquida binária formada por água/1,2-propilenoglicol, tendo como referência uma composição aproximada de 50 mol% e nas temperaturas de 298,15 K e 318,15 K. A solubilidade da xilose é 0,0574 e a do xilitol é 0,0718 na temperatura de 298,15 K, representando um aumento de 25% aproximadamente. Já para a temperatura de 318,15 K, a solubilidade da xilose é 0,1017 e a do xilitol é 0,1723, indicando um aumento de aproximadamente 69%.

Na Figura 14, o ajuste dos dados pelo modelo de Jouyban-Acree é apresentado na próxima sessão, e na Figura 15, o ajuste por um polinômio de segunda ordem apresenta um coeficiente de determinação acima de 0,999 indicando a concordância dos dados experimentais.

Nos apêndices C a F deste trabalho, estão apresentadas tabelas contendo os valores de solubilidade convertidos em fração molar e fração mássica da xilose e do xilitol nas soluções líquidas binárias estudadas.

5.9 MODELO DE JOUYBAN-ACREE

O modelo de Jouyban-Acree mostrou-se capaz de correlacionar os dados de solubilidade das soluções avaliadas. O melhor valor (0,35%) para o DRM foi observado para as soluções de xilitol + água + etilenoglicol e xilose + água + etilenoglicol, ambas na temperatura de 303,15 K e o pior valor (1,79%) foi observado para a solução de xilose + água + 1,2-propilenoglicol na temperatura de 293,15 K. Os parâmetros ajustáveis do modelo juntamente com o desvio relativo médio entre os dados experimentais e o modelo são apresentados na Tabela 6.

Observa-se que apesar da ótima capacidade do modelo em correlacionar os dados experimentais, os parâmetros ajustáveis não apresentam um comportamento confiável em função da temperatura. Essa característica do modelo inviabiliza seu uso para prever valores de solubilidade em temperaturas intermediárias às estudadas ou levemente superiores ou levemente inferiores.

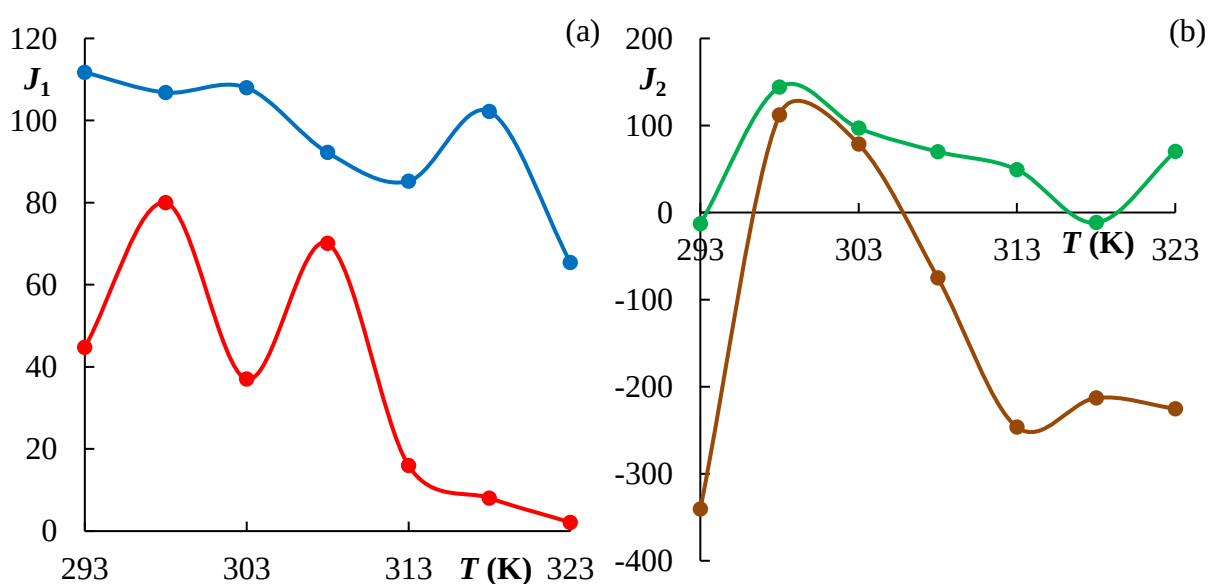
Na Figura 16 está ilustrado o comportamento dos parâmetros J_1 e J_2 para algumas soluções avaliadas. O comportamento dos parâmetros em função da temperatura representa a dificuldade na obtenção de valores diferentes aos obtidos nas temperaturas estudadas.

Tabela 6 - Parâmetros ajustáveis (J_i) e desvio relativo médio (DRM%) para o ajuste do modelo de Jouyban-Acree

T/K	J_0 (K)	J_1 (K)	J_2 (K)	DRM%	J_0 (K)	J_1 (K)	J_2 (K)	DRM%
xilitol + água + etilenoglicol					xilitol + água + 1,2-propilenoglicol			
293,15	-63,693	44,751	14,945	0,61	-73,887	111,712	-23,261	0,51
298,15	-88,785	79,991	131,583	0,72	-25,033	106,828	-10,177	0,54
303,15	-53,985	36,998	40,566	0,35	54,799	107,978	-50,624	0,44
308,15	-31,684	70,071	114,996	0,80	103,444	92,194	-9,315	0,62
313,15	-21,109	15,965	48,765	0,83	101,762	85,229	5,519	1,19
318,15	-2,341	8,058	6,700	0,40	143,812	102,200	-52,067	0,83
323,15	22,503	2,135	44,759	0,46	185,401	65,424	-69,243	0,63
xilose + água + etilenoglicol					xilose + água + 1,2-propilenoglicol			
293,15	-39,575	-91,316	-13,002	0,80	-7,629	68,709	-340,651	1,79
298,15	-44,102	-114,467	144,052	0,64	-4,981	-57,256	112,010	1,63
303,15	-77,084	-58,228	96,932	0,35	25,984	-17,117	78,443	1,53
308,15	-93,998	-30,806	69,877	0,36	43,659	40,431	-75,007	1,29
313,15	-72,451	9,782	49,339	0,18	13,233	100,065	-246,490	1,22
318,15	-89,948	-9,291	-11,641	0,49	34,878	122,583	-212,982	1,56
323,15	-64,672	13,760	70,170	0,39	76,298	162,461	-225,349	1,15

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Figura 16 - Comportamento dos parâmetros J_1 e J_2 em função da temperatura (T) para algumas soluções avaliadas



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

(a) xilitol + água + etilenoglicol (●), xilitol + água + 1,2-propilenoglicol (●); (b) xilose + água + etilenoglicol (●), xilose + água + 1,2-propilenoglicol (●).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos de solubilidade apresentados são de ampla importância para o desenvolvimento e aprimoramento dos processos de separação, assim como de meios reacionais, devido ao fato que estes desenvolvimentos são limitados por condições de saturação. Além do que, estes estudos contribuem para o avanço e teste de modelos e teorias de soluções.

Este trabalho gerou 700 pontos experimentais, sendo estes realizados em triplicata com leituras em duplicata e 519 pontos em curvas de calibração.

Os dados obtidos, de natureza inédita, foram determinados por um método que mostrou-se satisfatório. A determinação da solubilidade por refratometria é um método reprodutível, preciso, acessível e rápido.

A solubilidade de sólidos em líquidos é dependente da temperatura. Esta dependência está relacionada com a entalpia de fusão dos sólidos. Processos endotérmicos levam a um aumento da solubilidade com um aumento da temperatura.

Tanto a xilose, quanto o xilitol apresentam uma solubilidade decrescente seguindo na ordem água, etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol. Este comportamento é inerente as diferentes constantes dielétricas dos líquidos, de forma que, um líquido com maior constante dielétrica apresenta uma maior capacidade em solubilizar um sólido.

A solubilidade dos sólidos depende da concentração da solução líquida binária. Uma solução binária possui um valor de constante dielétrica intermediário aos componentes puros, sendo que, as solubilidades intermediárias são decorrentes destes valores intermediários de constante dielétrica.

O modelo de Jouyban-Acree, assumindo os parâmetros ajustáveis como função da temperatura, apresentou-se como uma boa ferramenta na correlação dos dados experimentais. Contudo, o comportamento dos parâmetros não são bem descritos como uma função da temperatura, de forma que, o seu uso para temperaturas diferentes das ensaiadas não é confiável.

Como sugestão para trabalhos futuros, considerando a viabilidade e precisão da aplicação do método de solubilidade por refratometria, o estudo do equilíbrio sólido líquido do sorbitol pode contribuir para o desenvolvimento de novos meios reacionais, além de produtos de interesse para indústria alimentícia, farmacéutica e química, já que, o mesmo é considerado um *building blocks* obtido a partir de biomassa.

REFERÊNCIAS

- ACREE JR., W.E. Mathematical representation of thermodynamic properties part 2. Derivation of the combined nearly ideal binary solvent (NIBS)/Redlich-Kister mathematical representation from a two-body and three-body interactional mixing model. **Thermochimica Acta**, v.198, p.71-79, 1992.
- ADSUL, M.G. et al. Polysaccharides from bagasse: applications in cellulase and xylanase production. **Carbohydrate Polymers**, v.57, p.67-72, 2004.
- ALBUQUERQUE, L. et al. Refractive indices, densities, and excess properties for binary mixtures containing methanol, ethanol, 1,2-ethanediol, and 2-methoxyethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.41, p.685-688, 1996.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E. Solubility of oxalic, malonic, succinic, adipic, maleic, malic, citric, and tartaric acids in water from 278.15 to 338.15 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.19, p.317-320, 1987.
- ARISTIDOU, A.; PENTTILA, M. Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. **Current Opinion in Biotechnology**, v.11, p.187-198, 2000.
- BAJIC, D.M. et al. Densities, viscosities, and refractive indices of the binary systems (peg200 + 1,2-propanediol, +1,3-propanediol) and (peg400 + 1,2-propanediol, +1,3-propanediol) at (288.15 to 333.15) K and atmospheric pressure: measurements and modeling. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.57, p.510-529, 2013.
- BENSOUISSI, A. et al. Effect of conformation and water interactions of sucrose, maltitol, mannitol and xylitol on their metastable zone width and ease of nucleation. **Food Chemistry**, v.122, p.443-446, 2010.
- BOUCHARD, A. et al. Properties of sugar, polyol, and polysaccharide water-ethanol solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.52, p.1838-1842, 2007.
- BOZELL, J.J.; PETERSEN, G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. **Green Chemistry**, v.12, p.539-554, 2010.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Normativa Nº 3 DE 2 DE JANEIRO DE 2001**. Brasília, Distrito Federal, 2001.

BRITO, A.B.N. **Estudo da cristalização de lactose em diferentes solventes**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos, 2007.

CARNEIRO, A.P. et al. Solubility of sugars and sugar alcohols in ionic liquids: measurement and PC-SAFT modeling. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.117, p.9980-9995, 2013.

CARNEIRO, A.P. et al. Solubility of xylitol and sorbitol in ionic liquids – Experimental data and modeling. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.55, p.184-192, 2012.

CARPENTIER, L. et al. Crystallization and glass properties of pentitols. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.73, p.577-586, 2003.

CONCEIÇÃO, L.J.A. et al. A new outlook on solubility of carbohydrates and sugar alcohols in ionic liquids. **RSC Advances**, v.2, p.1846-1855, 2012.

CRC Handbook of chemistry and physics, 58th edition, CRC Press. Inc., 1977-1978.

DOW. **Propilenoglicol Dow Grau Industrial**: ficha de dados técnicos. 2012.

FONTAO, M.J.; IGLESIAS, M. Effect of temperature on the refractive index of aliphatic hydroxilic mixtures (C2-C3). **International Journal of Thermophysics**, v.23, p.513-527, 2002.

GABAS, N. et al. Solubilities of o-xylose and o-mannose in water ethanol mixtures at 25 °C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.33, p.130-133, 1988.

GAIIVORONSKII, A.N.; GRANZHAN, V.V. Solubility of adipic acid in organic solvents and water. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.78, p.404-408, 2005.

GALVÃO, A.C. et al. Experimental study and thermodynamic modeling of xylitol and sorbitol solubility in mixtures of methanol and ethanol at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v.248, p.509-514, 2017.

GALVÃO, A.C. et al. Sucrose solubility in binary liquid mixtures formed by water-methanol, water-ethanol, and methanol-ethanol at 303 and 313 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.61, p.2997-3002, 2016.

GÍRIO, F.M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v.101, p.4475- 4800, 2010.

GONG, X. et al. Solubility of xylose, mannose, maltose monohydrate, and trehalose dihydrate in ethanol – water solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.57, p.3264-3269, 2012.

GRAY, M.C. et al. Sugar monomer and oligomer solubility. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.105, p.179-193, 2003.

GRILLAUD, M. et al. Les polyols in pediatric dentistry. **Archives de Pedriatrie**, v.12, p.1180-1886, 2005.

HAO, H. et al. Effect of solvent on crystallization behavior of xylitol. **Journal of Crystal Growth**, v.290, p.192-196, 2006.

HERRÁEZ, J.V.; BELDA, R. Refractive indices, densities and excess molar volumes of monoalcohols + water. **Journal of Solution Chemistry**, v.35, p.1315-1328, 2006.

HOLLADAY, J.E. et al. **Top value-added chemicals from biomass volume II – Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin**. U. S. Department of Energy, EUA, 2007.

HUANG, Z. et al. Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.147, p.377-386, 2014.

JIMÉNEZ, E. et al. Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v.180, p.151-164, 2001.

JÓNSDÓTTIR, S.O. et al. Modeling and measurements of solid liquid and vapor–liquid equilibria of polyols and carbohydrates in aqueous solution. **Carbohydrate Research**, v.337, p.1563-1571, 2002.

JOUYBAN, A. Review of the cosolvency models for predicting solubility of drugs in water-cosolvent mixtures. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, v.11, p.32-58, 2008.

KAMM, B. et al. Biorefining of green biomass - technical and energetic considerations. **Clean-Soil Air Water**, v.37, p.27-30, 2009.

LI, C. et al. Density, viscosity, and excess properties for 1,2-diaminoethane + 1,2-ethanediol at (298.15, 303.15, and 308.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.55, p.4104-4107, 2010.

LI, Q.-S. et al. Densities and excess molar volumes for binary mixtures of 1,4-butanediol + 1,2-propanediol, + 1,3-propanediol, and + ethane-1,2-diol from (293.15 to 328.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.53, p.271-274, 2008.

LIMAYEM, A.; RICKE, S.C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.38, p.449-467, 2012.

MABEE, W.E.; SADDLER, J.N. The potential of bioconversion to produce fuels and chemicals. **Pulp & Paper Canada**, v.107, p.137-140, 2006.

MAO, Z. et al. Measurement and correlation of solubilities of adipic acid in different solvents. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.17, p.473-477, 2009.

MARTÍNEZ, E.A. et al. Strategies for xylitol purification and crystallization: a review. **Separation Science and Technology**, v.50, p.2087-2098, 2015.

MARTÍNEZ, E.A. et al. Solid-liquid equilibrium of xylose in water and ethanol/water mixture. **Chemical Product and Process Modeling**, v.6, p.6-20, 2011.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p.37-46, 2002.

MOHAN, M. et al. Solubility of glucose, xylose, fructose and galactose in ionic liquids: experimental and theoretical studies using a continuum solvation model. **Fluid Phase Equilibria**, v.395, p.33-43, 2015.

MORRONE, S.R.; FRANCESCONI, A.Z. A model for excess volumes of salty water–acetonitrile mixtures at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.313, p.52-59, 2012.

PAYNE, S.M.; KERTON, F.M. Solubility of bio-sourced feedstocks in green solvents. **Green Chemistry**, v.12, p.1648-1653, 2010.

PEREIRA JR,N. Biotecnologia de lignocelulósicos para a produção de etanol e o contexto de biorrefinaria. In: Conferência Plenária. Anais: I Simpósio de biotecnologia da UFSCar, São Carlos. 2007.

POLING, B.E. et al. **The properties of gases and liquids**. 5. ed. McGraw-Hill, USA. 2000.

PUTTEN, R.J.V. et al. Experimental and modeling studies on the solubility of d-arabinose, d-fructose, d-glucose, d-mannose, sucrose and d-xylose in methanol and methanol-water mixture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, p.8285–8290, 2014.

RAO, L.V. et al. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: an overview. **Bioresource Technology**, v.213, p.299-310, 2016.

RIVAS, B. et al. Purification of xylitol obtained by fermentation of corncob hydrolysates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.4430-4435, 2006.

RODRIGUES, J.A.R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v.34, p.1242-1254, 2011.

ROOS, Y. Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v.238, p.39-48, 1993.

SAHA, B. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v.30, p.279-291, 2003.

SÁNCHEZ, S. et al. Influence of temperature on the fermentation of d-xylose by *Pachysolen Tannophilus* to produce ethanol and xylitol. **Process Biochemistry**, v.39, p.673-679, 2004.

SENGWA, R.J. A comparative dielectric study of ethylene glycol and propylene glycol at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v.108, p.47-60, 2003.

SENGWA, R.J. et al. Structure and hydrogen bonding in binary mixtures of N,N-dimethylformamide with some dipolar aprotic and protic solvents by dielectric characterization. **Indian Journal of Chemistry**, v.48, p.512-519, 2009.

SILVA, A.T.R.D. **Estudo da cristalização da frutose em diferentes meios**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos, 2010.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. **Organic chemistry**. 9. ed. Hoboken-NJ, USA: John Wiley and Sons, 2007.

SOTÁK, T. et al. Hydrogenolysis of polyalcohols in the presence of metal phosphide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.459, p.26-33, 2013.

TIPLER, P.A. **Física para cientistas e engenheiros**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. V.1

TRAN, L.H. et al. The production of xylitol by enzymatic hydrolysis of agricultural wastes. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v.9, p.223-228, 2004.

TSIERKEZOS, N.G.; MOLINOU, I.E. Thermodynamic properties of water + ethylene glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.43, p.989-993, 1998.

UHARI, M. et al. A novel use of xylitol sugar on preventing acute otitis media. *Pediatrics*, v.102, p.879-884, 1998.

UITTAMO, J. et al. Xilitol inhibits carcinogenic acetaldehyde production by *Candida* species. **International Journal of Cancer**, v.129, p.2038-2041, 2011.

WANG, S. et al. Measurement and correlation of solubility of xylitol in binary ethanol + acetone solvent mixtures with the combined nearly ideal binary solvent/Redlich-Kister equation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.52, p.1733-1735, 2007a.

WANG, S. et al. Solubility of xylitol in ethanol, acetone, N,N-dimethylformamide, 1-butanol, 1-pentanol, toluene, 2-propanol, and water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.52, p.186-188, 2007b.

WANG, Z. et al. Measurement and correlation of solubility of xylitol in binary water + ethanol solvent mixtures between 278 K and 323 K. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.30, p.931-936, 2013.

WERPY, T.; PETERSEN, G.R. **Top Value Added Chemicals from Biomass**. Volume I- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. U.S. Department of Energy, 2004.

YUE, H. et al. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. **Chemical Society Reviews**, v.41, p.4218-4244, 2012.

ZHANG, Y. et al. Identification of impurities affecting commercial ethylene glycol UV transmittance. **Journal of Chromatography A**, v.904, p.87-97, 2000.

ZIVKOVIC, E.M. et al. Viscosities and refractive indices of binary systems acetone+1-propanol, acetone+1,2-propanediol and acetone+1,3-propanediol. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, v.20, p.441-455, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Equações geradas pelas curvas de calibração da xilose

Componentes e Soluções	Equações	R ²
água (1)	$w_s = -12,08089n_D^2 + 39,34001n_D - 30,93982$	0,99986
etilenoglicol (2)	$w_s = 0,78154n_D^2 + 10,09234n_D - 15,93385$	0,99922
1,2-propilenoglicol (3)	$w_s = 231,9566n_D^2 - 648,5589n_D + 453,21720$	0,99919
0,9 (1) + 0,1 (2)	$w_s = -15,17438n_D^2 + 49,33533n_D - 38,98418$	0,99998
0,8 (1) + 0,2 (2)	$w_s = -13,93688n_D^2 + 47,03658n_D - 38,29932$	0,99984
0,7 (1) + 0,3 (2)	$w_s = -16,10798n_D^2 + 54,18583n_D - 44,14690$	0,99991
0,6 (1) + 0,4 (2)	$w_s = -26,57922n_D^2 + 84,78952n_D - 66,55574$	0,99999
0,5 (1) + 0,5 (2)	$w_s = -26,49025n_D^2 + 85,34234n_D - 67,58152$	0,99997
0,4 (1) + 0,6 (2)	$w_s = 2,00527n_D^2 + 4,71852n_D - 10,60722$	0,99956
0,3 (1) + 0,7 (2)	$w_s = -30,18162n_D^2 + 97,39930n_D - 77,36000$	0,99991
0,2 (1) + 0,8 (2)	$w_s = 4,14921n_D^2 - 0,01767n_D - 8,29537$	0,99998
0,1 (1) + 0,9 (2)	$w_s = 12,45407n_D^2 - 23,18210n_D + 7,81183$	0,99987
0,9 (1) + 0,1 (3)	$w_s = -18,52609n_D^2 + 59,21415n_D - 46,28185$	0,99999
0,8 (1) + 0,2 (3)	$w_s = -23,05565n_D^2 + 73,66138n_D - 57,76256$	0,99999
0,7 (1) + 0,3 (3)	$w_s = -4,43239n_D^2 + 22,69370n_D - 23,02057$	0,99967
0,6 (1) + 0,4 (3)	$w_s = 9,60151n_D^2 - 16,23902n_D + 3,89500$	0,99972
0,5 (1) + 0,5 (3)	$w_s = -5,18470n_D^2 + 26,51674n_D - 27,05624$	0,99982
0,4 (1) + 0,6 (3)	$w_s = -58,37292n_D^2 + 178,0428n_D - 135,0264$	0,99978
0,3 (1) + 0,7 (3)	$w_s = -36,81745n_D^2 + 116,94891n_D - 91,7742$	0,99955
0,2 (1) + 0,8 (3)	$w_s = 39,29312n_D^2 - 99,15066n_D + 61,58458$	0,99978
0,1 (1) + 0,9 (3)	$w_s = -194,7889n_D^2 + 567,4353n_D - 412,9923$	0,99986

*Equações geradas pelas curvas de calibração da xilose e seus respectivos coeficientes de determinação (R²).

APÊNDICE B - Equações geradas pelas curvas de calibração do xilitol

Componentes e Soluções	Equações	R²
água (1)	$w_s = -9,56917n_D^2 + 32,53606n_D - 26,33497$	0,99997
etilenoglicol (2)	$w_s = -14,24464n_D^2 + 53,95768n_D - 47,92685$	0,99968
1,2-propilenoglicol (3)	$w_s = 72,11323n_D^2 - 192,28919n_D + 127,6179$	0,99966
0,9 (1) + 0,1 (2)	$w_s = -8,33370n_D^2 + 30,44366n_D - 25,94004$	0,99998
0,8 (1) + 0,2 (2)	$w_s = -14,45181n_D^2 + 48,69179n_D - 39,60073$	0,99999
0,7 (1) + 0,3 (2)	$w_s = -15,70934n_D^2 + 53,38098n_D - 43,79826$	0,99999
0,6 (1) + 0,4 (2)	$w_s = -18,70444n_D^2 + 62,78392n_D - 51,17445$	0,99972
0,5 (1) + 0,5 (2)	$w_s = -19,18544n_D^2 + 65,03958n_D - 53,47169$	0,99995
0,4 (1) + 0,6 (2)	$w_s = -22,28497n_D^2 + 74,71377n_D - 61,01457$	0,99996
0,3 (1) + 0,7 (2)	$w_s = -22,87658n_D^2 + 77,10883n_D - 63,27336$	0,99998
0,2 (1) + 0,8 (2)	$w_s = -0,94834n_D^2 + 14,68074n_D - 18,87799$	0,99901
0,1 (1) + 0,9 (2)	$w_s = -23,54912n_D^2 + 80,26764n_D - 66,48934$	0,99994
0,9 (1) + 0,1 (3)	$w_s = -13,59451n_D^2 + 45,61635n_D - 36,90761$	0,99999
0,8 (1) + 0,2 (3)	$w_s = -13,10306n_D^2 + 46,00320n_D - 38,54518$	0,99904
0,7 (1) + 0,3 (3)	$w_s = -15,4893n_D^2 + 53,84717n_D - 44,95614$	0,99931
0,6 (1) + 0,4 (3)	$w_s = -22,25359n_D^2 + 73,98290n_D - 59,97735$	0,99940
0,5 (1) + 0,5 (3)	$w_s = -40,92476n_D^2 + 128,26561n_D - 99,4675$	0,99925
0,4 (1) + 0,6 (3)	$w_s = -63,23975n_D^2 + 192,91067n_D - 146,3178$	0,99918
0,3 (1) + 0,7 (3)	$w_s = -74,56223n_D^2 + 225,75283n_D - 170,1657$	0,99952
0,2 (1) + 0,8 (3)	$w_s = -46,15305n_D^2 + 145,0146n_D - 112,8334$	0,99944
0,1 (1) + 0,9 (3)	$w_s = -78,15678n_D^2 + 237,0279n_D - 178,9919$	0,99975

*Equações geradas pelas curvas de calibração do xilitol e seus coeficientes de determinação (R²).

APÊNDICE C - Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em água/etilenoglicol

x_1	x_s						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
xilitol + água + etilenoglicol							
1,0000	0,1564	0,1754	0,1978	0,2232	0,2565	0,2895	0,3233
0,8998	0,1403	0,1603	0,1802	0,2094	0,2388	0,2744	0,3170
0,7999	0,1255	0,1438	0,1635	0,1988	0,2215	0,2558	0,2966
0,6996	0,1077	0,1294	0,1418	0,1759	0,2084	0,2452	0,2862
0,6039	0,0988	0,1113	0,1341	0,1620	0,1955	0,2300	0,2747
0,5023	0,0868	0,0987	0,1205	0,1471	0,1784	0,2153	0,2611
0,4019	0,0782	0,0903	0,1108	0,1357	0,1610	0,2033	0,2482
0,3019	0,0700	0,0806	0,1001	0,1221	0,1557	0,1911	0,2362
0,2011	0,0639	0,0762	0,0939	0,1180	0,1469	0,1827	0,2281
0,1009	0,0576	0,0704	0,0869	0,1092	0,1368	0,1700	0,2140
0,0000	0,0537	0,0650	0,0805	0,1011	0,1272	0,1613	0,2023
xilose + água + etilenoglicol							
1,0000	0,1199	0,1300	0,1408	0,1542	0,1733	0,1866	0,1969
0,8993	0,1030	0,1157	0,1266	0,1391	0,1525	0,1673	0,1844
0,7988	0,0886	0,1030	0,1142	0,1271	0,1412	0,1567	0,1739
0,6987	0,0786	0,0935	0,1042	0,1171	0,1311	0,1467	0,1643
0,5999	0,0723	0,0850	0,0951	0,1070	0,1206	0,1355	0,1517
0,5000	0,0648	0,0781	0,0877	0,0991	0,1131	0,1262	0,1432
0,4000	0,0564	0,0712	0,0812	0,0925	0,1059	0,1190	0,1363
0,3016	0,0520	0,0674	0,0772	0,0889	0,1006	0,1131	0,1293
0,2043	0,0470	0,0630	0,0726	0,0841	0,0958	0,1086	0,1260
0,1024	0,0419	0,0583	0,0684	0,0799	0,0917	0,1036	0,1214
0,0000	0,0365	0,0499	0,0614	0,0745	0,0869	0,0994	0,1153

Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em água/etilenoglicol expressa em função da fração molar da água (x_1) na solução líquida binária.

APÊNDICE D - Solubilidade do xilitol e da xilose (w_s) em água/etilenoglicol

x_1	w_s						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
xilitol + água + etilenoglicol							
1,0000	0,6103	0,6424	0,6755	0,7082	0,7445	0,7748	0,8014
0,8998	0,5254	0,5642	0,5985	0,6425	0,6803	0,7195	0,7589
0,7999	0,4487	0,4878	0,5257	0,5845	0,6174	0,6609	0,7051
0,6996	0,3702	0,4198	0,4585	0,5097	0,5617	0,6126	0,6612
0,6039	0,3198	0,3495	0,3993	0,4534	0,5105	0,5617	0,6190
0,5023	0,2659	0,2945	0,3429	0,3965	0,4528	0,5111	0,5738
0,4019	0,2255	0,2539	0,2994	0,3500	0,3968	0,4667	0,5311
0,3019	0,1903	0,2148	0,2577	0,3027	0,3653	0,4243	0,4911
0,2011	0,1633	0,1909	0,2285	0,2768	0,3300	0,3899	0,4580
0,1009	0,1390	0,1666	0,2008	0,2445	0,2950	0,3511	0,4182
0,0000	0,1221	0,1455	0,1768	0,2161	0,2632	0,3205	0,3833
xilose + água + etilenoglicol							
1,0000	0,5317	0,5545	0,5773	0,6031	0,6359	0,6566	0,6714
0,8993	0,4344	0,4665	0,4921	0,5193	0,5461	0,5733	0,6019
0,7988	0,3518	0,3908	0,4186	0,4485	0,4787	0,5093	0,5404
0,6987	0,2905	0,3312	0,3583	0,3890	0,4199	0,4221	0,4853
0,5999	0,2472	0,2813	0,3067	0,3355	0,3661	0,3977	0,4297
0,5000	0,2062	0,2410	0,2649	0,2919	0,3236	0,3513	0,3851
0,4000	0,1680	0,2057	0,2300	0,2561	0,2858	0,3133	0,3478
0,3016	0,1445	0,1820	0,2048	0,2309	0,2562	0,2818	0,3137
0,2043	0,1224	0,1598	0,1814	0,2062	0,2307	0,2564	0,2897
0,1024	0,1023	0,1390	0,1680	0,1846	0,2084	0,2316	0,2649
0,0000	0,0840	0,1126	0,1366	0,1630	0,1871	0,2107	0,2398

Solubilidade do xilitol e da xilose (w_s) em água/etilenoglicol expressa em função da fração molar da água (x_1) na solução líquida binária.

APÊNDICE E - Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em água/1,2-propilenoglicol

x_1	x_s						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
xilitol + água + 1,2-propilenoglicol							
1,0000	0,1564	0,1754	0,1978	0,2232	0,2565	0,2895	0,3233
0,8998	0,1292	0,1489	0,1730	0,1992	0,2306	0,2675	0,3045
0,7998	0,1080	0,1278	0,1493	0,1766	0,2058	0,2415	0,2830
0,6997	0,0869	0,1033	0,1277	0,1563	0,1885	0,2271	0,2626
0,5998	0,0709	0,0865	0,1070	0,1309	0,1574	0,1966	0,2430
0,5011	0,0584	0,0718	0,0910	0,1125	0,1393	0,1723	0,2144
0,4014	0,0479	0,0596	0,0752	0,0942	0,1131	0,1454	0,1856
0,3019	0,0387	0,0489	0,0610	0,0785	0,0992	0,1260	0,1614
0,2013	0,0329	0,0413	0,0517	0,0658	0,0843	0,1078	0,1407
0,1016	0,0279	0,0349	0,0436	0,0566	0,0731	0,0940	0,1229
0,0000	0,0244	0,0304	0,0374	0,0473	0,0616	0,0807	0,1055
xilose + água + 1,2-propilenoglicol							
1,0000	0,1199	0,1300	0,1408	0,1542	0,1733	0,1866	0,1969
0,8998	0,0953	0,1084	0,1201	0,1322	0,1460	0,1601	0,1769
0,7996	0,0777	0,0919	0,1035	0,1154	0,1291	0,1443	0,1611
0,6998	0,0637	0,0794	0,0911	0,1029	0,1175	0,1321	0,1500
0,6000	0,0548	0,0659	0,0764	0,0890	0,1025	0,1164	0,1356
0,5005	0,0466	0,0574	0,0664	0,0774	0,0891	0,1017	0,1183
0,4004	0,0377	0,0473	0,0546	0,0629	0,0731	0,0829	0,0975
0,3024	0,0279	0,0397	0,0466	0,0539	0,0622	0,0712	0,0853
0,2021	0,0231	0,0351	0,0407	0,0467	0,0547	0,0632	0,0749
0,1016	0,0200	0,0311	0,0361	0,0410	0,0476	0,0558	0,0663
0,0000	0,0174	0,0242	0,0287	0,0346	0,0436	0,0506	0,0615

Solubilidade do xilitol e da xilose (x_s) em água/1,2-propilenoglicol expressa em função da fração molar da água (x_1) na solução líquida binária.

APÊNDICE F - Solubilidade do xilitol e da xilose (w_s) em água/1,2-propilenoglicol

x_1	w_s						
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K	323,15 K
xilitol + água + 1,2-propilenoglicol							
1,0000	0,6103	0,6424	0,6755	0,7082	0,7445	0,7748	0,8014
0,8998	0,4863	0,5274	0,5716	0,6134	0,6565	0,6997	0,7364
0,7998	0,3833	0,4293	0,4738	0,5241	0,5709	0,6204	0,6695
0,6997	0,2900	0,3309	0,3858	0,4428	0,4993	0,5577	0,6045
0,5998	0,2196	0,2587	0,3063	0,3571	0,4078	0,4744	0,5421
0,5011	0,1674	0,2004	0,2484	0,2910	0,3439	0,4026	0,4691
0,4014	0,1267	0,1546	0,1898	0,2307	0,2689	0,3290	0,3964
0,3019	0,0948	0,1178	0,1444	0,1812	0,2225	0,2725	0,3333
0,2013	0,0743	0,0923	0,1142	0,1426	0,1786	0,2220	0,2790
0,1016	0,0586	0,0727	0,0899	0,1152	0,1461	0,1837	0,2330
0,0000	0,0477	0,0590	0,0720	0,0930	0,1160	0,1494	0,1909
xilose + água + 1,2-propilenoglicol							
1,0000	0,5317	0,5545	0,5773	0,6031	0,6359	0,6566	0,6714
0,8998	0,3987	0,4336	0,4622	0,4896	0,5186	0,5455	0,5751
0,7996	0,2990	0,3387	0,3688	0,3978	0,4286	0,4606	0,4929
0,6998	0,2237	0,2675	0,2980	0,3270	0,3605	0,3942	0,4278
0,6000	0,1743	0,2045	0,2315	0,2624	0,2939	0,3243	0,3637
0,5005	0,1350	0,1628	0,1850	0,2113	0,2381	0,2654	0,3000
0,4004	0,1001	0,1235	0,1409	0,1601	0,1803	0,2043	0,2350
0,3024	0,0686	0,0959	0,1159	0,1275	0,1454	0,1643	0,1929
0,2021	0,0523	0,0783	0,0900	0,1027	0,1189	0,1359	0,1589
0,1016	0,0418	0,0643	0,0741	0,0837	0,0966	0,1121	0,1318
0,0000	0,0337	0,0467	0,0550	0,0660	0,0825	0,0952	0,1145

Solubilidade do xilitol e da xilose (w_s) em água/1,2-propilenoglicol expressa em função da fração molar da água (x_1) na solução líquida binária.