

FABIELE BERNARDI

**APLICAÇÃO DE MÉTODO REFRAATOMÉTRICO NA DETERMINAÇÃO DA
SOLUBILIDADE DO XILITOL EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS
FORMADAS POR *N,N*-DIMETILFORMAMIDA E GLICÓIS**

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
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CEO/UEDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

BERNARDI, FABIELE
APLICAÇÃO DE MÉTODO REFRACTOMÉTRICO NA
DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO XILITOL EM
SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS FORMADAS POR
N,N-DÍMETILFORMAMIDA E GLICÓIS / FABIELE
BERNARDI. -- 2020.
66 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,
2020.

1. GLICÓIS. 2. SOLUBILIDADE. 3. TEMPERATURA. 4.
XILITOL. I. CAZONATTO GALVÃO, ALESSANDRO. II.
Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação
Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos. III. Título.

FABIELE BERNARDI

**APLICAÇÃO DE MÉTODO REFRACTOMÉTRICO NA DETERMINAÇÃO DA
SOLUBILIDADE DO XILITOL EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS
FORMADAS POR N,N-DIMETILFORMAMIDA E GLICÓIS**

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:

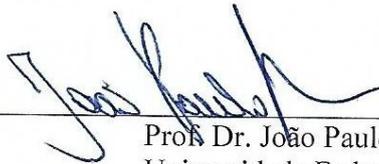


Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Membros



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



Prof. Dr. João Paulo Bender
Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

PINHALZINHO, 31 de janeiro de 2020

Dedico este trabalho aos meus pais, Roseli e Casemiro, aos meus irmãos, Fabiane e Fábio e ao meu namorado Alessandro.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida e pelas conquistas, dificuldades, desafios, alegrias apresentadas ao longo de minha caminhada.

Ao meu orientador professor Dr. Alessandro Cazonatto Galvão que com enorme conhecimento, ética, paciência, dedicação, perseverança, fé e confiança conduziu-me da melhor maneira possível na construção deste trabalho.

Aos meus pais Roseli e Casemiro, por me apoiarem nas minhas decisões e estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu namorado Alessandro que está ao meu lado dando força e ajudando nos momentos em que necessito.

Aos meus irmãos Fabiane e Fabio, meus cunhados Ezequiel, Jaqueline, Eduardo e Elisiana, aos meus sogros Lucivani e Antônio e aos meus sobrinhos Antonella e Felipe Augusto que mesmo estando longe sei que posso contar com eles.

Aos meus primos Franci e Aleksçon, pela moradia e agradável convivência, pelas longas horas de conversas e momentos de descontração. A Dona Lourdes e a Tia Ines, por toda a preocupação e carinho.

A todos os meus familiares e a minha amiga de longa data Priscila que com muito carinho e paciência me apoiaram e acreditaram em mim.

À toda a equipe do laboratório ApTher - Termofísica Aplicada, principalmente as acadêmicas de iniciação científica Bruna, Fernanda, Dionatan e Layze que estiveram presentes auxiliando-me com os experimentos.

Às minhas companheiras Patrícia, Gabriella, Priscila e Karine pelas risadas, por todos os conselhos e apoio quando parecia que nada estava dando certo. Sem dúvida cada palavra de incentivo foi o que me deu força para chegar onde estou hoje.

Agradeço à Universidade do Estado de Santa Catarina por toda a infraestrutura cedida e a todos os professores que tive no Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, os quais compartilharam seus conhecimentos.

Ao Estado de Santa Catarina pela bolsa de estudos concedida através da FAPESC.

Enfim, a todos que de forma direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, minha imensa gratidão e amor!

"Não há nada impossível, porque os sonhos de ontem são as esperanças de hoje e podem converter-se em realidade amanhã"
(Autor desconhecido)

RESUMO

O desenvolvimento de produtos de valor agregado a partir da biomassa vegetal tem despertado grande interesse em todo o mundo, devido à sua sustentabilidade e sua origem ambientalmente benigna. Para isso é necessária a utilização eficiente de todos os componentes da biomassa lignocelulósica. Dentre as rotas de modificação que vem sendo estudadas, a conversão de polióis em produtos químicos mostrou-se proeminente, um exemplo disso é o xilitol. Que é um monossacarídeo obtido da biomassa proveniente de hemiceluloses sendo classificado como um *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 objetivo do presente estudo foi avaliar a solubilidade do xilitol em soluções líquidas binárias formadas por *N,N*-dimetilformamida e glicóis a diferentes temperaturas, utilizando método refratométrico. Os resultados indicaram que ocorre um aumento da solubilidade conforme aumenta a temperatura, sendo que o xilitol apresentou maior solubilidade nas soluções contendo *N,N*-dimetilformamida e etilenoglicol na qual os valores obtidos estão muito próximos dos valores encontrados na solubilidade ideal. Os valores de solubilidade mostraram ser diretamente proporcionais à constante dielétrica do líquido puro ou solução binária, onde o etilenoglicol possui maior constante dielétrica, seguido da *N,N*-dimetilformamida e por último o 1,2-propilenoglicol. Os parâmetros termodinâmicos, indicaram que em ambas as soluções, a contribuição entálpica é dominante sobre a contribuição entrópica e que os valores de entalpia e energia de Gibbs foram positivos, indicando que o processo de solubilização é endotérmico.

Palavras-chave: Glicóis, Solubilidade, Temperatura, Xilitol.

ABSTRACT

The development of value-added products from plant biomass has been of great interest worldwide due to its sustainability and its environmentally benign origin, however, for this purpose, efficient use of all lignocellulosic biomass components is required. Among the previously studied modification routes, the conversion of polyols to chemicals turned out to be prominent. One example of this is xylitol, a monosaccharide obtained from biomass and derived from hemicelluloses. Also, it is classified as a building block of the chemical industry. The development of the production and separation processes of these compounds depends on information regarding their behavior in contact with pure liquids and solutions. Solid-liquid equilibrium studies are responsible for supplying part of this information. For this reason, the present study aimed to evaluate the solubility of xylitol in binary liquid solutions formed by *N,N*-dimethylformamide, and glycols at different temperatures and using the refractometric method. The results indicated that there is an increase in solubility as temperature increases, and xylitol presented higher solubility in solutions containing *N,N*-dimethylformamide and ethylene glycol. The values found in these solutions are very close to the ones found in an ideal solubility. Solubility values were shown to be directly proportional to the dielectric constant of pure liquid or binary solution, in which ethylene glycol has the highest dielectric constant, followed by *N,N*-dimethylformamide and lastly 1,2-propylene glycol. The thermodynamic parameters indicated that, in both solutions, the enthalpy contribution is dominant over the entropic one. Also, the enthalpy value and Gibbs energy were positive, showing the solubilization process is endothermic.

Keywords: Glycols, Solubility, Temperature, Xylitol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Células de equilíbrio conectadas ao banho termostático	30
Figura 2 - Aparato experimental utilizado para a análise das amostras	31
Figura 3 - Método de elaboração das curvas de calibração.	32
Figura 4 - Balões volumétricos acondicionados em banho termostático	33
Figura 5 - Solubilidade do ácido benzoico em água a diferentes temperaturas.	38
Figura 6 - Solubilidade da ureia em água a diferentes temperaturas.....	39
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.	40
Figura 8 - Comparação dos dados experimentais do xilitol em compostos puros com os valores publicados na literatura.....	41
Figura 9 - Solubilidade do xilitol w_s em função da temperatura (T) para diferentes frações molares da solução líquida binária	42
Figura 10 - Linearização dos resultados de solubilidade expressos em fração molar (x_s) em função do inverso da temperatura($1/T$).....	43
Figura 11 - Solubilidade ideal do sólido expressa em fração molar (x_s) em função da temperatura (T) utilizada no experimento	44
Figura 12 - Constante dielétrica (ϵ) do DMF, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol em diferentes temperaturas.....	46
Figura 13 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração molar (x_s) em função da concentração da solução binária (x_1) utilizada na realização dos experimentos.....	47
Figura 14 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração mássica (w_s) em função da concentração da solução líquida binária (x_1) para as temperaturas utilizadas na realização dos experimentos.....	48
Figura 15 - Ponto de mínimo da solubilidade do xilitol (x_s) e da concentração do binário (x_1), em função da temperatura (T).....	49
Figura 16 - Coeficiente de atividade (γ) do sólido solubilizado em função da solubilidade (x_s), à temperatura constante	50
Figura 17 - Coeficiente de atividade (γ) em função da temperatura (T).....	51
Figura 18 - Valores de variação da entropia (ΔS) e entalpia (ΔH) para as misturas de DMF + glicóis	52

Figura 19 – Variação da energia de Gibbs (ΔG) e contribuição entálpica (ζ_H) e entrópica (ζ_{TS})
..... 53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos realizados sobre a solubilidade do xilitol em diferentes solventes ou soluções, com a aplicação de diferentes metodologias e temperatura (T) de ensaio.....	23
Tabela 2 - Fonte e pureza dos reagentes utilizados	28
Tabela 3 - Comparação entre valores experimentais e dados da literatura: índice de refração (n_D) a 298,15 K.....	37
Tabela 5 - Solubilidade ideal (x_s^{ideal}) do xilitol em função da temperatura (T).....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Grandezas

<i>S</i>	Entropia
<i>G</i>	Energia de Gibbs
<i>H</i>	Entalpia
<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 ideais
<i>T</i>	Temperatura (K)
<i>w</i>	Fração mássica
<i>x</i>	Fração molar

Letras Gregas

ϵ	Constante dielétrica
γ	Coefficiente de atividade
δ	Incerteza experimental
∂	Diferencial
Δ	Varição

Índices Inferiores

F	Fusão
A	Componente A
B	Componente B
S	Sólido
1	Componente DMF
2	Componente glicol

Índices Superiores

Cal Calculado

Exp Experimental

Ideal Comportamento ideal

Lit Literatura

0 Componente puro

Abreviações

DMF *N,N*-dimetilformamida

DOE Departamento de Energia dos Estados Unidos (United States Department of Energy)

NIST National Institute of Standards and Technology,

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	18
3.2 XILITOL.....	18
3.3 SOLVENTES.....	19
3.4 SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS EM LÍQUIDOS	21
3.5 MÉTODOS DE SOLUBILIDADE.....	21
3.5.1 Análise da solubilidade por refratometria	23
3.6 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 MATERIAIS.....	26
4.1.1 Vidrarias	26
4.1.2 Outros Materiais	26
4.1.3 Equipamentos	27
4.1.4 Reagentes	27
4.2 MÉTODOS	28
4.2.1 Preparo das soluções líquidas binárias	28
4.2.2 Metodologia de solubilidade	29
4.2.3 Curvas de calibração	32
4.2.4 Solubilidade ideal	33
4.2.5 Coeficiente de atividade	34
4.2.6 Parâmetros termodinâmicos de solubilidade	34
4.2.7 Constante dielétrica	35
4.2.8 Propagação da incerteza	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 REAGENTES	37
5.2 TESTE DE METODOLOGIA.....	37
5.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	39

5.4 SOLUBILIDADE DO XILITOL NOS COMPOSTOS PUROS EM COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	40
5.5 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	41
5.6 SOLUBILIDADE IDEAL.....	44
5.7 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA CONSTANTE DIELETRICA	45
5.8 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO BINÁRIO	46
5.9 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE.....	49
5.10 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE SOLUBILIDADE.....	51
6 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	55
APÊNDICES.....	62
APÊNDICE A - EQUAÇÕES GERADAS PELAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO XILITOL.....	62
APÊNDICE B - SOLUBILIDADE DO XILITOL (w_s) EM DMF/ETILENOGLICOL E DMF/1,2-PROPILENOGLICOL	63
APÊNDICE C - SOLUBILIDADE DO XILITOL (x_s)EM DMF/ETILENOGLICOL E DMF/1,2-PROPILENOGLICOL	64

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento humano sempre esteve diretamente associado à habilidade de armazenar, coletar e aproveitar energia. Durante milênios, a energia em forma de biomassa fossilizada foi utilizada para cozinhar, aquecer e também na criação de vários materiais. A grande dependência de combustíveis fósseis e seu elevado uso atualmente estão levando à cada vez mais a degradação do meio ambiente local, regional e global. Por causa disso, existe a necessidade de desenvolver novas tecnologias de energia renovável (MORATO; VAEZI; KUMAR, 2019).

Uma alternativa para a produção de energia através de fonte renovável é a biomassa, que consiste em toda a matéria orgânica renovável, empregada para gerar calor e eletricidade. Ela pode ser convertida através de diferentes processos, sendo eles: químicos, termoquímicos e biotecnológicos, sendo os dois primeiros mais utilizados industrialmente (LI *et al.*, 2019). Para o aperfeiçoamento desses processos, são necessárias informações científicas, que pode ser obtida através de estudos de termodinâmica de soluções, principalmente ensaios de solubilidade (ZHAO *et al.*, 2019).

A solubilidade é definida como a quantidade máxima de soluto que se dissolve em um solvente, até atingir o equilíbrio. Esta grandeza depende da temperatura, pressão e da forma polimórfica em que se encontra o sólido. A solubilidade termodinâmica representa a concentração do soluto em solução saturada em equilíbrio com a forma cristalina mais estável do composto sólido. Formas cristalinas menos estáveis e formas amorfas com estruturas não cristalinas apresentam maior solubilidade (SINGH, 2016).

A conversão da biomassa ocorre em complexos industriais chamados de biorrefinarias. E são constituídas de um processo ou uma combinação de processos responsáveis pela conversão da biomassa em um amplo espectro de produtos, entre eles, bioquímicos, biocombustíveis e biomateriais (MA *et al.*, 2019). A biomassa é uma das matérias-primas mais abundantes no mundo, sendo composta por três principais polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. Para a conversão em outros produtos, é necessário a sua quebra em monômeros (AJAO *et al.*, 2018).

Para auxiliar os pesquisadores no estudo sobre a conversão da biomassa em produtos de valor agregado, em 2004 o DOE, publicou uma lista. Nela constam as moléculas mais promissoras para serem utilizadas como blocos de construção de produtos químicos, conhecidos como, *building blocks*. A mesma foi atualizada em 2010, e nela consta várias moléculas, dentre elas a molécula de xilitol (BOZELL; PETERSEN, 2010).

O xilitol, é um cristal branco, obtido através da hemicelulose que é o segundo polissacarídeo mais abundante. É um adoçante importante, pois é um substituto da sacarose. Os principais ramos do uso do xilitol são na produção de alimentos, perfumaria, farmacêutica e química. Além disso, o xilitol pode ser utilizado como substrato na produção de etanol, resinas e também na elaboração de polímeros de plásticos biodegradáveis, entre outras aplicações (PAL; MONDAL; SAHOO, 2016).

Na fabricação industrial ele pode ser obtido por rota química, microbiana e enzimática. A rota química é a mais utilizada, e envolve diferentes etapas sendo as mais importantes a hidrólise, a hidrogenação catalítica e a separação por cristalização (RAO *et al.*, 2016). Desse modo, a cristalização é uma etapa fundamental, pois, em muitos aspectos, determina o rendimento e a qualidade do produto-alvo. Para determinar solventes adequados e projetar um processo de produção otimizado, é necessário conhecer a solubilidade do xilitol em diferentes solventes (WANG, *et al.*, 2007).

O xilitol é uma substância que pode ser eficientemente convertida em produtos químicos de valor agregado, como por exemplo glicóis, dentre eles o etilenoglicol e propilenoglicol, pois possui um rendimento aproximado de 80% (WERPY; PETERSEN, 2004). Os glicóis estudados neste trabalho estão entre as commodities químicas mais versáteis e importantes do mundo (LIU *et al.*, 2018).

Informações sobre a solubilidade de compostos químicos possuem diversas aplicações. Principalmente na indústria, como no desenvolvimento de novos produtos, modelos matemáticos e métodos de purificação. No entanto, ao fazer uma revisão da literatura, verificou-se que não havia muitos dados experimentais de solubilidade disponíveis. Através disso o presente trabalho teve como objetivo avaliar a solubilidade do xilitol em soluções formadas por etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol e *N,N*-dimetilformamida.

2 OBJETIVOS

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

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a solubilidade do xilitol em soluções líquidas binárias formadas por *N,N*-dimetilformamida e glicóis a diferentes temperaturas, utilizando método refratométrico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar o método refratométrico na determinação da solubilidade;
- Determinar a solubilidade do xilitol nos compostos puros e em soluções líquidas binárias formadas por DMF + etilenoglicol e DMF + 1,2-propilenoglicol;
- Investigar a solubilidade do xilitol no intervalo de temperatura de 293,15 K a 323,15 K com um incremento de 5 K;
- Estudar a influência da fração molar da solução líquida binária na solubilidade do xilitol;
- Determinar e avaliar os parâmetros termodinâmicos relacionados com o processo de dissolução.

3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

A seguir está apresentado um breve referencial teórico sobre os componentes utilizados neste trabalho, assim como do método de ensaio utilizado.

3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Devido aos problemas de poluição ambiental gerados pela obtenção de energia através de fontes fósseis e suas reservas serem finitas. As indústrias investem cada vez mais em pesquisas de fontes alternativas para a obtenção de energia limpa. Com isso estimulando o desenvolvimento de produtos químicos obtidos através de fontes renováveis e reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis (HAN *et al.*, 2019).

A biomassa é considerada uma importante fonte emergente para a substituição das fontes fósseis na produção de combustíveis e produtos de alto valor agregado. Ela é definida como toda a matéria orgânica, incluindo culturas, alimentos, plantas e resíduos agrícolas e florestais. Com isso é considerada um dos materiais renováveis mais abundantes e versáteis do mundo (SANCHEZ *et al.*, 2019).

A biomassa lignocelulósica refere-se à matéria vegetal seca, abundante, composta principalmente de celulose (monômeros de glicose), hemicelulose (açúcares hexoses e pentoses) e lignina (BAPTISTA *et al.*, 2018). A conversão da biomassa em produtos químicos e combustíveis pode ser feita através de uma série de métodos físicos e químicos em biorefinarias (WANG; YIN, 2018).

O DOE, em 2004 publicou uma lista de potenciais *building blocks* a serem desenvolvidos, a mesma foi atualizada em 2010. Nela consta as doze moléculas mais promissoras, que podem ser utilizadas como fonte de produtos químicos, na produção de combustíveis e farmacêuticos, dentre elas está a molécula de xilitol, o qual pode ser obtido através de materiais lignocelulósicos (BOZELL; PETERSEN, 2010).

3.2 XILITOL

O xilitol é um poliol do tipo pentitol, chamado de álcool de açúcar ou poliálcool de cinco carbonos de ocorrência natural. É facilmente solúvel em soluções aquosas, já que em sua composição possui cinco grupos hidroxila, o que lhe confere uma grande afinidade pela água. É obtido somente a partir da biomassa, não possuindo alternativa petroquímica. A molécula de xilitol não possui grupos

aldeídos ou carbonila portanto não participa das reações de Maillard. Portanto, recomenda-se a produção de produtos alimentícios onde a alteração de cor que ocorre nesse processo seja indesejável (DASGUPTA *et al.*, 2017).

Apresenta doçura relativa equivalente à sacarose, porém tem quase um terço a menos de calorias. Demonstra um vasto uso em aplicações comerciais, como: em indústrias farmacêuticas, nutracêuticas, alimentos e bebidas. Possui propriedades farmacológicas, tais como a prevenção da cárie dentária e infecção do ouvido em crianças, é também utilizado como substituto do açúcar para diabéticos e na aplicação parenteral para pacientes com trauma (IRMAK *et al.*, 2017).

Constitui uma matéria-prima de origem renovável para produzir substâncias comumente derivadas de fontes fósseis, por meio de diferentes processos de transformação, o xilitol pode dar origem ao propilenoglicol, etilenoglicol, glicerol, ácido láctico entre outros. Possui duas formas cristalinas, sendo elas a meta forma, com ponto de fusão de 334 K, que apresenta estrutura monocíclica e higroscópica, enquanto a forma mais estável possui maior ponto de fusão (366-367 K), forma rômbrica e caráter não-higroscópico (ARCAÑO *et al.*, 2018).

Industrialmente o xilitol é produzido por processos químicos através de quatro etapas fundamentais: obtenção de xilose por hidrólise ácida; purificação do hidrolisado; hidrogenação catalítica da xilose e purificação de xilitol. A estabilidade do xilitol não é afetada pelo pH, portanto ele pode ser usado em uma ampla faixa de pH (TIZAZU; ROY; MOHOLKAR, 2018).

A demanda por xilitol está aumentando de forma constante em aproximadamente 6% ao ano devido a seus múltiplos benefícios, principalmente no mercado de alimentos. Globalmente, o xilitol tem um vasto mercado que compreende uma demanda anual de 161,5 milhões de toneladas métricas (MMT) equivalente a um valor de US\$ 670 milhões de dólares (em 2013), e prevê atingir 250 MMT até 2020, quase 1,5 vezes sua exigência atual com um valor total de mercado estimado em US\$ 1 bilhão de dólares (ZHANG *et al.*, 2018).

3.3 SOLVENTES

O etilenoglicol e o propilenoglicol são produzidos industrialmente a partir de derivados de petróleo, etileno e propileno, respectivamente, via intermediários epóxidos. Esses dois glicóis podem ser produzidos a partir de xilitol por hidrogenólise sob aquecimento e na presença de agentes redutores. Uma vez que o xilitol é obtido a partir da biomassa, a conversão de ambos torna-se favorável (ARCAÑO *et al.*, 2018).

O etilenoglicol foi desenvolvido pela primeira vez em 1859 pelo químico francês Charles Adolphe Wurtz. Na sua fase inicial, embora fosse produzido em pequena escala, o seu

desenvolvimento criou uma revolução nas indústrias de refrigerantes e explosivos. 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).

Em condições ambientais, ele é um líquido insípido, incolor e viscoso, possui ponto de fusão de 13 °C e de ebulição 197,6 °C, sendo miscível com a água e a maioria dos solventes orgânicos (WIESFELD *et al.*, 2019). Devido ao seu uso em larga escala, tornou-se um poluente, causando sérios problemas ambientais. Por causa disso, existem vários estudos sobre a conversão da biomassa via biotecnologia industrial em produtos de valor agregado (FRANDEN *et al.*, 2018; GONG, 2018).

O 1,2-propilenoglicol ou 1,2-propanodiol, é classificado como um diól, não volátil, incolor, praticamente inodoro, hidrocópico e atóxico. É miscível com água, álcool, clorofórmio, acetona e é solúvel em éter (SANTHANAKRISHNAN *et al.*, 2013). Sua obtenção pode ser feita a partir de fontes não renováveis como a hidratação do óxido de propileno nas indústrias petroquímicas ou pela hidrólise de biomassa, como o xilitol (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016).

Estudos toxicológicos de curto e longo prazo indicam que o 1,2-propilenoglicol tem baixa toxicidade quando usado como solvente em produtos farmacêuticos. Dadas essas propriedades, ele é um excelente veículo e solvente para formulações dermatológicas e não dermatológicas (ZENG *et al.*, 2014). Também pode ser utilizado como emulsionante nas indústrias farmacêuticas e de alimentos como estabilizador de emulsão água-óleo (SZELĄG; SADECKA, 2009).

A *N,N*-dimetilformamida (DMF), é um solvente orgânico polar aprótico, incolor, com um leve odor de amida. Possui alta miscibilidade em água e em diversas matérias orgânicas. É um solvente com baixa taxa de evaporação sendo usado em várias aplicações, incluindo síntese orgânica, fibras, couros artificiais e indústrias de petróleo e farmacêutica (BISWAS; MALLIK, 2014; SUN *et al.*, 2018).

Além da sua aplicação como solvente, o DMF pode ter diversos usos nas reações químicas, como: agente de desidratação, ligante na síntese de complexos metálicos, agente de redução e catalisador. O DMF é um composto resistente à degradação permanecendo dessa forma no ambiente. Por consequência alguns estudos relataram que ele pode causar teratogênese (KONG; LI; LI, 2018).

Além disso, a *N,N*-dimetilformamida também pode penetrar nos órgãos do corpo humano através do trato respiratório, trato digestivo e pela pele, com isso podendo afetar a diferenciação celular e, assim, induzir hepatotoxicidade, além de causar danos ao sistema nervoso e ao rim. Por estes motivos, o DMF foi listado como um composto cancerígeno e estritos limites de emissão foram estabelecidos em muitos países (ZHOU *et al.*, 2018).

3.4 SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS EM LÍQUIDOS

A solubilidade é uma propriedade físico-química muito interessante dos compostos visto que é uma maneira de prever algumas propriedades dos mesmos. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a solubilidade define-se como “a composição analítica de uma mistura ou solução que está saturada com um dos componentes da mistura ou solução, expressa em termos da proporção do componente designado na designada mistura ou solução” (GAMSJÄGER *et al.*, 2008).

Ela é estabelecida pelo equilíbrio termodinâmico de um soluto entre duas fases, nesse caso, considera-se a fase sólida e a solução. As características de solubilidade de uma molécula são determinadas por dois fatores: sua hidrofobicidade (solvatação) e energia da rede cristalina, descrita pela energia de Gibbs (ΔG), que compreende a diferença entre as contribuições entálpica e entrópica presentes em uma solução.

Informações sobre solubilidade são de interesse de diversas áreas, como: materiais, ambiental e farmacêutica. Para a área farmacêutica é de extrema importância na hora da concepção de fármacos, visto que é preciso compreender a solubilidade aquosa, a qual irá influenciar não somente nas propriedades farmacocinéticas, mas também nas farmacodinâmicas. Além disso, estudos sobre a solubilidade são importantes para prever o rumo de contaminantes e poluentes ambientais, processos de adsorção principalmente no solo e bioconcentração de agrotóxicos (QIU; ALBRECHT, 2018).

A solubilidade de um composto está diretamente ligada com sua estrutura molecular, principalmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo. Usualmente, os compostos com alta polaridade vão ser solúveis em compostos polares, já os compostos apolares ou com baixa polaridade vão ser solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade. O que está em concordância com a regra empírica que “o semelhante dissolve o semelhante” (MARTINS; LOPES; ANDRADE, 2013).

3.5 MÉTODOS DE SOLUBILIDADE

A medição confiável da solubilidade é muito valiosa, pois auxilia em muitos processos industriais, como: projetos de extração e separação de componentes, uma vez que essas operações são essenciais em diversas áreas industriais. Por isso, têm sido estudadas, propostas e descritas várias formas diferentes para a medição da solubilidade, pois elas requerem métodos muito bem desenvolvidos e que sejam cuidadosamente realizados.

A maioria dos métodos existentes possuem algum empecilho. Como: a demora na obtenção de dados, além do alto investimento tanto na matéria prima de estudo quanto na estrutura experimental e equipamentos, o alto risco de contaminação das amostras durante o seu manuseio, as reações químicas demoradas, tamanho e geometria das amostras que irá influenciar na homogeneidade das soluções e na composição da mesma e a precisão no controle da temperatura (SOARES, 2017).

Os ensaios de solubilidade podem ser realizados de duas formas, por meio de métodos diretos e indiretos. Nos métodos diretos a solubilidade é medida a partir de análises das fases em equilíbrio, denominados métodos analíticos. Ou ainda, pela variação das propriedades de uma solução saturada de massa conhecida (temperatura, pressão, composição, entre outros). Já os indiretos, também conhecidos como métodos sintéticos, são aqueles que não requerem a retirada de uma amostra para determinar a quantidade de sólido solubilizado na solução (LEAL, 2011).

No método analítico, como o nome já diz, ocorre a análise direta de uma fase. As amostras, nesse caso um sólido e um líquido são misturadas até se obter uma solução saturada, isto é, com o componente sólido em excesso. Os mesmos ficam em um sistema fechado com a temperatura constante, pelo tempo necessário para alcançar o equilíbrio entre as fases. Após retira-se uma amostra da fase sólida e/ou da fase líquida e a mesma é avaliada.

Já no método sintético, não há a retirada de amostra. Então para avaliar o experimento analisa-se quando a fase sólida desaparece, que pode ser verificado visualmente ou pelas propriedades físico-química do sistema. Esta análise pode ser realizada de várias formas, como pela mudança de temperatura do sistema, conhecida como métodos politérmicos ou pela adição de um volume conhecido de certo solvente, esse método é conhecido como métodos isotérmicos.

Os métodos analíticos e sintéticos podem ser realizados de diversas formas, dentre eles podem ser citados os métodos descontínuos que podem ser estáticos ou quase estáticos e os de maneira continua conhecidos como dinâmicos. Como o nome já diz, os métodos descontínuos procuram estabelecer o equilíbrio termodinâmico, onde o meio não terá mais propensão de mudar as propriedades do sistema, como: temperatura, pressão e composição. A leitura desse método é geralmente realizada pela análise da composição da fase líquida por gravimetria, cromatografia, refratometria ou espectrofotometria UV/Vis (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Já no método dinâmico, a composição é conhecida, dessa forma ele tende a variar as propriedades do sistema, como por exemplo a temperatura, onde é monitorizado o que ocorre com a variação da temperatura (aquecimento e resfriamento), o instrumento que será utilizado para realizar a medição deve estar dentro da amostra, para que não ocorra nenhum erro relacionado à diferença de

temperatura entre a amostra e o equipamento. Além disso para auxiliar no monitoramento pode-se utilizar as propriedades físicas, como a entalpia (CARARETO, 2010).

A solubilidade do xilitol foi estudada por vários autores, no entanto foi encontrado somente um registro na literatura sobre o uso de solventes como DMF, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol puros. As análises de solubilidade foram realizadas tanto por métodos sintéticos, como analíticos, em uma ampla faixa de temperatura e com diversos solventes e soluções, conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 - Estudos realizados sobre a solubilidade do xilitol em diferentes solventes ou soluções, com a aplicação de diferentes metodologias e temperatura (T) de ensaio

Solvente ou Solução	T (K)	Método	Referência
(1)	303-358	Analítico	BENSOUISSI; ROGE; MATHLOUTHI, 2010
(1) (2) (3)	310	Analítico	BOUCHARD; HOFLAND; WITKAMP, 2007
(14)	288-328	Analítico	CARNEIRO; RODRÍGUEZ; MACEDO, 2012
(14)	294-384	Sintético	CONCEIÇÃO; LUKASIK; LUKASIK, 2012
(1) (4) (5)	293-328	Analítico	HAO <i>et al.</i> , 2006
(14)	373	Sintético	PAYNE; KERTON, 2010.
(3) (6) (7)	293-323	Sintético	WANG; LI; SU, 2007
(8) (15) (16) (17)	293-343	Sintético	WANG <i>et al.</i> , 2007
(14)	288-339	Analítico	CARNEIRO <i>et al.</i> , 2013
(3) (4) (9)	293-323	Analítico	GALVÃO <i>et al.</i> , 2017
(1) (10) (11) (12) (13)	293-323	Analítico	MACHADO <i>et al.</i> , 2018
(14)	318-414	Analítico	MORAIS <i>et al.</i> , 2014
(18) (1) (3) (6)	293-343	Sintético	WANG <i>et al.</i> , 2007

(1) água; (2) água + etanol; (3) etanol; (4) metanol; (5) água + metanol; (6) acetona; (7) etanol + acetona; (8) *N,N*-dimetilformamida; (9) metanol + etanol; (10) etilenoglicol; (11) 1,2-propilenoglicol; (12) água + etilenoglicol; (13) água + 1,2-propilenoglicol; (14) líquidos iônicos; (15) 1-butanol; (16) 1-pentanol; (17) tolueno; (18) 1-propanol.

3.5.1 Análise da solubilidade por refratometria

A refração é um fenômeno que acontece quando a luz é transmitida através de dois meios em contato. Nesta mudança de meios a frequência da onda luminosa não é alterada, mas sua velocidade e o seu comprimento de onda são. Conseqüentemente existe uma alteração da velocidade de propagação provocando um desvio da direção original (RIBEIRO, 2010).

A existência de diferentes velocidades de propagação permite estabelecer uma grandeza dependente das características do meio chamada de índice de refração (n). Esta grandeza, por definição, é calculada pela relação entre a velocidade de propagação da luz no vácuo e a velocidade de propagação da luz no meio em questão, considerando o mesmo comprimento de onda.

O refratômetro é um instrumento que pode ser utilizado para determinar a concentração de sólidos dissolvidos em uma solução (PEREIRA, 1991). Na presença de um sólido solubilizado em um líquido, a velocidade da luz que atravessa o meio diminui proporcionando um aumento no índice de refração, dessa forma com o auxílio de curvas de calibração é possível determinar a solubilidade (CASTRITIUS *et al.*, 2010).

O presente método vem ganhando cada dia mais espaço na área industrial, devido a sua agilidade na leitura de amostras, bem como o seu baixo custo de manutenção, além de ser pequeno, com isso ocupando pouco espaço e o fato de existirem versões portáteis. Ele pode ser utilizado no monitoramento e controle de processos, como no controle de qualidade de matérias primas dentro e fora da planta industrial (MACHADO, 2018).

3.6 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Informações sobre o equilíbrio sólido-líquido possuem uma ampla importância na área industrial, pois eles estão relacionados diretamente com os processos de separação. Estes são importantes para os processos industriais, como: destilação, cristalização e extração. Uma vez que muitos produtos químicos são comercializados na fase sólida e devem ter elevada pureza, como na indústria farmacêutica e alimentícia (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; BARBOSA, 2012).

Um sistema alcança o equilíbrio termodinâmico quando suas propriedades são independentes do tempo e não há transferência líquida de energia ou matéria entre o sistema e sua vizinhança. As fases do sistema mantêm igualdade de pressão, temperatura e fugacidade dos componentes (ANDRADE; MARCELINO NETO; NEGRÃO, 2017). Quando esse estado é alcançado, pode-se dizer que as fases estão em equilíbrio (ROCHA, 2008).

O que irá garantir o estado de equilíbrio é a minimização da energia de Gibbs, condição considerada suficiente para o equilíbrio (ROCHA, 2008). Para um sistema com T e P constantes, o equilíbrio é atingido quando a energia de Gibbs é mínima com relação ao número de mols dos compostos, o que ocorre quando $dG = 0$ (BARBOSA, 2012). Um sistema quando está em equilíbrio sólido-líquido, pode ser classificado quanto ao número de componentes e por suas propriedades (CARARETO, 2010).

O equilíbrio de fases pode ser estudado de várias formas, como métodos experimentais ou por modelos matemáticos. Um exemplo de método experimental como o analítico estático que consiste em determinar a concentração de uma solução saturada, ou seja, uma solução que a uma determinada temperatura, está em equilíbrio com o soluto ou por modelos matemáticos, quando há dificuldade ou não é possível obter dados experimentais, como por exemplo o UNIFAC.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente seção são expostos 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 citadas a seguir:

- Balões volumétricos;
- Bastões de vidro;
- Béqueres;
- Células de equilíbrio encamisadas;
- Dessecador;
- Funis;
- Tubos de ensaio com tampa;
- Vidros de relógio;
- Espátulas;
- Termômetro;

4.1.2 Outros Materiais

Demais materiais que foram utilizados para a realização do trabalho estão mencionados abaixo:

- Discos de algodão;
- Barras magnéticas;
- Garras metálicas;
- Mangueiras de silicone;
- Papel absorvente;
- Pipetas de Pasteur de vidro;

- Rolhas de silicone;
- Suportes universal;
- Palito de madeira;
- Estante para tubo de ensaio.

4.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados durante o decorrer do presente trabalho pertencem ao Laboratório ApTher – Termofísica Aplicada, e estão apresentados abaixo:

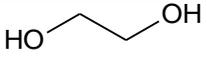
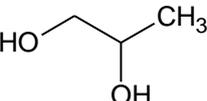
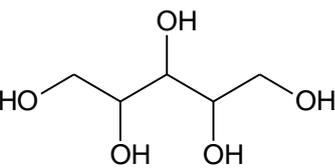
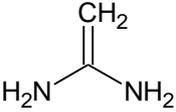
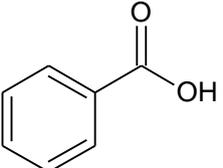
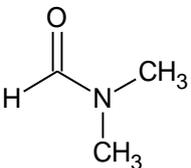
- Agitadores magnéticos marca LAB 1000, modelo MS-PB;
- Banho termostático marca TECNAL, modelo TE-2005;
- Banho termostático marca TECNAL, modelo TE-054 MAG;
- Estufa de secagem marca DELEO;
- Refratômetro digital de bancada marca ATAGO, modelo RX-5000i;
- Balança Analítica marca OHAUS, modelo PA214CP;
- Balança semi-analítica marca MARTE, modelo AD2000-R.

4.1.4 Reagentes

Todos os reagentes utilizados no experimento foram comprados. Os mesmos possuem grau de pureza superior a 99%, conforme ficha técnica disponibilizada pelo fabricante, como mostra a Tabela 2. A água que foi utilizada no experimento teste foi deionizada.

Os reagentes sólidos foram submetidos a um processo de secagem em estufa a 343,15 K por 4 horas e posteriormente acondicionados em dessecador até o início do experimento. Para avaliar a pureza dos reagentes líquidos utilizados foram realizados ensaios de índice de refração. As leituras refratométricas foram efetuadas em um refratômetro digital de bancada.

Tabela 2 - Fonte e pureza dos reagentes utilizados

Componentes	Origem	Fração Mássica*	Método Analítico	Purificação	Estrutura molecular
Etilenoglicol	Vetec	>99,5%	Refratometria	-	
1,2-Propilenoglicol	Vetec	>99,5%	Refratometria	-	
Xilitol	Sigma-Aldrich	>99,0%	-	Secagem	
Ureia	Sigma-Aldrich	>99,5%	-	Secagem	
Ácido benzoico	Sigma-Aldrich	>99,5%	-	Secagem	
<i>N,N</i> -dimetilformamida	Neon	>99,8%	Refratometria	-	

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

*Atestado pelo fornecedor

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 eram preparadas um dia antes do início do experimento em quantidade suficiente para realizar toda a corrida experimental e armazenava-se as mesmas em geladeira até término do experimento. As soluções eram formadas por dois componentes sendo eles o DMF + etilenoglicol e DMF + 1,2-propilenoglicol. As concentrações estudadas foram de 0 até 1, onde aumentava-se gradativamente a concentração em 0,1, até chegar no componente puro.

Considerou-se 0 o componente puro DMF e 1 o componente puro glicol, com isso cobriu-se toda a faixa de fração molar da solução.

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

Inicialmente foram pesados em balança semi-analítica aproximadamente 60 g de xilitol, particionados em quatro vidros de relógio. Estes foram colocados na estufa por 4 horas na temperatura de 343,15 K. Após esse intervalo de tempo, a amostra foi retirada e acondicionada em um dessecador até o início do experimento, para que não absorvesse umidade.

O estudo do equilíbrio sólido-líquido foi realizado em vaso de vidro encamisado, conhecido como célula de equilíbrio (Figura 1), com volume útil de aproximadamente 60 mL, conectadas a um

banho termostático, para o experimento permanecer a temperatura constante de 293,15 K a 323,15 K com intervalos de 5 K.

Antes de adicionar o solvente e o soluto nas células, montou-se o aparato experimental que consiste em colocar uma barra magnética dentro das células de vidro, firmar as mesmas com a garra metálica encima dos agitadores para permanecerem no mesmo lugar, e conectá-las ao banho termostático a temperatura ficar constante (Figura 1). A fim de obter uma maior produtividade experimental, foram utilizadas 3 células de equilíbrio ligadas em série a um mesmo banho termostático, gerando assim 3 pontos de solubilidade.

Figura 1 - Células de equilíbrio conectadas ao banho termostático



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Foram adicionadas nas células quantidades conhecidas do sólido e solução, fazendo com que todo o volume interno fosse preenchido, enquanto na parte externa das mesmas, ocorria a circulação de água na temperatura que foi ajustada no banho termostático para a realização do experimento.

Após o preenchimento do interior da célula com o soluto e com o solvente, os vasos encamisados foram fechados com rolhas de silicone. A constância da temperatura da solução no interior da célula foi verificada com um termômetro de bulbo com incerteza de $\pm 0,5$ K e após a estabilização da mesma, a agitação foi ligada, constatou-se a formação de uma mistura com sólidos em suspensão, com isso iniciava-se a contagem do tempo, que era de 5 horas de agitação para o solvente atingir a saturação.

Na etapa seguinte, após a agitação da mistura, o sistema permaneceu em repouso por um período de 24 horas. Começou a contar a partir do momento em que desligou-se a agitação, para que

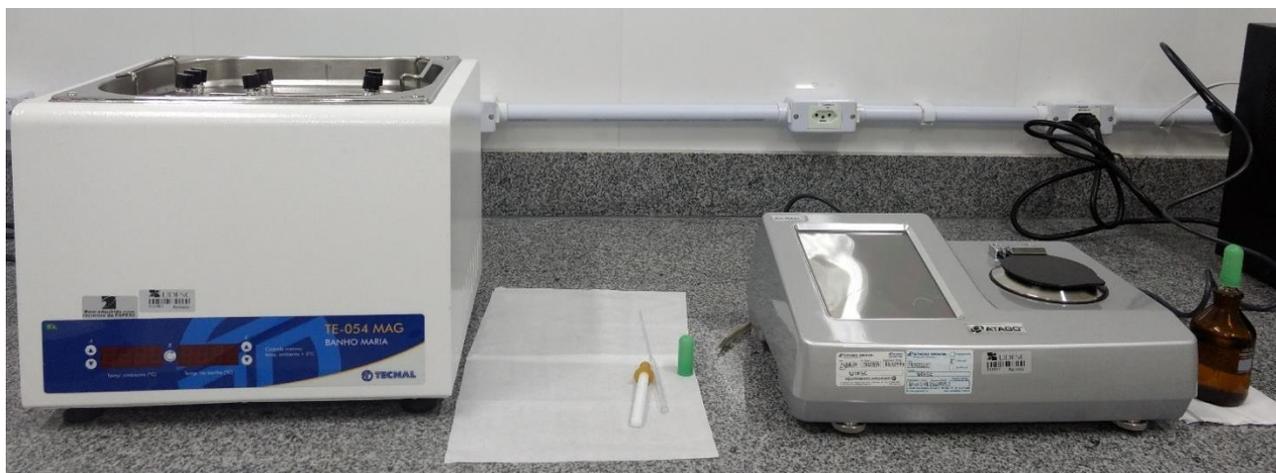
ocorresse o equilíbrio das fases. Fazendo com que o sólido em excesso que estava em suspensão durante a agitação ficasse depositado no fundo da célula e o solvente com o sólido solubilizado na parte superior.

Após esse período de separação das fases, a rolha de silicone era removida e substituída por um conta gotas de vidro. O conta gotas possuía sua ponta externa conectada a uma teta de borracha comprimida por um pequeno grampo metálico de modo que o interior das partes imersas não fosse preenchido pela solução. Estes grampos eram removidos cuidadosamente para que a solução ocupasse a parte interna do conta gotas sem causar perturbação no meio, podendo a amostragem ser efetivada com um mínimo de erro experimental.

De cada célula em equilíbrio, eram retiradas três amostras, de modo que a amostragem foi realizada em triplicata. Essas amostras foram colocadas em tubos de ensaio rotulados, os quais foram acondicionados em um banho termostático com agitação interna, à temperatura de 325,15 K (Figura 2), para que as alíquotas removidas permanecessem a uma temperatura constante enquanto eram retiradas as demais amostras. Cada amostra removida da solução e acondicionada em um tubo de ensaio foi analisada em triplicata e quando necessário em quadruplicata, com isso totalizando aproximadamente 9 leituras por célula.

Avaliou-se as amostras através de leitura refratométrica, as quais foram realizadas em um refratômetro digital de bancada com incerteza de $\pm 0,00004$ e ajuste automático de temperatura (Figura 2). Os valores médios de índice de refração foram convertidos em resultados de solubilidade expressas em fração mássica através da utilização de curvas de calibração previamente construídas à temperatura de 325,15 K.

Figura 2 - Aparato experimental utilizado para a análise das amostras

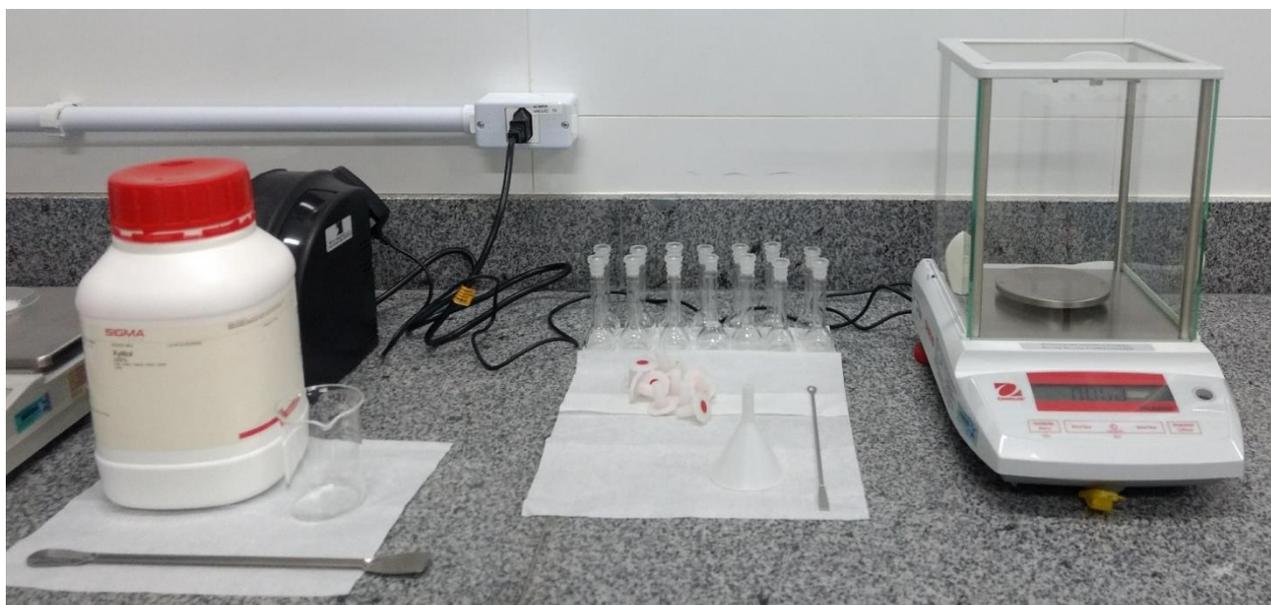


Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

4.2.3 Curvas de calibração

Para cada componente puro e para cada solução líquida binária estudada, foi construída uma curva de calibração abrangendo um vasto intervalo de concentrações. Em balões volumétricos de 10 mL foram adicionadas quantidades conhecidas de sólido e de líquido, sendo que para cada balão aumentou-se gradativamente a quantidade de sólido presente, mantendo sempre constante a quantidade de líquido, com isso calculava-se a fração mássica do sólido solubilizado em cada balão (Figura 3).

Figura 3 - Método de elaboração das curvas de calibração.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Após a preparação do balão, o mesmo era colocado dentro de um banho termostático com agitação interna (Figura 4), à temperatura de 325,15 K, onde ocorria a agitação manual deles, até a completa solubilização do sólido pelo líquido. Em seguida realizava-se as leituras refratométricas em triplicata ou quadruplicada, e posteriormente construía-se a curva de calibração.

Todas as curvas de calibração foram ajustadas por um polinômio de segunda ordem. E estão apresentadas no apêndices A e B, juntamente com as equações geradas e o coeficiente de determinação para cada ajuste (R^2).

Figura 4 - Balões volumétricos acondicionados em banho termostático



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

4.2.4 Solubilidade ideal

A solubilidade ideal de qualquer composto depende de suas propriedades físico-químicas, seu estado físico, temperatura e pressão. Dessa forma considera-se que as forças intermoleculares presentes na solução são iguais, independente do componente químico envolvido. Então qualquer solução com a sua composição previamente definida ou componente puro terá o mesmo comportamento quando submetida a uma transformação, como ocorre nos ciclos térmicos de Carnot.

Para ocorrer a solubilização de um sólido em um líquido é necessário que ocorra o rompimento de sua estrutura cristalina, o que conseqüentemente causa uma variação de energia, que é representada pela entalpia de fusão (GALVÃO *et al.*, 2018a), conforme demonstra a Equação (06) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$\ln(x_s^{\text{ideal}}) = \frac{-\Delta H_F}{R} \left(\frac{1}{T_{m_s}} - \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

Na Equação (6), x_s^{ideal} representa a solubilidade ideal do componente, ΔH_F é a entalpia de fusão do sólido, T_{m_s} é a temperatura de fusão do sólido, T representa a temperatura de ensaio e R é a constante universal dos gases. A temperatura e entalpia de fusão do xilitol foram consideradas 365,7 K e 37400 J·mol⁻¹K⁻¹, segundo a base de dados de Referência Padrão do NIST, número 69.

4.2.5 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade é a propriedade termodinâmica que influencia a solubilidade do soluto em solventes. É uma propriedade de mistura que fornece uma medida da não idealidade da solução (NOR *et al.*, 2015), a qual pode ser calculado através da Equação (7) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$\gamma_s = \frac{x_s^{\text{ideal}}}{x_s} \quad (7)$$

Onde, γ_s é o coeficiente de atividade que se deseja calcular, x_s^{ideal} é a solubilidade ideal calculada através da Equação (6) e x_s é a solubilidade experimental.

4.2.6 Parâmetros termodinâmicos de solubilidade

Estudo envolvendo as transformações de energia, como a entalpia, entropia e a energia de Gibbs, são uteis para entender as interações moleculares presente na mistura. Os dados de solubilidade permitem avaliar as transformações energéticas que ocorrem quando um líquido solubiliza um sólido (GALVÃO *et al.*, 2018b).

Segundo Dhyani e Bhaskar (2018) a energia de Gibbs é a maior quantidade de trabalho mecânico que pode ser obtido de determinada quantidade de uma certa substância, e pode ser calculada através da Equação (9). Já a entalpia é uma propriedade que está relacionada com o calor da reação, e pode ser calculada através da Equação (8). E a entropia avalia o grau de irreversibilidade de um sistema, encontrando-se geralmente associada ao que se denomina por "desordem" de um sistema termodinâmico. É calculada pela Equação (10) (PERLOVICH *et al.*, 2003).

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = -R \left(\frac{\partial \ln x_s}{\partial \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{hm}}} \right)} \right)_p \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{sol}}G^0 = -RT_{\text{hm}} \times \text{intercept} \quad (9)$$

$$\Delta_{\text{sol}}S^0 = \frac{(\Delta_{\text{sol}}H^0 - \Delta_{\text{sol}}G^0)}{T_{\text{hm}}} \quad (10)$$

Onde, $\Delta_{\text{sol}}H^0$ é a entalpia padrão da solução, T é a temperatura do experimento, T_{hm} é a temperatura harmônica, $\Delta_{\text{sol}}G^0$ é a energia de Gibbs padrão da solução e $\Delta_{\text{sol}}S^0$ é a entropia padrão da solução.

Também é possível calcular através das Equações (11) e (12), se o processo de solubilização teve uma maior contribuição entálpica ou entrópica (PERLOVICH *et al.*, 2003).

$$\zeta_H = \frac{|\Delta_{\text{sol}}H^0|}{|\Delta_{\text{sol}}H^0| + |T_{\text{hm}}\Delta_{\text{sol}}S^0|} \quad (11)$$

$$\zeta_{TS} = \frac{|T_{\text{hm}}\Delta_{\text{sol}}S^0|}{|\Delta_{\text{sol}}H^0| + |T_{\text{hm}}\Delta_{\text{sol}}S^0|} \quad (12)$$

Onde, ζ_H é a contribuição entálpica e ζ_{TS} é a contribuição entrópica.

4.2.7 Constante dielétrica

A solubilidade é afetada por diversos fatores, como por exemplo: a temperatura, uma vez que com o aumento a temperatura ocorre o aumento da solubilidade. Outro fator que irá interferir é a interação entre o soluto e o solvente, que pode ser observada quando compara-se a polaridade dos mesmos, visto que moléculas com estruturas químicas semelhantes terão polaridades semelhantes, com isso sendo solúveis. Já moléculas com polaridades diferentes poderão ser parcialmente solúveis ou insolúveis uma em relação à outra.

A polaridade dos líquidos pode ser avaliada através da sua constante dielétrica, uma vez que, quanto maior a constante dielétrica maior será a polaridade da molécula. A constante dielétrica pode ser calculada através da Equação (13) e as constantes (a, b, c, d) foram retiradas do Official Methods of Analysis (AOAC) e estão descritas na Tabela 3. E T é a temperatura em que o experimento foi realizado.

$$\varepsilon = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (13)$$

Tabela 3 – Valores das constantes a, b, c e d dos líquidos

	a	b	c	d
Etilenoglicol	143,5500	-0,485730	0,00046703	-
1,2-propilenoglicol	245,4600	-1,573800	0,00380680	-0,00000325
N,N-dimetilformamida	153,6400	-0,603670	0,00071505	-

Fonte: Official Methods of Analysis

4.2.8 Propagação da incerteza

Durante a realização de um experimento, erros podem ocorrer, por isso é importante calcular a incerteza experimental, que é uma estimativa que quantifica a confiabilidade de um resultado obtido. Quanto maior a incerteza, menor a confiabilidade do resultado.

A incerteza das grandezas são calculadas a partir de dados experimentais e podem ser determinadas através do cálculo da propagação da incerteza (Equação 15). O método define que uma grandeza calculada (F) depende de grandezas experimentais (x, y, w, z) como apresenta a Equação (14) (PUGH; WINSLOW, 1966).

$$F = F(x, y, w, z, \dots) \quad (14)$$

Assumindo que a correlação entre as grandezas de entrada pode ser desprezível e que o modelo matemático expresso na Equação (14), é aproximadamente linear na região de interesse, é possível estimar a incerteza da grandeza de saída pela lei de propagação, através da Equação (15).

$$\delta F = \left[\left(\frac{dF}{dx} \right)^2 \delta x^2 + \left(\frac{dF}{dy} \right)^2 \delta y^2 + \left(\frac{dF}{dw} \right)^2 \delta w^2 + \left(\frac{dF}{dz} \right)^2 \delta z^2 \right]^{1/2} \quad (15)$$

Conhecendo a incerteza (δ) das leituras no refratômetro (atestado pelo fabricante $\pm 0,00004$), e realizando os cálculos obteve-se a incerteza experimental para os valores de solubilidade expressa em fração mássica de $\pm 0,0004$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

5.1 REAGENTES

Para verificar a confiabilidade dos reagentes líquidos utilizados no experimento, verificou-se o índice de refração dos componentes puros, dessa forma comparando-os com os valores encontrados na literatura, como mostra a Tabela 3.

Tabela 4 - Comparação entre valores experimentais e dados da literatura: índice de refração (n_D) a 298,15 K

Componente	n_D^{Exp}	n_D^{Lit}
DMF	1,42780	1,42750 ^a ; 1,42800 ^b
Etilenoglicol	1,42992	1,42920 ^c ; 1,43070 ^d
1,2-propilenoglicol	1,43087	1,43093 ^e ; 1,43081 ^f

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

^aAminabhav; Gopalakrishna,1995; ^bAltuwain *et al.* 2013; ^cAminabhavi; Banerjee, 1998; ^dNayak; Aralaguppi; Aminabhavi, 2003; ^eBajić *et al.*, 2013; ^fZivkovic *et al.*,2014;

Analisando os resultados experimentais expostos na tabela acima, nota-se que os valores de índice de refração dos reagentes líquidos utilizados encontram-se próximos aos resultados encontrados na literatura, com isso respaldando a qualidade dos reagentes que foram utilizados no presente trabalho.

5.2 TESTE DE METODOLOGIA

Para verificar a eficiência da metodologia utilizada, realizou-se um experimento teste, onde foi selecionado dois compostos, sendo eles: a ureia, a qual possui alta solubilidade em água e o ácido benzoico o qual possui baixa solubilidade em água. Os testes de validação foram efetuados no intervalo de temperaturas entre 293,15 K e 323,15 K, com incremento de 5,0 K.

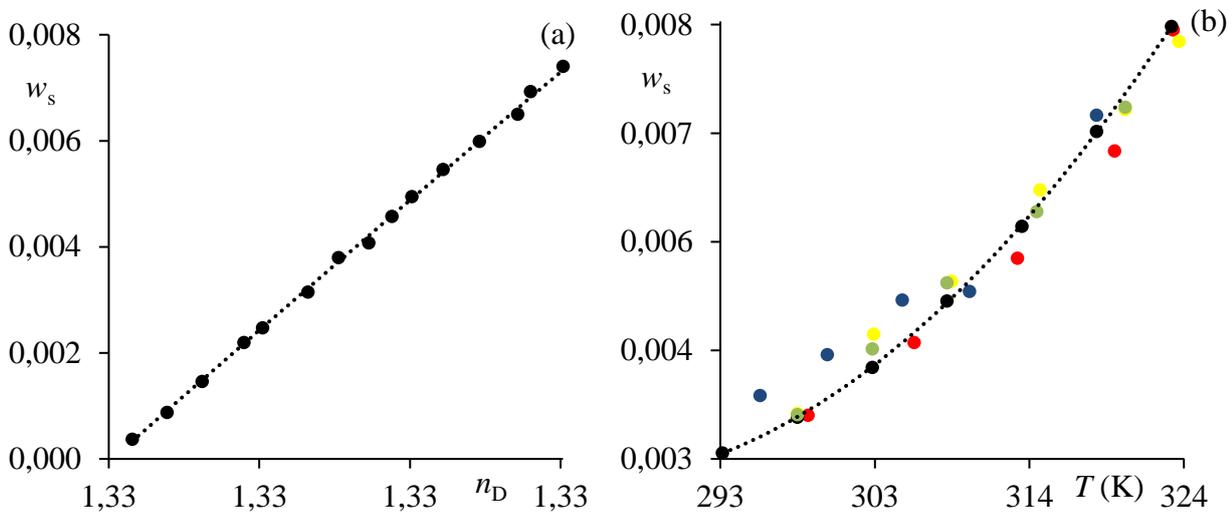
O ácido benzoico é amplamente utilizado na indústria farmacêutica, como plastificante, corante, na perfumaria e também como conservante de alimentos, e apresenta baixa solubilidade aquosa e taxa de dissolução (HUMAYUN *et al.*, 2016). Já a ureia é um produto químico contendo

nitrogênio que é usado principalmente como fertilizante, sendo altamente solúvel em água e pouco solúvel em solventes orgânicos não polares (SANTOS *et al.*, 2016).

A Figura 5 ilustra a curva de calibração utilizada e os resultados obtidos em comparação com os dados disponíveis na literatura. A Equação (16) representa a curva de calibração utilizada com o coeficiente de determinação que para o ácido benzoico, foi de 0,9991.

$$w_s = -84,0580n_D^2 + 229,1693n_D - 156,0975 \quad (16)$$

Figura 5 - Solubilidade do ácido benzoico em água a diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019

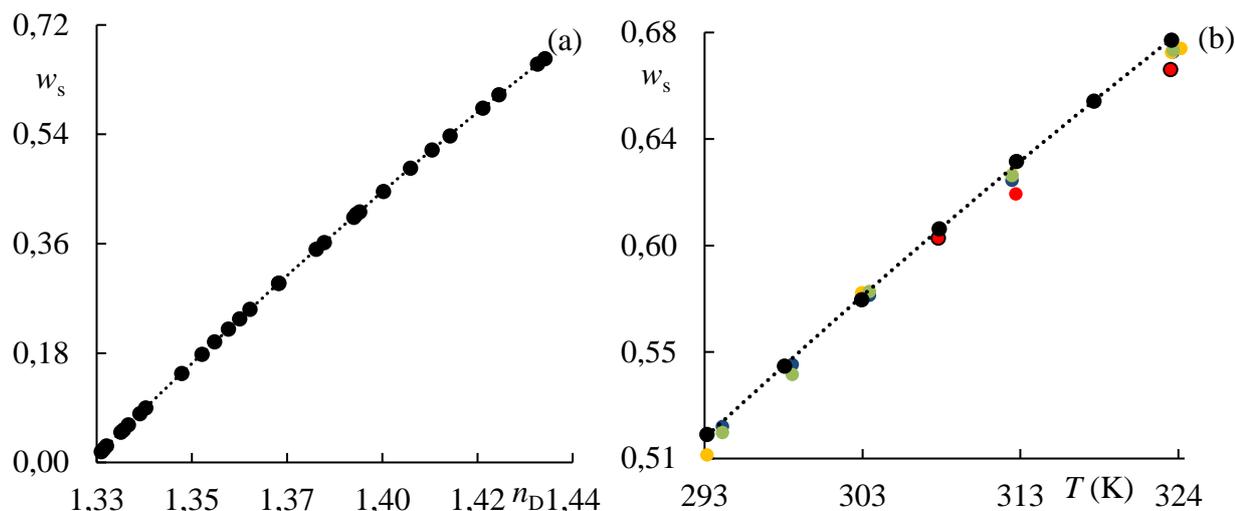
(a) comportamento da solubilidade em fração mássica w_s em função do índice de refração n_D . (b) comparação dos resultados de solubilidade expressas em fração mássica w_s em função da temperatura T : ● Apelblat; Manzurola; Balal, (2006); ● Kong *et al.*, (2008); ● Wang *et al.*, (2015); ● Li *et al.*, (2012); ● resultados experimentais;

Observando a Figura 5 (b), nota-se que há uma boa concordância entre os resultados experimentais e os valores encontrados na literatura dentro da faixa de temperaturas estudada. A maior diferença encontrada foi na temperatura de 303,15 K, onde Kong *et al.*, (2008), obtiveram no valor de 0,00440, enquanto neste trabalho foi obtido um valor de 0,00397, tendo uma diferença de 9,72%. A menor diferença foi de 0,55% na temperatura de 323,15 K, onde Wang *et al.*, (2015), obtiveram um valor de 0,00829 e o presente estudo foi obtido 0,00834. As diferenças encontradas nas demais temperaturas foram todas menores que 5,65%.

A Figura 6 ilustra a curva de calibração da ureia e os resultados obtidos em comparação com os dados disponíveis na literatura. A Equação (17) representa a curva de calibração utilizada com o coeficiente de determinação que foi de 0,9999.

$$w_s = -7,1580n_D^2 + 26,0909n_D - 22,0280 \quad (17)$$

Figura 6 - Solubilidade da ureia em água a diferentes temperaturas



Fonte: Elaborada pela autora, 2019

(a) comportamento da solubilidade em fração mássica w_s em função do índice de refração n_D . (b) comparação dos resultados de solubilidade expressas em fração mássica w_s em função da temperatura T : ●Deng, et al., 2015; ●Pinck; Kelly, 1925; ●Lee; Leslie; Lahti, 1972; ● Santos et al., 2016; ● resultados experimentais;

Observada a Figura 6 (b), percebe-se que os resultados experimentais estão em conformidade com os valores encontrados na literatura dentro da faixa de temperatura estudada. O maior desvio encontrado foi na temperatura de 313,15 K, onde Santos et al., (2016), encontraram o valor de 0,61553 e o presente trabalho encontrou o valor de 0,62855, tendo uma diferença de 2,11%.

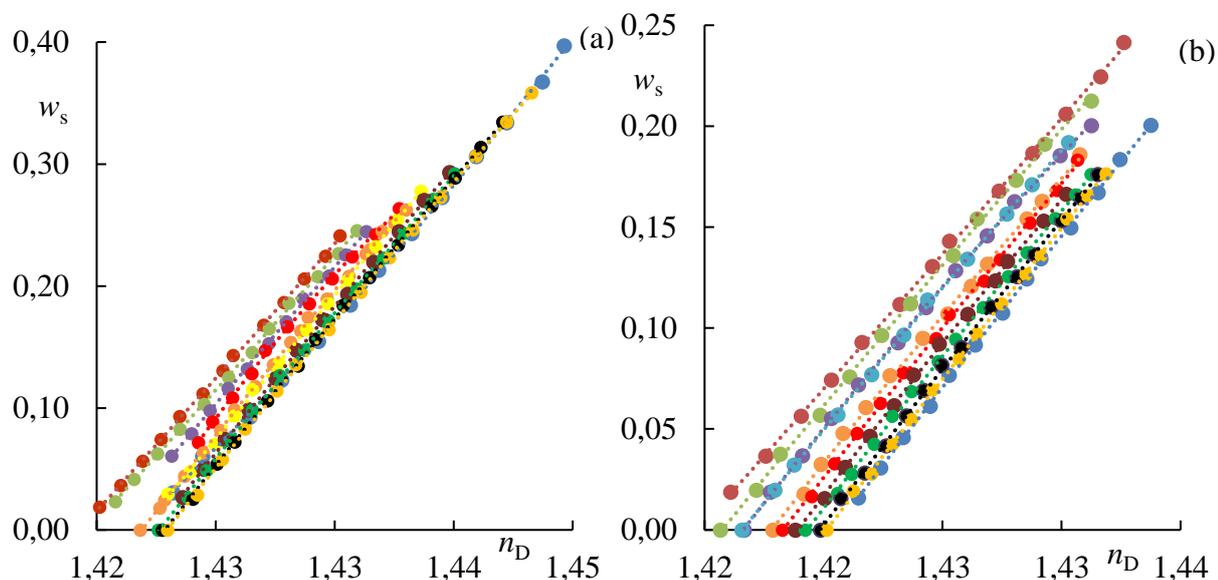
Já o menor desvio foi encontrado na temperatura de 298,15 K, onde Lee; Leslie; Lahti (1972), encontraram o valor de 0,54751 e no presente trabalho foi de 0,54687, dessa forma tendo uma diferença de 0,11%. As encontradas nas demais temperaturas foram todos menores que 1,77%.

A partir do apresentado acima, pode-se comprovar que a metodologia refratométrica escolhida para o presente trabalho é adequada para o estudo de solubilidade, pois os valores encontrados na validação da metodologia quando comparados com os valores encontrados na literatura apresentam-se próximos.

5.3 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para cada solução binária estudada, foi construída uma curva de calibração refratométrica. A Figura 7 apresenta as curvas de calibração do xilitol, em DMF, 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, 2019

a) xilitol em DMF/etilenoglicol, (b) xilitol em DMF/1,2-propilenoglicol; fração molar em DMF: ● (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).

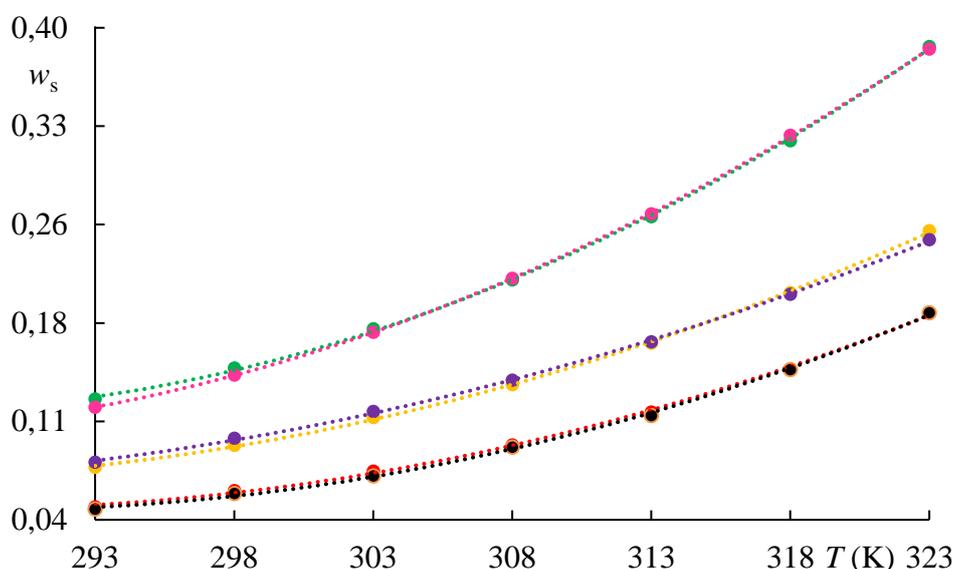
As equações geradas a partir destas curvas, assim como seus respectivos coeficientes de determinação, estão apresentadas no apêndice A deste trabalho. As curvas de calibração estão expressas em fração mássica em função do índice de refração. Todas elas possuem um coeficiente de determinação maior que 0,999.

5.4 SOLUBILIDADE DO XILITOL NOS COMPOSTOS PUROS EM COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Há poucos dados disponíveis na literatura sobre a solubilidade do xilitol em DMF, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol, por isso selecionou-se dois autores os quais analisaram a solubilidade destes compostos nas mesmas temperaturas estudadas no presente trabalho. Observando a Figura 8 pode-se notar que os dados encontrados experimentalmente estão muito próximos aos dados encontrados na literatura.

Comparando os dados obtidos experimentalmente com os encontrados na literatura a maior variação de solubilidade observada no DMF puro foi na temperatura de 298,15 K, onde Wang *et al.*, (2007) encontrou um valor de 0,0995 e o presente trabalho encontrou um valor de 0,0943, com isso a variação foi de 5,21%, já o menor valor encontrado foi de 0,55% na temperatura de 313,15 K, onde o presente estudo encontrou um valor de 0,1688 e Wang *et al.*, (2007), de 0,1698.

Figura 8 - Comparação dos dados experimentais do xilitol em compostos puros com os valores publicados na literatura



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Este trabalho: DMF (●), etilenoglicol (●) e 1,2-propilenoglicol (●); Machado 2018, 1,2 propilenoglicol (●); Wang *et al.*, 2007, DMF (●); Machado, 2018, etilenoglicol (●).

Para os dados do xilitol em etilenoglicol puro a maior variação foi na temperatura de 293,15 K, sendo o valor encontrado no presente trabalho 0,1280, e o valor encontrado por Machado (2018) foi de 0,1221, tendo uma variação de 4,82%, e a menor variação foi na temperatura de 308,15 e 323,15 K, onde ambas obtiveram uma variação de apenas 0,54%.

Já para a solubilidade do xilitol em 1,2-propilenoglicol a maior variação encontrada foi 4,77% na temperatura de 303,15 K, onde Machado (2018), encontrou o valor de 0,0720 e o presente trabalho encontrou o valor de 0,0754. E a menor variação foi na temperatura de 323,15 K, onde Machado (2018) encontrou o valor de 0,1909 e o presente trabalho encontrou o valor de 0,1910, com isso tendo uma variação de 0,04%.

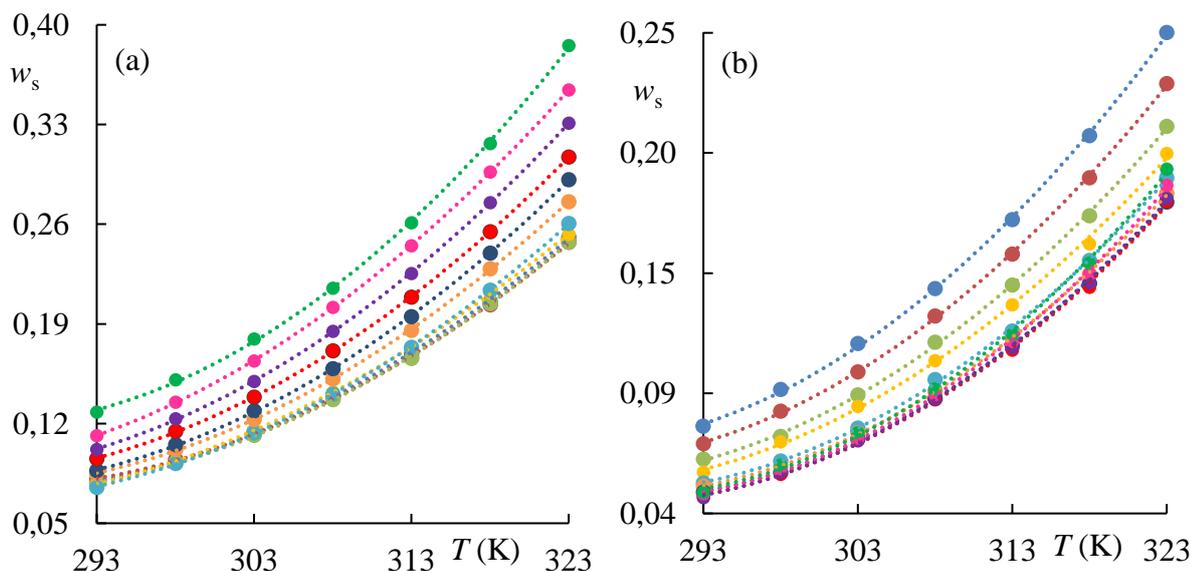
5.5 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

A solubilidade ou coeficiente de solubilidade representa a quantidade máxima do soluto que pode ser dissolvida em um certo solvente. É uma propriedade que depende de alguns fatores tais como a interação soluto-solvente, pressão e temperatura. Geralmente para a maioria dos solutos sólidos ou líquidos, a solubilidade aumenta com a temperatura, conforme pode ser visto na Figura 9 para o xilitol em diferentes soluções binárias.

Para demonstrar que a solubilidade do xilitol nas soluções líquidas binárias formadas por DMF + etilenoglicol e DMF + 1,2-propilenoglicol é dependente da temperatura, tomou-se como

referência a composição da solução líquida binária de 60 mol% (em DMF) nas temperaturas de 293,15 K e 323,15 K. A solubilidade do xilitol em DMF + etilenoglicol é 0,0752 a 293,15 K, e 0,2606 a 323,15 K, representando um aumento aproximado de 347%. Já para a solução DMF + 1,2-propilenoglicol a solubilidade do xilitol a 293,15 K foi de 0,0534 e em 323,15 K foi de 0,1872, representando um aumento aproximado de 351%.

Figura 9 - Solubilidade do xilitol (w_s) em função da temperatura (T) para diferentes frações molares da solução líquida binária

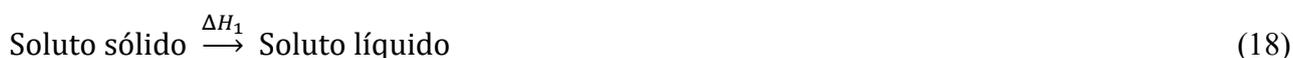


Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

(a) xilitol em DMF/etilenoglicol, (b) xilitol em DMF/1,2-propilenoglicol; fração molar de DMF ● (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).

Para ocorrer a formação de uma solução, o soluto precisa se dissolver em um solvente, para tal é necessário que as ligações existentes entre as moléculas de soluto e as ligações entre as moléculas de solventes se rompam (Equação (18)) e formem novas ligações entre soluto e solvente (Equação (19)). Para acontecer essas reações requerem uma variação de energia, ou seja, a uma variação da entalpia da solução (ΔH_1 e ΔH_2), que pode ser negativa ou também chamado de processo exotérmico, ou positiva também conhecido como processo endotérmico.

Nesse caso o processo de dissolução é endotérmico, pois com o aumento da temperatura ocorre o aumento da solubilidade, com isso deslocando o equilíbrio no sentido da formação da solução, conforme indicado pelas equações a seguir (GALVÃO *et al.*, 2017).

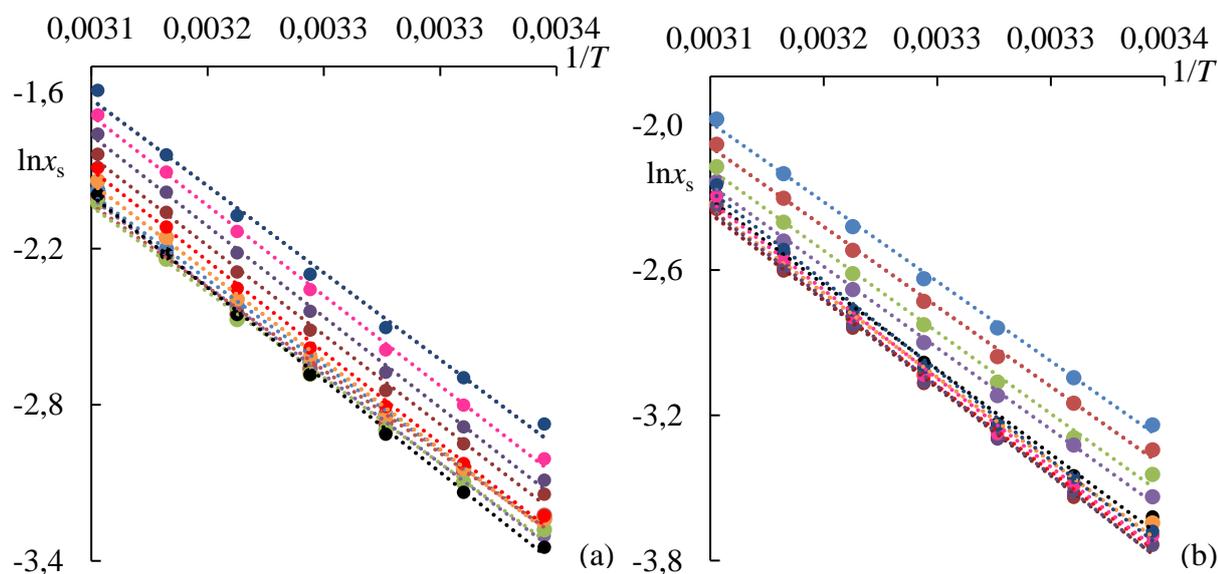




Acredita-se que o valor de ΔH_2 provavelmente será menor que o de ΔH_1 levando a uma variação total de entalpia positiva, confirmando que o processo de dissolução do xilitol é governado pela entalpia de fusão, e desta forma um aumento da temperatura leva a um aumento da solubilidade.

O comportamento da solubilidade com a temperatura também pode ser avaliado plotando-se o gráfico do logaritmo natural da solubilidade ($\ln x_s$) em função do inverso da temperatura ($1/T$), conforme apresenta a Figura 10.

Figura 10 - Linearização dos resultados de solubilidade expressos em fração molar (x_s) em função do inverso da temperatura ($1/T$)



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

(a) xilitol em DMF/etilenoglicol; (b) xilitol em DMF/1,2-propilenoglicol; fração molar de DMF: ● (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).

Como apresentado na Figura 10, o logaritmo natural da solubilidade diminui linearmente com o inverso da temperatura. Os coeficientes de determinação encontrados para o xilitol foram todos acima de 0,99 sendo que nas soluções líquidas binárias contendo DMF + etilenoglicol o maior valor obtido foi 0,9990 na solução 0,7 (em DMF) e o menor valor foi 0,9928 no etilenoglicol puro.

Já para as soluções contendo DMF + 1,2-propilenoglicol o maior valor foi de 0,9980 também na solução de fração molar 0,7 (em DMF) e o menor valor foi 0,9948 na solução de fração molar 0,5 (em DMF). Com base nisso o desvios obtidos entre o maior e o menor valor foi de 0,44% e 0,23% respectivamente.

5.6 SOLUBILIDADE IDEAL

A solubilidade ideal de qualquer composto depende das suas propriedades físico-químicas, seu estado físico e a temperatura, para calculá-la são necessárias a temperatura de fusão e da entalpia de fusão do sólido desejado.

Os valores calculados para a solubilidade ideal do xilitol usados neste trabalho estão apresentados na Tabela 5.

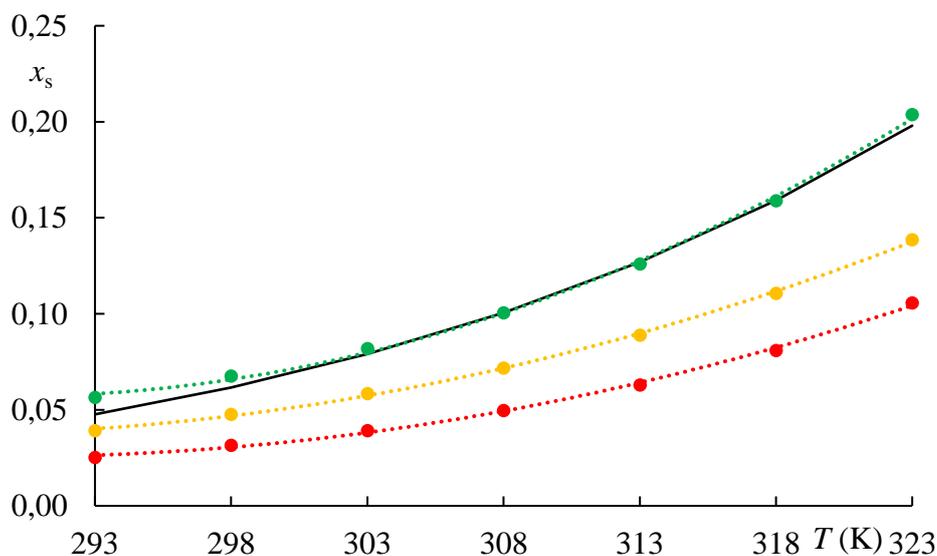
Tabela 5 - Solubilidade ideal (x_s^{ideal}) do xilitol em função da temperatura (T)

T (K)	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
x_s^{ideal}	0,0476	0,0616	0,0790	0,1005	0,1269	0,1591	0,1980

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

A Figura 11 apresenta os resultados obtidos para a solubilidade expressa em fração molar do xilitol nos componentes puros DMF, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol para as temperaturas avaliadas juntamente com o comportamento da solubilidade ideal. Quando foram comparados os dados de solubilidade do xilitol em 1,2 propilenoglicol com os valores da solubilidade ideal, o maior desvio da idealidade encontrado é em 308,15 K e o menor em 323,15 K. Os desvios obtidos foram iguais 47,91% e 43,04%, respectivamente.

Figura 11 - Solubilidade ideal do sólido expressa em fração molar (x_s) em função da temperatura (T) utilizada no experimento



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

xilitol; DMF (●), etilenoglicol (●) e 1,2-propilenoglicol (●): ... ajuste polinomial, — solubilidade ideal.

No caso da solubilidade do xilitol em etilenoglicol, não é observado uma clara dependência com a temperatura, de forma que, o desvio da idealidade varia entre 0,06% (308,15 K) a 12,03% (293,15 K). Com isso pode-se observar que os valores encontrados para o etilenoglicol puro, ficaram muito próximos dos valores calculados na solubilidade ideal. Já para a solubilidade do xilitol em DMF, o desvio da idealidade varia entre 13,78% e 25,40%, nas temperaturas de 293,15K e 318,15 K, respectivamente.

5.7 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA

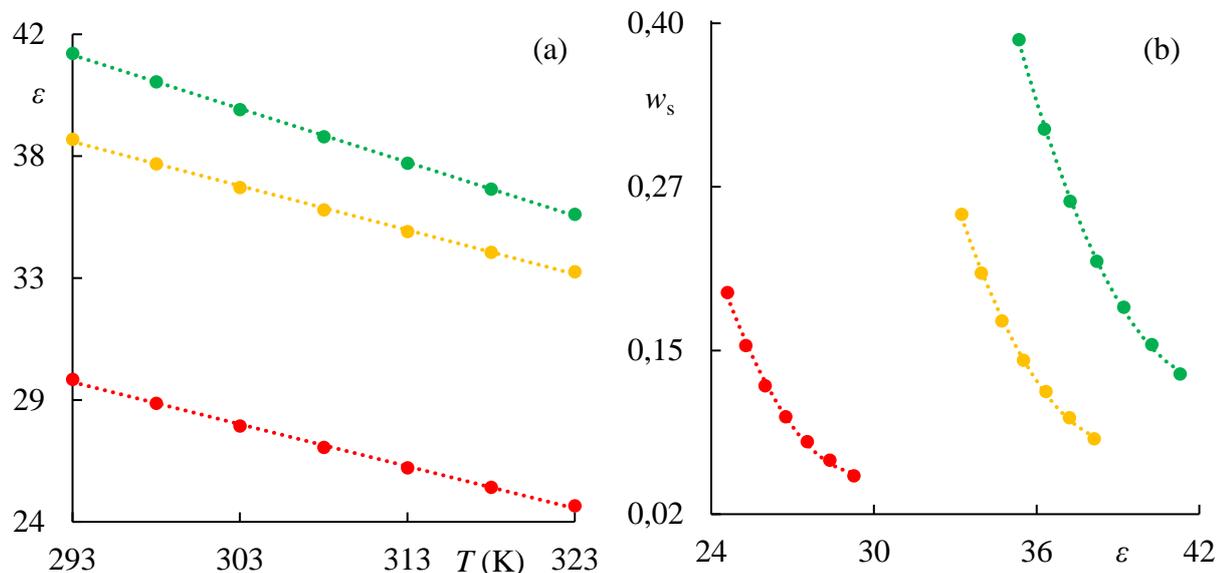
A solubilidade é afetada por muitos fatores, tais como: a temperatura, a influência de um segundo solvente, o estado cristalino do sólido e a interação entre soluto e solvente. Esta interação tem importância fundamental, visto que quanto maior a afinidade entre as moléculas maior será a solubilidade. Por isso a polaridade de uma molécula é um fator que irá interferir na solubilidade entre elas, pois “semelhante dissolve semelhante”, então moléculas polares tem mais afinidade por outras moléculas polares por isso solubilizando-as com maior facilidade.

O xilitol é uma molécula polar, com isso acredita-se que sua solubilidade seja maior em solventes polares. A polaridade dos líquidos é melhor representada quando se avalia sua constante dielétrica, pois quanto mais elevada a constante dielétrica do solvente, maior será a sua capacidade para solubilizar um soluto polar.

A constante dielétrica do solvente também é afetada pela temperatura, pois conforme aumenta a temperatura existe uma diminuição nos valores da constante dielétrica. Esta observação implica que solventes polares quando utilizados em temperaturas mais elevadas apresentam capacidade de solubilizar moléculas apolares. Os valores da constante dielétrica do DMF, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol em função da temperatura estão mostrados na Figura 12.

O xilitol é uma molécula polar, possui cinco grupos hidroxila que proporcionam interações com outras moléculas polares. A constante dielétrica do etilenoglicol é superior a do DMF que é maior que do propilenoglicol, indicando que a polaridade dos compostos aumenta de acordo com a seguinte ordem: etilenoglicol > DMF > 1,2-propilenoglicol. Como consequência disso a solubilidade do xilitol é maior em etilenoglicol seguida pelo DMF e 1,2-propilenoglicol, respectivamente.

Figura 12 - Constante dielétrica (ϵ) do DMF, etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol em diferentes temperaturas



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

(a) em função da temperatura (T) utilizada na realização dos experimentos (b) em função da solubilidade expressa em fração mássica (w_s) dos solventes puros.

DMF (●), etilenoglicol (●) e 1,2-propilenoglicol (●): ... ajuste polinomial.

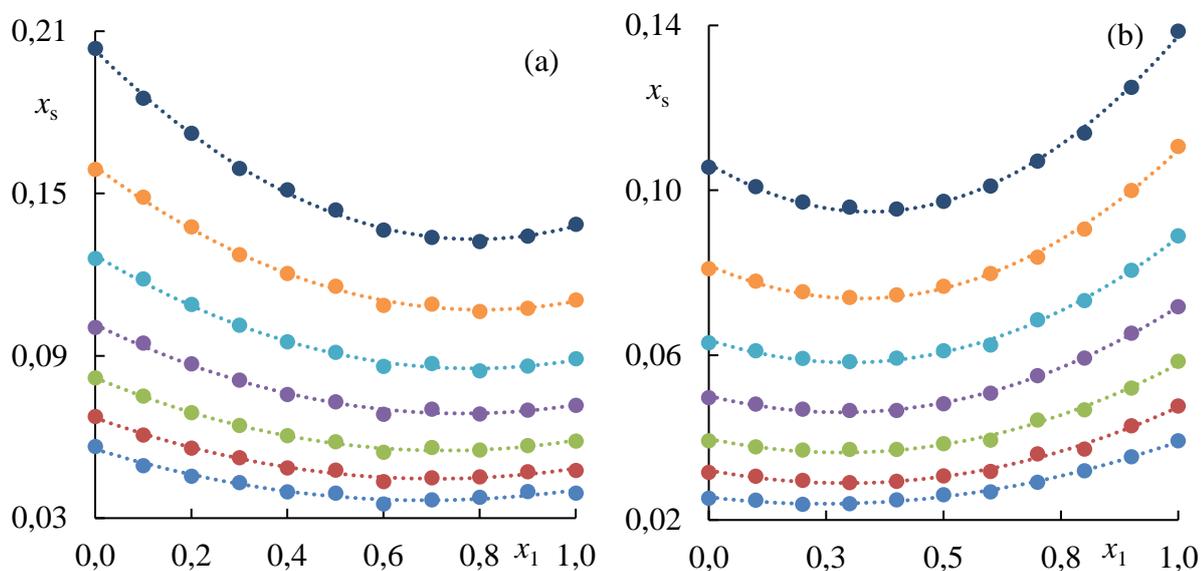
Observando a Figura 12 (b), nota-se que a temperatura possui um papel fundamental no processo de dissolução como também foi discutido no tópico 5.5, pois conforme aumenta a temperatura ocorre o aumento da solubilidade, mas a constante dielétrica vai diminuindo, com isso conclui-se que a temperatura possui uma maior influência no processo de dissolução do que a constante dielétrica.

5.8 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO BINÁRIO

Solubilidade é a capacidade de uma substância em se dissolver em um solvente para fornecer uma solução homogênea, independente do estado em que se encontra. Podendo ser afetada pela temperatura, pressão e natureza do solvente, pois solventes polares tem mais afinidade com solutos polares, com isso solubilizando-os mais facilmente. O xilitol é um composto polar, por isso espera-se que sua solubilidade seja maior em solventes com maior polaridade.

Como visto no item 5.7 a polaridade dos líquidos está relacionada a constante dielétrica. Como o etilenoglicol é o composto com maior constante dielétrica, o xilitol terá sua maior solubilidade nele, seguido pelo DMF e por último o 1,2-propilenoglicol, como pode ser observado nos dados obtidos no presente estudo através da Figura 13 a qual apresenta a solubilidade do xilitol em função da composição das soluções líquidas binárias estudadas a diferentes temperaturas.

Figura 13 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração molar (x_s) em função da concentração da solução binária (x_1) utilizada na realização dos experimentos



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

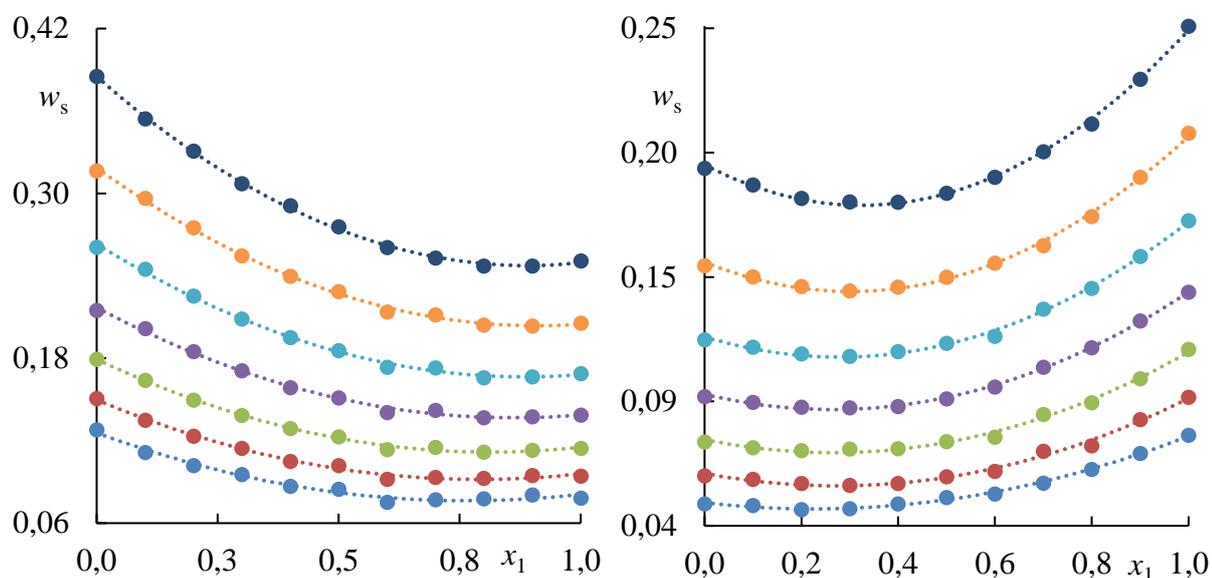
(a) xilitol em DMF/etilenoglicol; (b) xilitol em DMF/1,2-propilenoglicol; ● (323,15 K), ● (318,15 K), ● (313,15 K), ● (308,15 K), ● (303,15 K), ● (298,15 K), ● (293,15 K).

Observado a Figura 13 e 14 nota-se que a solubilidade do xilitol é influenciada pela concentração do solvente. Na Figura 13 (a) onde temos o DMF mais o etilenoglicol cobrindo toda a faixa de composição molar, percebe-se que a solubilidade é maior no componente glicol puro e conforme vai adicionando o DMF a solubilidade vai diminuindo. Já na Figura 13 (b), temos o DMF mais o 1,2-propilenoglicol, nesse caso a maior solubilidade é encontrada no componente DMF puro, e conforme aumenta-se a quantidade do 1,2-propilenoglicol a solubilidade do xilitol vai diminuindo.

Dessa forma percebeu-se que este fato é devido a diferença na estrutura química do etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol. Uma vez que, o 1,2-propilenoglicol possui um grupo metil a mais na sua estrutura do que o etilenoglicol, devido a isso a solubilidade do xilitol nele é menor. Dessa forma pode-se notar que as solubilidades são inversas, pois quando aumenta a quantidade de etilenoglicol aumenta a solubilidade do xilitol, mas quando aumenta a quantidade de 1,2-propilenoglicol a solubilidade do xilitol diminui.

Este comportamento esta em concordância com valores da constante dielétrica da solução, pois a mistura de componentes com constantes dieletricas diferentes, leva a formação de uma solução com valores intermediarios, com isso, consequentemente a solubilidade também terá valores intermediários.

Figura 14 - Solubilidade dos sólidos expressa em fração mássica (w_s) em função da concentração da solução líquida binária (x_1) para as temperaturas utilizadas na realização dos experimentos



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

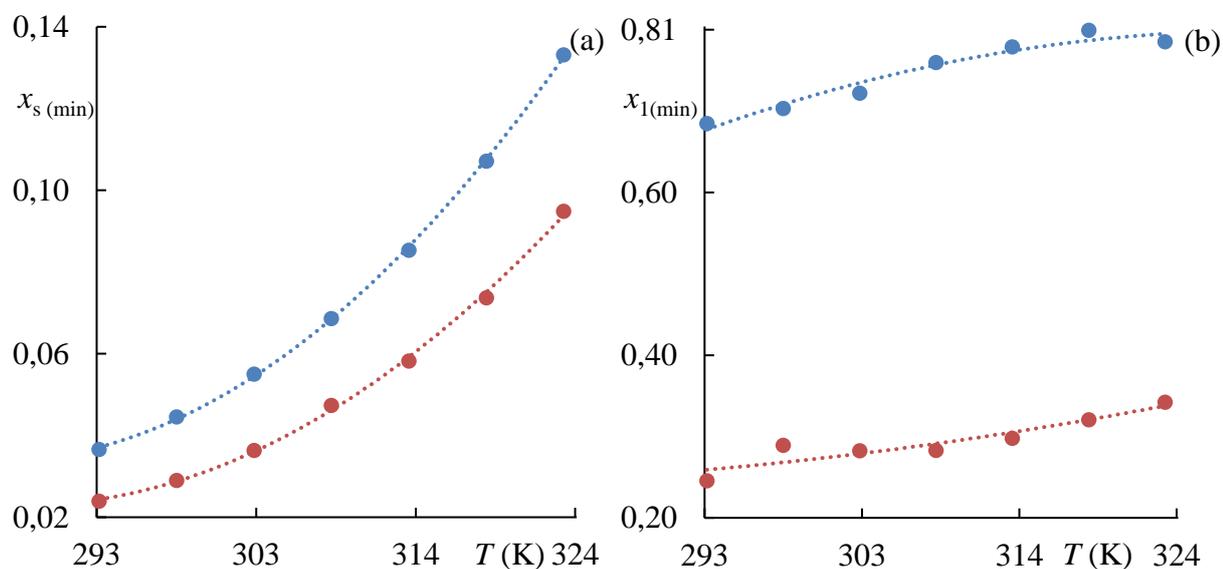
(a) xilitol em DMF/etilenoglicol; (b) xilitol em DMF/1,2-propilenoglicol; ● (323,15 K), ● (318,15 K), ● (313,15 K), ● (308,15 K), ● (303,15 K), ● (298,15 K), ● (293,15 K), ... ajuste polinomial

Afim de ilustrar a diferença de solubilidade do xilitol nas soluções líquidas binárias formadas por DMF + etilenoglicol e DMF + 1,2-propilenoglicol, tomou-se como referência as composições da solução líquida binária de 10 mol% e 90 mol% (em glicol) na temperatura de 293,15 K. A solubilidade do xilitol na solução DMF + etilenoglicol foi de 0,0807 e 0,1115, respectivamente, tendo um aumento aproximado de 138%. Já Para a solução de DMF + 1,2-propilenoglicol a solubilidade foi de 0,0706 e 0,0486, respectivamente, tendo uma diminuição de aproximadamente 69%. Com isso mostrando que apesar da estrutura do etilenoglicol e 1,2-propilenoglicol serem semelhante, a solubilidade em etilenoglicol é maior que em 1,2-propilenoglicol.

Os dados foram ajustados segundo um polinômio de segunda ordem, apresentando coeficientes de determinação acima de 0,99%, dessa forma indicando a concordância dos dados experimentais. Nos apêndices B e C deste trabalho, estão apresentadas tabelas contendo os valores de solubilidade convertidos em fração molar e fração mássica do xilitol nas soluções líquidas binárias estudadas.

Analisando as Figuras 13 e 14 observa-se a existência de um ponto mínimo de solubilidade em todas as temperaturas estudadas. É observada a dependência das coordenadas do ponto de mínimo com a temperatura conforme mostra a Figura 15.

Figura 15 - Ponto de mínimo da solubilidade do xilitol (x_s) e da concentração do binário (x_1), em função da temperatura (T)



Fonte: Elaborada pela autora, 2019

● DMF + etilenoglicol; ● DMF + 1,2-propilenoglicol.

Na Figura 15 (b), verifica-se a concentração da solução onde há o ponto de menor solubilidade do xilitol com o aumento da temperatura, e percebeu-se que a essa diferença é pequena, sendo que a concentração da solução de DMF + etilenoglicol varia de 0,6897 (em DMF) na temperatura de 293,15 K a 0,8051 (em DMF) em 318,15 K, tendo uma variação de 17%. Já para a solução de DMF + 1,2-propilenoglicol a concentração varia de 0,2462 (em DMF) a 293,15 K e 0,3436 (em DMF) em 323,15 K, tendo uma variação de 40%. A Figura 15 (a), apresenta uma clara dependência dos valores mínimos de solubilidade com a temperatura.

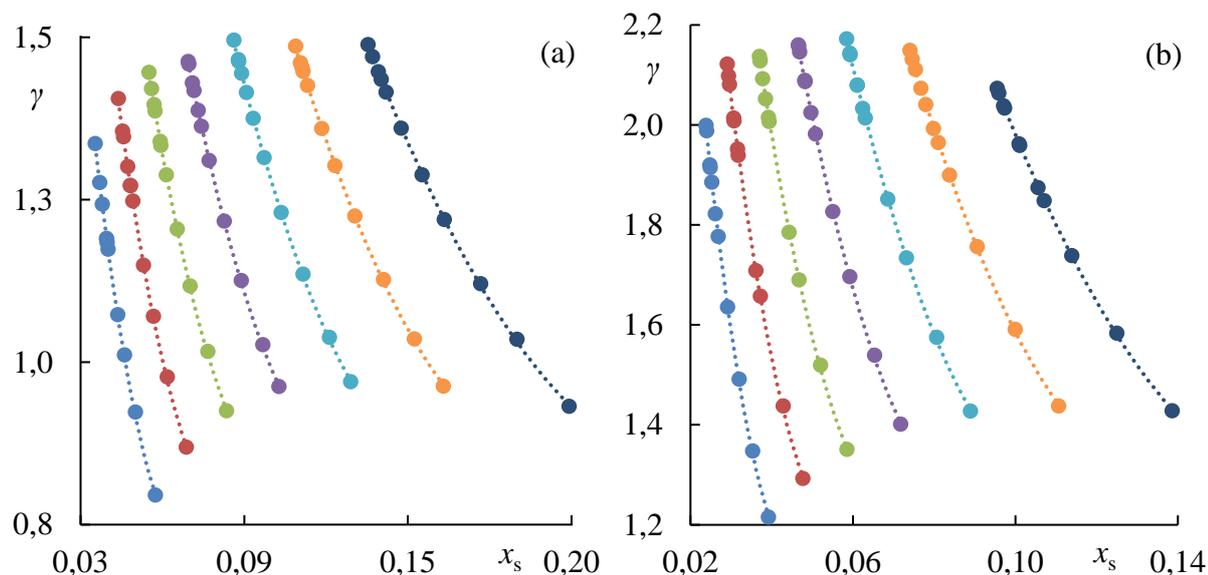
5.9 SOLUBILIDADE EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O coeficiente de atividade nos mostra o quanto uma molécula está confortável no meio em que está inserida. Eles são de grande importância, pois uma vez determinados é possível prever o equilíbrio entre dois componentes determinando-se, dessa forma, os parâmetros de modelos matemáticos que descrevem as variações das energias de excesso e atividade dos componentes dessas misturas. Com isso, equipamentos que têm como fundamentação básica o equilíbrio entre fases, podem ser projetados com maior precisão, obtendo-se compostos mais puros (COKER, 2010).

Os coeficientes de atividade em diluição infinita podem ainda ser utilizados para a seleção de solventes capazes de remover de uma solução um dado componente em maior quantidade que outros, definindo um parâmetro denominado seletividade, que consiste em uma relação entre os coeficientes

de atividade em diluição infinita de dois solutos em um mesmo solvente a uma mesma temperatura (SENICHEV; TERESHATOV, 2019).

Figura 16 - Coeficiente de atividade (γ) do sólido solubilizado em função da solubilidade (x_s), à temperatura constante



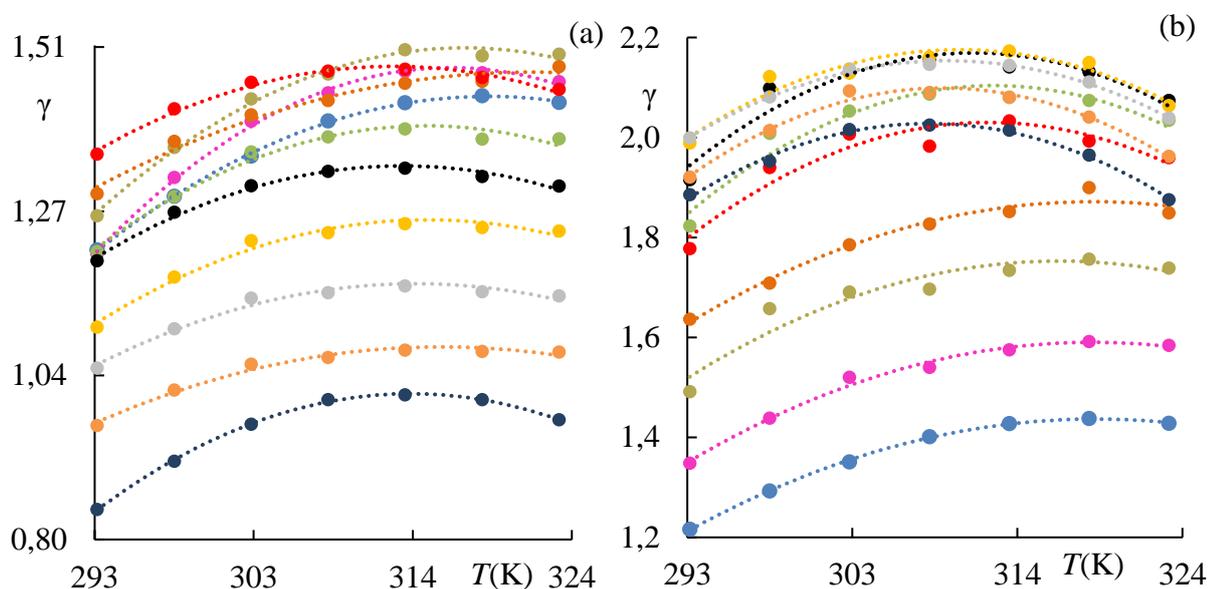
Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

(a) xilitol em DMF/etilenoglicol; (b) xilitol em DMF/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

Analisando a Figura 16, onde temos o coeficiente de atividade em função da solubilidade a temperatura constante, nota-se que o coeficiente de atividade diminui, enquanto a solubilidade vai aumentando, com isso pode-se dizer que os valores mais altos vão estar presente na diluição infinita. Para as soluções com DMF + etilenoglicol os valores do coeficiente de atividade variaram de 0,8 até 1,5, tendo uma variação de 53,3%.

Já para as soluções contendo DMF + 1,2-propilenoglicol os valores variaram de 1,2 até 2,2, tendo uma variação 54,5%. Isso pode ser devido a diferença de polaridade dos mesmos, visto que o etilenoglicol apresenta uma polaridade maior que a do 1,2-propilenoglicol.

A Figura 17 mostra que o coeficiente de atividade apresentou comportamento polinomial com a temperatura para o intervalo avaliado para todas as soluções investigadas. Valores altos para o coeficiente de atividade indicam valores mais baixos de solubilidade.

Figura 17 - Coeficiente de atividade (γ) em função da temperatura (T)

Fonte: Elaborada pela autora, 2019

(a) xilitol em DMF/etilenoglicol; (b) xilitol em DMF/1,2-propilenoglicol; fração molar de DMF: ● (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).

5.10 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE SOLUBILIDADE

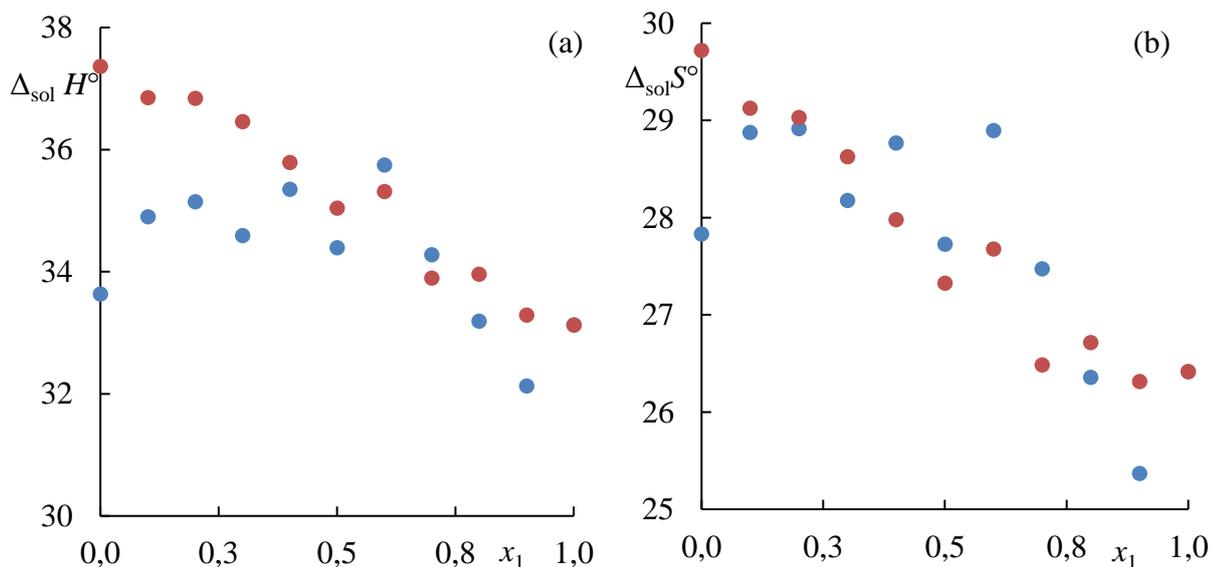
A entalpia representa uma função de estado que reflete a quantidade de energia presente dentro de um sistema. Em um processo real de dissolução, o sólido no estado líquido é misturado com a solução levando a uma variação de entalpia que pode ser positiva ou negativa, dependendo das interações moleculares. Quando ela possui valores negativos dizemos que a reação é exotérmica e que o sistema liberou energia na forma de calor para o meio externo. Já quando a reação é endotérmica, isto é, valores de entalpia positivos dizemos que o sistema absorveu calor do meio externo (CHEN; WAKELIN, 2015).

Como discutido anteriormente no item 5.5, no presente trabalho ocorre uma reação endotérmica, isso pode ser confirmado observando a Figura 18 (a), onde os valores calculados para a entalpia tanto para o DMF + etilenoglicol quanto para o DMF + 1,2-propilenoglicol possuem valores positivos.

A entropia caracteriza ou define o grau de ordem ou desordem existente no sistema, associada com a atração ou repulsão das forças desse sistema e ao arranjo espacial das moléculas (BOSE, 2007). Valores positivos de entropia indicam que o sistema está em desordem. Já valores negativos indicam que o sistema estará mais ordenado (DEMIREL; GERBAUD, 2019).

Podemos perceber que a temperatura influencia na entropia, pois quanto maior a temperatura em um sistema, maior será a energia do mesmo e conseqüentemente o valor de entropia estará aumentado.

Figura 18 - Valores de variação da entropia (ΔS) e entalpia (ΔH) para as misturas de DMF + glicóis



Fonte: Elaborada pela autora, 2019

● DMF + etilenoglicol; ● DMF + 1,2-propilenoglicol.

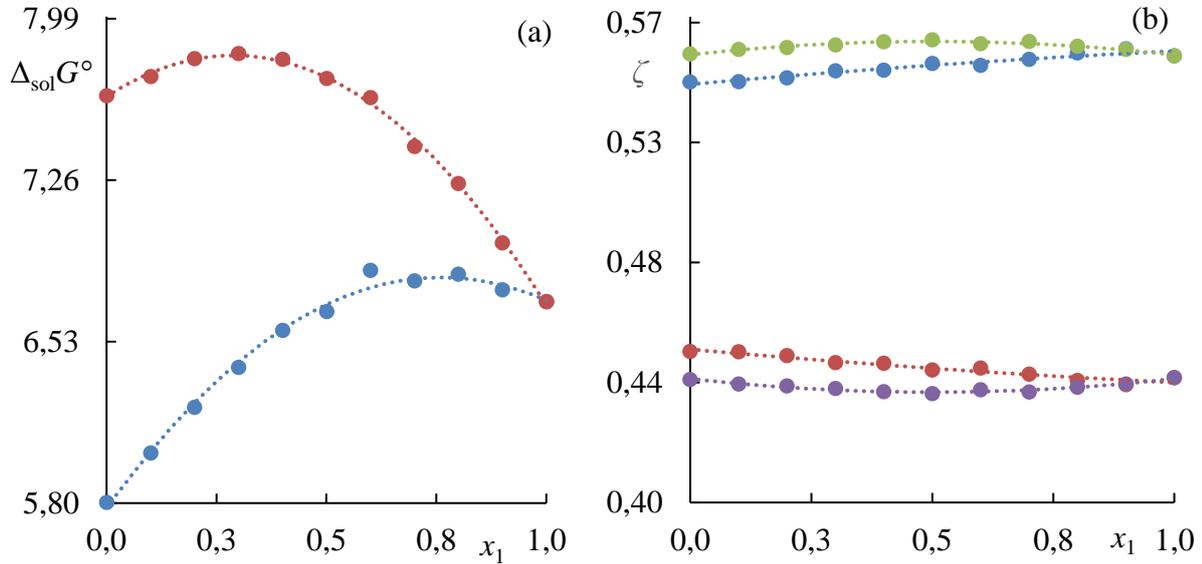
A energia de Gibbs, é um critério fundamental para indicar a espontaneidade da reação química, pois valores positivos indicam um processo não espontâneo, já valores negativos, por outro lado designam um processo espontâneo (ROOS; DRUSCH, 2016). A Figura 19 (a), demonstra os valores calculados para a Energia de Gibbs das duas soluções estudadas. Quando analisamos a solução de DMF + etilenoglicol, notamos que conforme aumenta a concentração do componente DMF ocorre uma diminuição dos valores da Energia de Gibbs, isso pode ser observado quando analisamos a solução 0,1 mol% em DMF, que possui um valor de 6,0257 KJ/mol e a solução 0,9 mol% em DMF 6,7634 KJ/mol, isso indica que a reação é mais espontânea na presença do componente glicol.

Já quando analisamos o DMF + 1,2-propilenoglicol o comportamento é inverso, pois com o aumento do componente glicol ocorre a diminuição da Energia de Gibbs, quando analisamos a solução 0,1 mol% em DMF temos 7,7278 KJ/mol e a solução 0,9 mol% em DMF temos 6,9760 KJ/mol, com isso podemos perceber que nesse caso a reação mais espontânea será na presença de uma maior concentração de DMF.

Analisando a Figura 19 (b), percebemos que em ambos os casos a principal contribuição foi entálpica, apesar dos valores estarem próximos. Então podemos dizer que a entalpia, que é a função

de estado utilizada para medir a energia (calor) durante as reações químicas terá maior influência que a entropia que é a função de estado utilizada para calcular a desordem do sistema.

Figura 19 – Variação da energia de Gibbs (ΔG) e contribuição entálpica (ζ_H) e entrópica (ζ_{TS})



Fonte: Elaborada pela autora, 2019

(a) ● DMF + etilenoglicol; ● DMF + 1,2-propilenoglicol; (b) Contribuição entálpica (ζ_H): ● DMF + etilenoglicol; ● DMF + 1,2-propilenoglicol. Contribuição entrópica (ζ_{TS}): ● DMF + etilenoglicol; ● DMF + 1,2-propilenoglicol.

6 CONCLUSÃO

Os estudos de solubilidade de sólidos em líquidos são fundamentais para o desenvolvimento de processos de separação principalmente para o de cristalização, pois eles são o ponto de partida na determinação de parâmetros fundamentais. Além disso podem também contribuir para desenvolvimentos de estudos sobre a teoria de soluções e teste de modelos.

Os dados foram obtidos através de método de equilíbrio de fases e refratometria, os quais mostraram-se confiáveis, reprodutíveis e acessíveis, além da obtenção de dados poder ser considerada rápida. Durante a pesquisa notou-se que não existe nenhum dado disponível na literatura sobre a solubilidade do xilitol em DMF + glicóis, os únicos dados encontrados foram nos componentes puros.

A solubilidade é dependente de vários fatores, dentre eles podemos citar a temperatura como um dos principais fatores, pois nas duas soluções estudadas, conforme aumenta a temperatura ocorre o aumento da solubilidade, por isso podemos considerar o presente processo endotérmico, onde ocorre a absorção de energia do meio externo.

Além da temperatura outro fator importante que influencia na solubilidade é a constante dielétrica. A qual cada componente puro possui a sua, e as soluções binárias, terão uma constante dielétrica intermediária em relação aos compostos puros. Em ordem decrescente o etilenoglicol possui maior constante dielétrica, seguido do DMF e por último o 1,2-propilenoglicol.

A constante dielétrica influencia na solubilidade em função da concentração da solução líquida binária. O xilitol na solução DMF + etilenoglicol, possui maior solubilidade no componente glicol, o qual possui constante dielétrica maior. Já na solução composta por DMF + 1,2-propilenoglicol, ocorre o inverso, a solubilidade em DMF é maior do que no componente glicol. Isto é devido a polaridade das moléculas.

Os parâmetros termodinâmicos encontrados, indicaram uma reação endotérmica, com valores de entalpia e entropia positiva e a principal contribuição que ocorre em ambas as soluções é entálpica. Na solução DMF + etilenoglicol a energia de Gibbs diminui conforme aumenta a concentração do componente DMF, já quando analisamos o DMF + 1,2-propilenoglicol o comportamento é inverso, pois com o aumento do componente DMF ocorre o aumento da Energia de Gibbs.

REFERÊNCIAS

- AJAO, O; MARINOVA, M; SAVADOGO, O; PARIS, J. Hemicellulose based integrated forest biorefineries: Implementation strategies. **Industrial Crops & Products**, v. 126, p. 250-260, 2018.
- ALTUWAIM, M. S; ALKHALDI, K. H. A. E; AL-JIMAZ, A. S; MOHAMMAD, A. A. Physico-chemical properties of binary mixtures of *N,N*-dimethylformamide with 1-octanol, 1-nonanol and 1-decanol at different temperatures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 367-376, 2013.
- AMINABHAVI, T. M; BANERJEE, K. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of methyl acetate + ethylene glycol or + poly(ethylene glycol) in the temperature interval (298,15-308,15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, p. 852-855, 1998.
- AMINABHAVI, T. M; GOPALAKRISHNA, B. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in aqueous mixtures of *N,N*-dimethylacetamine, acetonitrile, ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, and 2-ethoxyethanol at 298,15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 40, p. 856-861, 1995.
- ANDRADE, D. E. V; MARCELINO NETO, M. A; NEGRÃO, C. O. R. The importance of supersaturation on determining the solid-liquid equilibrium temperature of waxy oils. **Fuel**, v. 206, p. 516-523, 2017.
- APELBLAT, A; MANZUROLA, E; BALAL, N. A. The solubilities of benzene polycarboxylic acids in water. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, p. 565-571, 2006.
- ARCAÑO, Y. D; GARCÍA, O. D. V; MANDELLI, D; CARVALHO, W. A; PONTES, L. A. M. Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route. **Catalysis Today**, p. 1-13, 2018.
- BAJIĆ, D. M; IVANIŠ, G. R; VISAK, Z. P; ŽIVKOVIĆ, E. M; ŠERBANOVIĆ, S. P; KIJEVČANIN, M. L. 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. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 510-529, 2013.
- BAPTISTA, S. L; CUNHA, J. T; ROMANÍ, A; DOMINGUES, L. Xylitol production from lignocellulosic whole slurry corn cob by engineered industrial *Saccharomyces cerevisiae* PE-2. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 481-491, 2018.
- BARBOSA, D. F. **Modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de compostos graxos**. Orientador: Pedro de Alcântara Pessoa Filho. 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- BENSOUISSI, A; ROGE, B; MATHLOUTHI, M. Effect of conformation and water interactions of sucrose, maltitol, mannitol and xylitol on their metastable zone width and ease of nucleation. **Food Chemistry**, v. 22, p. 443-446, 2010.
- BISWAS, S; MALLIK, B. S. Effects of temperature on the structure and dynamics of aqueous mixtures of *N,N*-dimethylformamide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, p. 3250-3257, 2014.

BOSE, S. High Temperature Coatings. **Chapter 2 – Fundamental Concepts**. 1° ed., p. 5-16, 2007.

BOUCHARD, A. A; HOFLAND, G. W; WITKAMP, G. J. 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.

CARARETO, N. D. D. **Estudo do equilíbrio sólido-líquido em sistemas binários de álcoois graxos através da calorimetria exploratória diferencial**. Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles. 2010. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

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

CARNEIRO, A. P; HELD, C; RODRÍGUEZ, O; SADOWSKI, G; MACEDO, E. A. 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.

CASTRITUS, S; KRON, A; SCHÄFER, T; RÄDLE, M; HARMS, D. Determination of Alcohol and Extract Concentration in Beer Samples Using a Combined Method of Near-Infrared (NIR) Spectroscopy and Refractometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 12634-12641, 2010.

CHEN, C; WAKELIN, R. Conceptual design of cost-effective and Environmentally-friendly configurations for an integrated industrial complex. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 2003-2008, 2015.

COKER, A. K. **Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants**. Chapter 10 - Distillation: Part 1: Distillation Process Performance, v. 2, p. 268, 2010.

CONCEIÇÃO, L. J. A.; LUKASIK, E. B.; LUKASIK, R. B. A new outlook on solubility of carbohydrates and sugar alcohols in ionic liquids. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 2, p. 1846-1855, 2012.

DASGUPTA, D; BANDHU, S; ADHIKARI, D. K; GHOSH, D. Challenges and prospects of xylitol production with whole cell bio-catalysis: A review. **Microbiological Research**, v. 197, p. 9-21, 2017.

DENG, Y; XU, L; SUN, X; CHENG, L; LIU, G. Measurement and Correlation of the Solubility for 4,4'-Diaminodiphenylmethane in Different Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, p. 2028-2034, 2015.

DEMIREL, Y.; GERBAUD, V. Nonequilibrium Thermodynamics. **Chapter 1 – Fundamentals of Equilibrium Thermodynamics**. 4° ed., p. 1-85, 2019.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. **Waste Biorefinery**, p. 39-83, 2018.

- FRANDEN, M. A; JAYAKODY, L. N; LI, W. J; WAGNER, N. J; CLEVELAND, N. S; MICHENER, W. E; HAUER, B; BLANK, L. M; WIERCKX, N; KLEBENSBERGER, J; BECKHAM, G. Engineering *Pseudomonas putida* KT2440 for efficient ethylene glycol utilization. **Metabolic Engineering**, v. 48, p. 197-207, 2018.
- GALVÃO, A. C; ROBAZZA, W. S; SARTURI, G. N; GOULART, F. C; CONTE, D. 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.
- GALVÃO, A. C; ROBAZZA, W. S; ARCE, P. F; MOCELIN, A; PALUDO, A. R. 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; ROBAZZA, W. S; ARCE, P. A; CAPELLO, C; HAGEMANN, D. H. Experimental study and modeling of citric acid solubility in alcohol mixtures. **Journal of Food Engineering**, v. 237, p. 92-102, 2018a.
- GALVÃO, A. C; ROBAZZA, W. S; BIANCHI, A. D; MATIELLO, J. A; PALUDO, A. R; THOMAS, R. Solubility and thermodynamics of vitamin C in binary liquid mixtures involving water, methanol, ethanol and isopropanol at different temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 121, p. 8-16, 2018b.
- GAMSJÄGER, H; LORIMER, J. W; SCHARLIN, P; SHAW, D. G. Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations 2008). **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, p. 233-276, 2008.
- GONG, J. A new, sustainable process for synthesis of ethylene glycol. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, p. 949-950, 2018.
- HAN, X; GUO, Y; LIU, X; XIA, Q; WANG, Y. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 2-13, 2019.
- HAO, H; HOU, B; WANG, J. K; LIN, G. Effect of solvent on crystallization behavior of xylitol. **Journal of Crystal Growth**, v. 290, p. 192-196, 2006.
- HUMAYUN, H. Y.; SHAARANI, M. N. N. M; WARRIOR, A; ABDULLAH, B; SALAM, M. A. The effect of co-solvent on the solubility of a sparingly soluble crystal of benzoic acid. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1320-1325, 2016.
- IRMAK, S; CANISAG, H; VOKOUN, C; MERYEMOGLU, B. Xylitol production from lignocellulosics: Are corn biomass residues good candidates? **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 11, p. 220-223, 2017.
- KONG, Z; LI, L; LI, Y. Y. Characterization and variation of microbial community structure during the anaerobic treatment of *N, N*-dimethylformamide-containing wastewater by UASB with artificially mixed consortium. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 434-444, 2018.
- KONG, M. Z; SHI, X. H; CAO, Y. C; ZHOU, C. R. Solubility of Imidacloprid in Different Solvents. **Journal Chemical & Engineering Data**, v. 53, 615-618, 2008.
- LATIMER, G.W. **Official methods of analysis**: of AOAC international. 20. ed. v. 2. Maryland: AOAC, 2016.
- LEAL, C. S. M. **Solubilidade de corantes azo**. Orientadora Albertina Maria Mendes Marques Bento Amaro. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2011.

- LEE, F. M; LESLIE, E; LAHTI, E. Solubility of Urea in Water-Alcohol Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 17, p. 304-206, 1972.
- LI, S; HESHAN, Z; ZHENG, Y; TIAN, J; JING, T; CHANG, J; HO, S. Recent advances in hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 14266-14278, 2019.
- LI, T; JIANG, Z. X; CHEN, F. X; REN, B. Z. Solubilities of D-xylose in water + (acetic acid or propionic acid) at atmospheric pressure and different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 333, p. 13-17, 2012.
- LIU, H; HUANG, Z; KANG, H; LI, X; XIA, C; CHEN, J; LIU, H. Efficient bimetallic NiCu-SiO₂ catalysts for selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 251-263, 2018.
- MA, J; SHI, S; JIA, X; MA, H; GAO, J; XU, J. Advances in catalytic conversion of lignocellulose to chemicals and liquid fuels. **Jornal of Energy Chemistry**, v. 36, p. 74-86, 2019.
- MACHADO, P. G. **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.** Orientador: Alessandro Cazonatto Galvão. 2018. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade do estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2018.
- MACHADO, P. G; GALVÃO, A. C; ROBAZZA, W. S; ARCE, P. F; HOCHSCHEIDT, B. E. Phase equilibrium involving xylitol, water, and ethylene glycol or 1,2-propylene glycol: experimental data, activity coefficient modeling, and prediction with artificial neural network-molecular descriptors. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 57, p. 10675-10683, 2018.
- MACHADO, T. C. **Solubilidade e estabilidade termodinâmica de cocrystalos de meloxicam.** Orientador: Gislaine Kuminek. 2016. 164 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- MARTINS, C. R; LOPES, W. A; ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v, 36, p. 1248-1255, 2013.
- MORAIS, A. R. C. *et al.* Ionic Liquids as Promising Solvents for Biomass Derived Mannitol and Xylitol. **Journal Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 8, p. 2698-2698, 2014.
- MORATO, T; VAEZI, M; KUMAR, A. Developing a framework to optimally locate biomass collection points to improve the biomass-based energy facilities locating procedure – A case study for Bolivia. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 107, p. 183-199, 2019.
- NAYAK, J. N; ARALAGUPPI, M. I; AMINABHAVI, T. M. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in the binary mixtures of 1,4-dioxane + ethanediol, + hexane, + tributylamine, or + triethylamine at (298,15, 303,15, and 308,15) K. **Journal Chemical & Engineering Data**, n. 28, p. 1152-1156, 2003.
- NOR, M. S. M; MANAN, Z. A; MUSTAFFA, A. A; SUAN, C. L. An evolution of Thermodynamic Models for the prediction of solubility of Phytocgemicals from *Orthosiphon Staminues* in ethanol. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 2087-2092, 2015.
- PAL, S; MONDAL, A. K; SAHOO, D. K. Molecular strategies for enhancing microbial production of xylitol. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 809-819, 2016.

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

PEREIRA, C. I. F. **Elaboração e análise de diagramas de fases dos sistemas SDS+H₂O, (SDS+H₂O) + DeOH e (SDS+H₂O+DeOH) + Na₂SO₄, com auxílio de microscopia petrográfica e refratometria.** Orientador: Ábio Valeriano de Andrades Pinto. 1991. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1991.

PINCK, L. A; KELLY, M. A. The Solubility of Urea in Water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 47, 2170-2172, 1925.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.** 3. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, p. 860, 1999.

PUGH, E.W; WINSLOW, G.H. **The analysis of physical measurements**, Addison-wesley, reading, mass., 1966.

QIU, J; ALBRECHT, J. Solubility Correlations of Common Organic Solvents. **Organic Process Research & Development**, v. 22, p. 829-835, 2018.

RAO, L. V; GOLI, J. K; GENTELA, J; KOTI, S. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: Na overview. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 299-310, 2016.

RIBEIRO, R. A. S. **Refratômetro por ondas evanescentes em guias de ondas planares.** Orientador: Sérgio Carlos Zílio. 2010. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

ROCHA, S. A. **Cálculo do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido em Misturas binárias por meio de Técnicas de Minimização e Análise de Convexidade.** Orientador: Reginaldo Guirardello. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ROOS, Y. H; DRUSCH, S. Phase Transitions in Foods. **Chapter 1 – Introduction to phase transitions.** 2° ed., p. 1-17, 2016.

SANCHEZ, A; HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, P; PUENTE, R. Hydration of lignocellulosic biomass. Modelling and experimental validation. **Industrial Crops & Products**, v. 131, p. 70-77, 2019.

SANTHANAKRISHNAN, A; PEEREBOOM, L; MILLER, D. J; DUMITRASCU, A; SMITH, P. B. Measurement of *p*-Toluenesulfonic Acid-Catalyzed Reaction Kinetics of 1,2-Propylene Glycol Acetylation Using *In Situ* ¹H NMR Spectroscopy. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 9337-9342, 2013.

SANTOS, J. J; ROCHA, J. A. A. B; COSTA, G. M. N; CABRAL-ALBURQUERQUE, E. C. M; ALVES, T. L. M; PINTO, J C. FIALHO, R. L. Measurement and modelling of urea solubility in aqueous propane-1,2,3-triol and prop-2-enoic acid solutions. **Journal Chemical Thermodynamics**, v. 103, p. 142-151, 2016.

SENICHEV, V. Y; TERESHATOV, V. V. **Handbook of Solvents.** General Principles Governing Dissolution of Materials in Solvents: Simple Solvent Characteristics. 3 ed. v. 1, p. 133-275, 2019.

SINGH, A. **Engineered Nanoparticles.** Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity. 1. ed. Cap. 8, p. 343-450, 2016. 554 p.

SOARES, B. P. **Medições de Solubilidade de Compostos Pouco Solúveis em Água**. Orientador Simão Pedro Almeida Pinho. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2017.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B; SNYDER, S. A. **Organic Chemistry**. 12^a ed. Hoboken-NJ, USA: John Wiley and Sons, 2016.

SUN, F; WEI, G; DU, H; YANG, C. Performance of continuous electrodeionization technique during the purification of the nonaqueous organic solvent *N,N*-dimethylformamide. **Separation and Purification Technology**, v. 199, p, 242-250, 2018.

SZELAĞ, H; SADECKA, E. Influence of Sodium Dodecyl Sulfate Presence on Esterification of Propylene Glycol with Lauric Acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 813-831, 2009.

TIZAZU, B. Z; ROY, K; MOHOLKAR, V. S. Ultrasonic enhancement of xylitol production from sugarcane bagasse using immobilized *Candida tropicalis* MTCC 184. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 247-258, 2018.

WANG, S; LI, Q. S; LI, Z; SU, M. G. 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, 2007.

WANG, S; LI, Q.S; SU, M.G. 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, 2007.

WANG, H; WANG, Q; XIONG, Z; CHEN, C; SHEN, B. Solubilities of Benzoic Acid in Binary Methylbenzene + Benzyl Alcohol and Methylbenzene + Benzaldehyde Solvent Mixtures. **Journal Chemical & Engineering Data**, v. 60, p. 643- 652, 2015.

WANG, J; YIN, Y. Fermentative hydrogen production using various biomass-based materials as feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 284-306, 2018.

WERPY, T; PETERSEN, G. **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.

WIESFELD, J.J; PERŠOLJA, P; ROLLIER, F. A; ELEMANS-MEHRING, A. M; HENSEN, E. J. M. Cellulose conversion to ethylene glycol by tungsten oxide-based catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 473, 2019.

YUE, H; ZHAO, Y; MA, X; GONG, J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 4218-4244, 2012.

ZHAO, M; SHI, D; ZONG, H; ZHUGE, G. Co-production of 1,2,4-butanetriol and ethanol from lignocellulose hydrolysates. **Bioresource Technology**, v. 282, p. 433-438, 2019.

ZENG, A. G; PANG, X. L; WU, N; WANG, D; NAN, G. J; YANG, G. D; BIAN, X. L. Solubility of daidzein in propylene glycol plus water cosolvent mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 366, p. 127-133, 2014.

ZHANG, H; YUN, J; ZABEDA, H; YANG, M; ZHANG, G; QI, Y; GUO, Q; QI, X. Production of xylitol by expressing xylitol dehydrogenase and alcohol dehydrogenase from *Gluconobacter*

thailandicus and co-biotransformation of whole cells. **Bioresource Technology**, v. 257, p. 223-228, 2018.

ZHOU, XU; JIN, W; SUN, C; GAO, S; CHEN, C; WANG, Q; HAN, S; TU, R.; LATIF, M. A; WANG, Q. Microbial degradation of *N,N*-dimethylformamide by *Paracoccus* sp. Strain DMF-3 from activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 324-330, 2018.

ŽIVKOVIĆ, E. M; KIJEVČANIN, M. L. J; RADOVIĆ, I. R; ŠERBANOVIĆ, S. P. Viscosities and refractive indices of binary systems acetone + 1-propanol, acetone + 1,2-propanediol and acetone + 1,3-propanediol. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 3, p. 441-455, 2014.

APÊNDICES

**APÊNDICE A - EQUAÇÕES GERADAS PELAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO
XILITOL**

Componentes e Soluções	Equações	R ²
DMF (1)	$w_s = 7,30055n_D^2 - 8,64917n_D - 2,38736$	0,99969
etilenoglicol (2)	$w_s = 51,06725n_D^2 - 134,57864n_D + 88,13219$	0,99961
1,2-propilenoglicol (3)	$w_s = -36,47888n_D^2 + 117,96842n_D - 93,98730$	0,99959
0,9 (1) + 0,1 (2)	$w_s = 13,74491n_D^2 - 27,11650n_D + 10,83288$	0,99945
0,8 (1) + 0,2 (2)	$w_s = -37,64042n_D^2 + 120,17957n_D - 94,73204$	0,99944
0,7 (1) + 0,3 (2)	$w_s = -160,35944n_D^2 + 471,87669n_D - 346,71772$	0,99937
0,6 (1) + 0,4 (2)	$w_s = -52,79953n_D^2 + 164,25154n_D - 126,77832$	0,99962
0,5 (1) + 0,5 (2)	$w_s = 2,07803n_D^2 + 7,12366n_D - 14,30934$	0,99938
0,4 (1) + 0,6 (2)	$w_s = -46,75187n_D^2 + 147,15185n_D - 114,70687$	0,99972
0,3 (1) + 0,7 (2)	$w_s = -41,61336n_D^2 + 132,2919n_D - 103,96986$	0,99966
0,2 (1) + 0,8 (2)	$w_s = -32,21922n_D^2 + 105,52566n_D - 84,90973$	0,99971
0,1 (1) + 0,9 (2)	$w_s = -35,22548n_D^2 + 114,14317n_D - 91,08735$	0,99981
0,9 (1) + 0,1 (3)	$w_s = -44,28520n_D^2 + 138,82757n_D - 107,79652$	0,99953
0,8 (1) + 0,2 (3)	$w_s = -43,98936n_D^2 + 138,09606n_D - 107,36607$	0,99982
0,7 (1) + 0,3 (3)	$w_s = -33,66682n_D^2 + 108,71514n_D - 86,45993$	0,99986
0,6 (1) + 0,4 (3)	$w_s = -58,95774n_D^2 + 181,16337n_D - 138,35698$	0,99921
0,5 (1) + 0,5 (3)	$w_s = -44,60176n_D^2 + 140,54733n_D - 109,63703$	0,99925
0,4 (1) + 0,6 (3)	$w_s = -63,84532n_D^2 + 195,58959n_D - 49,00373$	0,99959
0,3 (1) + 0,7 (3)	$w_s = -54,65690n_D^2 + 169,38713n_D - 130,32996$	0,99965
0,2 (1) + 0,8 (3)	$w_s = -58,83525n_D^2 + 181,65151n_D - 139,32905$	0,99951
0,1 (1) + 0,9 (3)	$w_s = -32,61273n_D^2 + 106,84582n_D - 85,98399$	0,99972

Fonte: elaborada pela autora, 2019.

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

**APÊNDICE B - SOLUBILIDADE DO XILITOL (w_s) EM DMF/ETILENOGLICOL E
DMF/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 + DMF + etilenoglicol							
1,0000	0,0782	0,0943	0,1145	0,1386	0,1688	0,2057	0,2509
0,9001	0,0807	0,0947	0,1131	0,1375	0,1665	0,2034	0,2473
0,7999	0,0778	0,0926	0,1117	0,1367	0,1658	0,2042	0,2472
0,7001	0,0772	0,0935	0,1152	0,1422	0,1732	0,2116	0,2530
0,5999	0,0752	0,0920	0,1135	0,1406	0,1735	0,2137	0,2606
0,5001	0,0847	0,1019	0,1229	0,1513	0,1855	0,2286	0,2759
0,4000	0,0869	0,1051	0,1290	0,1586	0,1951	0,2397	0,2912
0,3000	0,0954	0,1145	0,1385	0,1710	0,2087	0,2547	0,3072
0,2000	0,1018	0,1234	0,1496	0,1848	0,2254	0,2750	0,3309
0,1001	0,1115	0,1350	0,1640	0,2016	0,2448	0,2966	0,3543
0,0000	0,1280	0,1508	0,1794	0,2149	0,2610	0,3165	0,3854
xilitol + DMF + 1,2-propilenoglicol							
1,0000	0,0782	0,0943	0,1145	0,1386	0,1688	0,2057	0,2509
0,9000	0,0706	0,0849	0,1021	0,1265	0,1538	0,1872	0,2285
0,7999	0,0638	0,0738	0,0920	0,1151	0,1402	0,1706	0,2097
0,7000	0,0581	0,0715	0,0870	0,1070	0,1315	0,1583	0,1979
0,6000	0,0534	0,0630	0,0775	0,0987	0,1200	0,1509	0,1872
0,5000	0,0519	0,0607	0,0755	0,0936	0,1171	0,1450	0,1803
0,4000	0,0493	0,0579	0,0726	0,0903	0,1136	0,1408	0,1766
0,3000	0,0473	0,0571	0,0724	0,0899	0,1116	0,1392	0,1768
0,2001	0,0469	0,0579	0,0718	0,0902	0,1126	0,1411	0,1782
0,1001	0,0486	0,0596	0,0730	0,0921	0,1154	0,1451	0,1839
0,0000	0,0493	0,0612	0,0754	0,0946	0,1185	0,1498	0,1910

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

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

**APÊNDICE C - SOLUBILIDADE DO XILITOL (x_s) EM DMF/ETILENOGLICOL E
DMF/1,2-PROPILEOGLICOL**

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 + DMF + etilenoglicol							
1,0000	0,0392	0,0477	0,0585	0,0717	0,0889	0,1106	0,1386
0,9001	0,0398	0,0471	0,0568	0,0700	0,0861	0,1076	0,1343
0,7999	0,0377	0,0452	0,0551	0,0685	0,0844	0,1064	0,1322
0,7001	0,0367	0,0449	0,0561	0,0703	0,0872	0,1091	0,1338
0,5999	0,0352	0,0435	0,0543	0,0684	0,0861	0,1086	0,1365
0,5001	0,0392	0,0477	0,0582	0,0729	0,0913	0,1157	0,1439
0,4000	0,0397	0,0485	0,0604	0,0757	0,0952	0,1204	0,1514
0,3000	0,0431	0,0523	0,0643	0,0810	0,1013	0,1274	0,1593
0,2000	0,0455	0,0559	0,0689	0,0871	0,1090	0,1376	0,1722
0,1001	0,0494	0,0607	0,0751	0,0947	0,1184	0,1487	0,1852
0,0000	0,0565	0,0675	0,0819	0,1005	0,1260	0,1589	0,2037
xilose + DMF + 1,2-propilenoglicol							
1,0000	0,0392	0,0477	0,0585	0,0717	0,0889	0,1106	0,1386
0,9000	0,0353	0,0428	0,0520	0,0653	0,0806	0,1000	0,1250
0,7999	0,0319	0,0372	0,0468	0,0593	0,0732	0,0906	0,1139
0,7000	0,0291	0,0361	0,0443	0,0550	0,0685	0,0837	0,1071
0,6000	0,0268	0,0318	0,0394	0,0507	0,0624	0,0798	0,1011
0,5000	0,0261	0,0307	0,0385	0,0482	0,0610	0,0767	0,0973
0,4000	0,0249	0,0294	0,0371	0,0466	0,0593	0,0746	0,0955
0,3000	0,0240	0,0290	0,0371	0,0465	0,0584	0,0740	0,0959
0,2001	0,0238	0,0296	0,0370	0,0469	0,0592	0,0754	0,0971
0,1001	0,0248	0,0306	0,0378	0,0481	0,0610	0,0780	0,1009
0,0000	0,0253	0,0316	0,0392	0,0497	0,0630	0,0810	0,1056

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

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