



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AILTON FREITAS BALIEIRO FERREIRA

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E DE TRANSPORTE
DE DIFERENTES TIPOS DE CARBOIDRATOS EM MEIO AQUOSO

FORTALEZA

2018

AILTON FREITAS BALIEIRO FERREIRA

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E DE TRANSPORTE DE
DIFERENTES TIPOS DE CARBOIDRATOS EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F439d Ferreira, Ailton Freitas Balieiro.
Determinação de propriedades volumétricas e de transporte de diferentes tipos de carboidratos em meio aquoso / Ailton Freitas Balieiro Ferreira. – 2018.
94 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

Coorientação: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo.

1. Carboidratos. 2. Densidade. 3. Velocidade do som. 4. Propriedades termodinâmicas derivadas. 5. Interações intermoleculares. I. Título.

CDD 660

AILTON FREITAS BALIEIRO FERREIRA

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E DE TRANSPORTE DE
DIFERENTES TIPOS DE CARBOIDRATOS EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 16/03/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dra. Josy Eliziane Torres Ramos
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

A Deus.

Aos meus pais, Nelson e Alda.

A toda minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, por guiar minha vida, por me proteger, por me dar forças e discernimento nos momentos difíceis.

Aos meus pais Nelson e Alda, pela compreensão nos momentos em que não podemos conversar, por todo apoio, carinho, torcida e força que me mandaram a distância. E, principalmente, pelos bons exemplos, pelo incentivo ao estudo, pela educação que me repassaram e por moldarem a minha formação pessoal e profissional.

Aos meus irmãos, Anaildo e Hailze, que sempre torceram por mim, pela preocupação, pelo apoio e porque são extremamente importantes na minha vida.

A minha tia Valda, pela preocupação que tem comigo, pelas mensagens de apoio, pelas ligações, pelo carinho e por ser minha segunda mãe.

A CAPES, pelo apoio financeiro e manutenção da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela orientação, pelas reflexões, pelas cobranças, paciência e por todo o conhecimento transmitido durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo, pela coorientação, pelas críticas, pelos conselhos, pelo direcionamento, por me fazer enxergar o que é a ciência de fato, pelo profissionalismo e por tirar dúvidas que surgiram durante a elaboração desta dissertação.

Aos professores Filipe Xavier, Luciana Gonçalves, Moisés Neto, Fabiano Narciso e Rílvia Aguiar, pelo auxílio – de forma direta ou indireta - na elaboração deste trabalho.

A todos os integrantes e ex-integrantes do Grupo de Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), da Universidade Federal do Ceará. Em especial, a José Romero, Regiane Pinheiro, Raíssa Sales, Evellyn Pereira, Camila Paiva, Marina Soares, Aline Bessa, Laís Lopes, Nathan Sombra, Ana Cristina e Kennedy Leite, por me acolherem tão bem, pelas conversas, pelo apoio, pelos almoços gratificantes e por me ajudarem nos momentos de dificuldades que tive.

Aos colegas de mestrado, pelas horas de estudo e pelo convívio que tivemos. Em particular, a Rafael Ospino, Fernanda Karine, Layanne Guedes, Bruna Santana, Camila Mota, Márcia Cavalcante, Luis Felipe, Pedro Melo, Tiago Severo, Rayanne Mendes, Máisa Pessoa, Edvar Linhares e Oiram Filho. E, a doutoranda Aurélia Retiella, pela amizade e chatice.

Aos meus amigos que deixei em minha cidade natal (Macapá-AP), pelas mensagens de incentivo e estímulo a não desistir. Em especial, a Gilciane Caroline, pelo carinho e afeto que sentimos um pelo outro, pelo apoio e por me ouvir sempre que precisei.

Agradeço a todos que participaram direta e indiretamente da minha vida durante todos esses anos e, sobretudo, nos dois últimos anos. Muito obrigado, pessoal!

“Eu gosto do impossível porque lá a concorrência é menor”.

Walt Disney

RESUMO

Os carboidratos, historicamente, são fonte de energia para os seres humanos, mas não desempenham apenas funções energéticas. Por exemplo, glicose, galactose e lactose têm sido utilizados na remoção de compostos neurotóxicos do cérebro em pacientes que sofrem da doença de Alzheimer e, nas indústrias farmacêuticas, junto com outros compostos, são usados como excipientes de fármacos e auxiliam tratamentos gastrointestinais. A partir dessas características e aplicações, dados experimentais de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) de D-glicose, D-galactose e D-lactose em meio aquoso foram determinados em diferentes concentrações (0 a $3,7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) e em temperaturas $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$. Posteriormente, propriedades inerentes das interações existentes no meio, como volume molar aparente (V_m^{app}), volume molar padrão (V_m^0), compressão isentrópica molar aparente ($K_{s,m}^{app}$), compressão isentrópica molar padrão (K_m^0) e outras propriedades termodinâmicas derivadas foram avaliadas, com o propósito de compreender o comportamento das interações intermoleculares desses carboidratos em solução aquosa, uma vez que são importantes para a biologia, farmácia, química e medicina. Os resultados demonstraram que os carboidratos são influenciados pela orientação do grupo hidroxila (OH^-), uma vez que apresentaram valores diferentes para as três propriedades medidas, em especial, os isômeros galactose e glicose, devido a mutarrotação que a glicose sofre em meio aquoso, provocando mudança conformacional na sua estrutura. Além disso, os valores positivos encontrados para V_m^{app} demonstram que as interações soluto-solvente são mais fortes do que as interações soluto-soluto e as leves diminuições apresentadas para essa propriedade sugerem que, em alguns momentos, há menor intensidade de empacotamento entre as moléculas presentes na mistura conforme elas procuram se acomodar. O comportamento de K_m^{app} é caracterizado por um aumento na compressibilidade das moléculas dos carboidratos em relação à água, devido às fortes interações hidrofílicas existentes entre soluto-solvente. Nas interações soluto-solvente, observou-se que as interações hidrófilas, que ocorrem entre os grupos que contêm a OH^- , a ligação glicosídica e a água, foram predominantes para determinar o comportamento de K_m^0 e V_m^0 de todos os sistemas avaliados.

Palavras-chave: carboidratos, densidade, velocidade do som, propriedades termodinâmicas derivadas, interações intermoleculares.

ABSTRACT

Carbohydrates, historically, are source of energy for humans, however, they don't useful only for energetic functions. For example, glucose, galactose and lactose have been used in the removal neurotoxic compounds of the brain in patients suffering from Alzheimer's and, in the pharmaceutical industries, along with other compounds, are used as drug excipients and aid gastrointestinal treatments. From these characteristics and applications, experimental data of density (ρ), speed of sound (u), and dynamic viscosity (η) of D-glucose, D-galactose and D-lactose in aqueous medium have been determined at different concentrations (0 to 3.7 mol·kg⁻¹) and in temperatures T = (293.15 to 343.15) K. Posteriorly, inherent properties of the interactions in the medium, such as apparent molar volume (V_m^{app}), standard molar volume (V_m^0), apparent molar isentropic compression (K_m^{app}), standard molar isentropic compression (K_m^0) and other derivated thermodynamic properties were calculated, with the purpose of understanding the behavior of the intermolecular interactions of these carbohydrates in aqueous solution, since they are important for biology, pharmacy, chemistry and medicine. The results showed that carbohydrates are influenced by orientation of hydroxyl group (OH⁻), since they presented different values for the three measured properties, especially galactose and glucose isomers, due to mutarotation that glucose suffers in aqueous medium, causing conformational change in its structure. Furthermore, the positive values found for V_m^{app} demonstrate that solute-solvent interactions are stronger than solute-solute interactions, and the slight decreases presented for this property suggest that, at some times, there is smaller packing intensity among the molecules present in the mixture as they seek to accommodate. The behavior of K_m^{app} is characterized by an increase in the compressibility of the carbohydrate molecules in relation to water due to the strong hydrophilic interactions between solute-solvent. In the solute-solvent interactions, it was observed that the hydrophilic interactions occurring between groups containing the OH⁻, glycosidic bond and water were predominant to determine the behavior of K_m^0 and V_m^0 of all evaluated systems.

Keywords: carbohydrates, density, speed of sound, derived thermodynamic properties, intermolecular interactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– D-glicose: a) estrutura molecular; b) cadeia aberta e estrutura acíclica.....	22
Figura 2	– Mutarrotação e isomerização da glicose.....	24
Figura 3	– Estrutura da galactose.....	25
Figura 4	– Estrutura da lactose nas formas α e β	28
Figura 5	– Efeito da fração molar e da temperatura sobre a densidade (ρ) dos sistemas (a) glicose (1) + água (2); (b) galactose (1) + água (2); (c) lactose (1) + água (2) em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e a pressão atmosférica.....	50
Figura 6	– Efeito da fração molar e da temperatura sobre a velocidade do som (u) dos sistemas (a) glicose (1) + água (2); (b) galactose (1) + água (2); (c) lactose (1) + água (2) em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e a pressão atmosférica.....	51
Figura 7	– Efeito da fração mássica e da temperatura sobre a viscosidade (η) dos sistemas (a) glicose (1) + água (2); (b) galactose (1) + água (2); (c) lactose (1) + água (2) em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e a pressão atmosférica.....	52
Figura 8	– Valores observados e ajustáveis de densidade: (a) glicose + água; (b) galactose + água; (c) lactose + água em diferentes temperaturas.....	55
Figura 9	– Valores observados e ajustáveis de velocidade do som: (a) glicose + água; (b) galactose + água; (c) lactose + água em diferentes temperaturas.....	57
Figura 10	– Valores observados e ajustáveis da viscosidade dinâmica: (a) glicose + água; (b) galactose + água; (c) lactose + água em diferentes temperaturas.....	59
Figura 11	– Coeficiente de expansão térmica dos sistemas: (a) glicose + água; (b) galactose + água e (c) lactose + água.....	61
Figura 12	– Volume molar aparente dos sistemas: (a) glicose + água; (b) galactose + água e (c) lactose + água.....	63
Figura 13	– Compressão isentrópica molar aparente para os sistemas: (a) glicose + água; (b) galactose + água e (c) lactose + água.....	65

Figura 14	–	Compressão isentrópica molar padrão versus temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.....	68
Figura 15	–	Volume molar padrão versus temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.....	70
Figura 16	–	Volume molar de transferência a diluição infinita dos carboidratos para a água versus a temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.....	71
Figura 17	–	Expansão isobárica molar padrão versus a temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.....	72
Figura 18	–	Expansividade isobárica a diluição infinita versus a temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.....	73
Figura B.1	–	Valores de densidade versus fração molar dos sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água em diferentes temperaturas.....	85
Figura B.2	–	Valores de velocidade do som versus fração molar dos sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água em diferentes temperaturas.....	86
Figura B.3	–	Valores de viscosidade dinâmica versus fração mássica dos sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água em diferentes temperaturas.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades físico-químicas da D-(+)-glicose.....	23
Tabela 2	– Conteúdo de galactose em alguns alimentos.....	26
Tabela 3	– Propriedades típicas da lactose.....	29
Tabela 4	– Composição e características de excipientes à base de lactose.....	31
Tabela 5	– Especificações dos reagentes.....	44
Tabela 6	– Sistemas, propriedades e faixas de temperatura estudadas.....	46
Tabela 7	– Dados de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) para glicose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e 1 atm.....	47
Tabela 8	– Dados de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) para galactose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e 1 atm.....	48
Tabela 9	– Dados de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) para lactose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e 1 atm.....	49
Tabela 10	– Constantes de regressão, coeficiente de regressão, raiz do desvio-padrão médio e desvio-padrão para a densidade.....	54
Tabela 11	– Constantes de regressão, coeficiente de regressão, raiz do desvio-padrão médio e desvio-padrão para a velocidade do som.....	56
Tabela 12	– Constantes de regressão, coeficiente de regressão, raiz do desvio-padrão médio e desvio-padrão para a viscosidade dinâmica.....	58
Tabela 13	– Valores de E para densidade, velocidade do som e viscosidade em cada temperatura e valores de AE das misturas dos carboidratos em água.....	60
Tabela 14	– Temperatura, densidade da água, coeficientes a_K , b_K , c_K e compressão isentrópica molar padrão para os carboidratos em meio aquoso.....	67
Tabela 15	– Temperatura, densidade da água, coeficientes a_V , b_V , c_V e volume molar padrão do soluto para os carboidratos em meio aquoso.....	69

Tabela A.1	– Valores obtidos de α_p para os sistemas glicose + água, galactose + água e lactose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e em 1 atm.....	83
Tabela C.1	– Valores de compressibilidade isentrópica molar dos carboidratos em meio aquoso em diferentes temperaturas e a 1 atm.....	89
Tabela D.1	– Valores de volume molar aparente para os carboidratos em meio aquoso em diferentes temperaturas e a 1 atm.....	91
Tabela D.2	– Valores de compressão isentrópica molar aparente para os carboidratos em meio aquoso em diferentes temperaturas e a 1 atm.....	92
Tabela E.1	– Diferenças experimentais de densidade e velocidade do som para os carboidratos aquosos em diferentes temperaturas e a pressão atmosférica.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DNA	Ácido desoxirribonucleico
RNA	Ácido ribonucleico
E	Erro relativo
AE	Erro relativo médio
GALK	Galactokinase
Gal	Galactose
GALT	Galactose-1-fosfato-uridiltransferase
Glc	Glicose
GOS	Oligossacarídeos de galactose
RMSD	Raiz do desvio-padrão médio
SAB	Sistema aquoso bifásico
GALE	Uridina-difosfato-galactose-4-epimerase

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Densidade da solução
ρ_{H_2O}	Densidade da água
η	Viscosidade dinâmica
u	Velocidade do som
m	Massa
w_c	Molalidade do carboidrato
V	Volume
M	Massa molar
T	Temperatura
P	Pressão
S	Entropia
x_1	Fração molar do soluto
w_1	Fração mássica do soluto
α_p	Coefficiente de expansão térmica
A, B, C, D	Parâmetros ajustáveis
%	Porcentagem
V_m	Volume molar
V_m^{app}	Volume molar aparente
V_m^0	Volume molar parcial a diluição infinita ou volume molar padrão
$\Delta_{tr}V_m^0$	Volume molar de transferência a diluição infinita
a_V, b_V, c_V	Coefficientes ajustáveis para determinar o volume molar padrão
κ_s	Compressibilidade isentrópica da solução
$\kappa_{s,l}$	Compressibilidade isentrópica do solvente puro
$K_{s,m}^{app}$	Compressão isentrópica molar aparente
$K_{s,m}^0$	Compressão isentrópica molar a diluição infinita ou compressão isentrópica molar padrão
a_K, b_K, c_K	Coefficientes ajustáveis para calcular a compressão molar padrão
σ	Desvio-padrão
R	Coefficiente de regressão
α_p^0	Expansividade isobárica a diluição infinita
$E_{p,m}^0$	Expansão isobárica molar padrão

$\left(\frac{\partial c_{p,m}^0}{\partial p}\right)_T$ Derivada parcial da capacidade de calor molar padrão em relação a pressão à temperatura constante

$\left(\frac{\partial H_m^0}{\partial p}\right)_T$ Derivada parcial da entalpia molar padrão em relação a pressão à temperatura constante

$\left(\frac{\partial G_m^0}{\partial p}\right)_T$ Derivada parcial da energia de Gibbs em relação a pressão à temperatura constante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	18
1.1	Introdução.....	18
1.2	Objetivo geral.....	20
1.2.1	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>20</i>
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	Carboidratos.....	21
2.1.1	<i>Glicose.....</i>	<i>22</i>
2.1.2	<i>Galactose.....</i>	<i>25</i>
2.1.3	<i>Lactose.....</i>	<i>28</i>
2.2	Formalismo termodinâmico.....	32
2.2.1	<i>Volume molar parcial, volume molar aparente, compressão isentrópica molar e outras propriedades obtidas a partir de dados de densidade e velocidade do som.....</i>	<i>33</i>
2.2.1.1	<i>Ajuste do volume molar aparente e da compressão isentrópica molar aparente.....</i>	<i>38</i>
2.2.2	<i>Quantidades termodinâmicas derivadas a partir do volume molar padrão.....</i>	<i>39</i>
2.3	Trabalhos sobre propriedades volumétricas e de transporte de carboidratos em sistemas aquosos.....	40
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.1	Reagentes.....	44
3.2	Materiais e métodos.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76
	APÊNDICE A – VALORES DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA PARA OS CARBOIDRATOS AQUOSOS.....	82
	APÊNDICE B – VALORES DE DENSIDADE, VELOCIDADE DO SOM E VISCOSIDADE DINÂMICA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS CARBOIDRATOS AQUOSOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	84

APÊNDICE C – VALORES DE COMPRESSIBILIDADE ISENTRÓPICA DOS CARBOIDRATOS AQUOSOS.....	88
APÊNDICE D – DADOS DE VOLUME MOLAR APARENTE E COMPRESSÃO ISENTRÓPICA MOLAR APARENTE PARA OS SISTEMAS GLICOSE, GALACTOSE E LACTOSE EM ÁGUA.....	90
APÊNDICE E – DIFERENÇAS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM PARA OS SISTEMAS GLICOSE, GALACTOSE E LACTOSE EM ÁGUA.....	93

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Neste trabalho, inicialmente, tentou-se separar carboidratos isômeros (glicose e galactose), oriundos de um sistema reacional produzido pelo Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos (GPBio) da Universidade Federal do Ceará – UFC, com o intuito de se produzir a tagatose¹, que pode ser obtida a partir de galactose e, assim, tentar solucionar uma problemática do GPBio.

Para separar estes açúcares isômeros foi utilizado o método de sistema aquoso bifásico (SAB), uma vez que se procurava utilizar uma técnica que não apresentasse alta toxicidade e que não fosse nociva ao meio ambiente, conseqüentemente, optou-se pelo SAB, por não apresentar elevada toxicidade, por ser um procedimento de fácil operação, que obtém resultados experimentais rápidos e por ser constituído de 80-90% de água.

Foram utilizados diversos SAB's, neste trabalho, com o intuito de separar a galactose da glicose em um meio aquoso. Os sistemas para este propósito foram constituídos por soluções de PEG 4000 (50,0% m/m), PEG 6000 (50,0% m/m), PEG 10000 (20,0%, 50,0%, 75,0%, 90,0% m/m), sulfato de amônio (50,0% m/m), sulfato de sódio (50,0% m/m), sulfato de magnésio (50,0% m/m), sulfato de potássio (50,0% m/m), fosfato de sódio monohidratado (50,0% m/m), citrato de sódio (50,0% m/m), bicarbonato de potássio (50,0% m/m), hidróxido de potássio (50,0% m/m), carbonato de etileno (pureza 98,0% P.A.), acetato de etila (99,8% P.A.), carbonato de propileno (99,7% P.A.), líquidos iônicos 2 HEAF, 2 HDEAF, 2 HEAA, 2 HDEAA e acetonitrila (tóxica). Entretanto, com exceção do sistema contendo acetonitrila, todos os demais não foram capazes de formar uma região bifásica para atender o mecanismo de separação nas condições requeridas, conseqüentemente, o método utilizado inicialmente não conseguiu separar a galactose da glicose para posterior produção da tagatose, em virtude de ser um método simples, que não leva em consideração o mecanismo complexo existente na isomeria de posição dos respectivos carboidratos.

Segundo Cataldi; Angelotti; Bufo (1999) e Abrahamson (2015), a separação desses açúcares não foi possível porque ambos têm estruturas similares, na qual está presente o problema da co-eluição, uma vez que o tempo de retenção não difere significativamente. Neste

¹ Tagatose é um edulcorante de baixa caloria não digerido pelo organismo humano, muito utilizado recentemente para substituir os tradicionais adoçantes, uma vez que contribui para a perda de peso e controle das taxas de insulina no sangue, apresentando, então, efeito anti-hiperglicêmico (LEVIN, 2002; OH, 2007).

caso, são necessárias condições isocráticas para separar galactose e glicose, além, é claro, de ambos apresentarem uma matriz complexa que complica ainda mais a separação.

Infelizmente, como o processo de separação dos açúcares isômeros não foi possível, este trabalho concentrou-se em determinar propriedades volumétricas e de transporte de carboidratos em meio aquoso, sobretudo, de propriedades macroscópicas derivadas a partir de medidas experimentais de densidade e velocidade do som de sistemas formados por D-glicose, D-galactose e D-lactose em meio aquoso, desde baixas concentrações até o limite de solubilidade de cada açúcar em água, que podem ser importantes para a formulação de fármacos (excipientes), reconhecimento e sinalização do papel das glicoproteínas e glicolipídios em mecanismos moleculares, compreensão de algumas doenças causadas por uma deficiência ou excesso dessas moléculas, assim como podem estar relacionados com algumas reações bioquímicas que necessitam de baixas concentrações de carboidratos, não limitando os açúcares apenas às funções energéticas no organismo humano.

Alguns trabalhos sobre propriedades volumétricas e de transporte de carboidratos em soluções aquosas vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas, sobretudo, para tentar compreender o comportamento das interações intermoleculares e os fenômenos físico-químicos presentes em sistemas aquosos contendo apenas açúcares ou açúcares em conjunto com outros compostos, servindo, assim, como um banco de dados para a literatura.

Portanto, neste trabalho, foram realizadas medidas experimentais de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) de glicose, galactose e lactose em meio aquoso, em temperaturas $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$ e em composições de 0 a $3,7 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de carboidrato. Além disso, foram calculadas propriedades obtidas a partir dos dados de ρ e u , como o volume molar aparente (V_m^{app}), o volume molar parcial a diluição infinita (V_m^0), a compressão isentrópica molar aparente ($K_{s,m}^{app}$), a compressão isentrópica molar parcial a diluição infinita ($K_{s,m}^0$) e também outras propriedades macroscópicas derivadas dos valores de V_m^0 , para uma melhor compreensão das interações intermoleculares entre os grupos existentes nas moléculas dos carboidratos em solução aquosa, uma vez que esses resultados podem explicar a utilização desses açúcares na farmácia, biologia e medicina, explicando alguns fenômenos de carboidratos aquosos que ainda não são bem conhecidos, como interações intermoleculares preferenciais, mudanças estruturais e interferência da estereoquímica no comportamento dos açúcares isômeros. Além de contribuir para a área de determinação de propriedades termodinâmicas.

1.2 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação foi determinar experimentalmente dados de densidade (ρ), viscosidade (η) e velocidade do som (u) de soluções aquosas de glicose, galactose e lactose à pressão atmosférica, em diferentes faixas de concentrações (em composições mássicas de 0 a 0,4 para glicose, de 0 a 0,3 para galactose e de 0 a 0,18 para a lactose) e em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K.

1.2.1 Objetivos específicos

- Calcular propriedades termodinâmicas derivadas – coeficiente de expansão térmica, volume molar aparente, volume parcial a diluição infinita (volume molar padrão), compressão isentrópica molar aparente, compressão isentrópica molar parcial a diluição infinita (compressão isentrópica molar padrão) - a partir dos dados experimentais de ρ e u para os sistemas estudados e determinar outras quantidades termodinâmicas macroscópicas derivadas a partir dos valores encontrados para o volume molar padrão.
- Explicar como as propriedades obtidas experimentalmente e calculadas podem ajudar a compreender as interações intermoleculares existentes nos carboidratos em meio aquoso, além de explicar o porquê que os carboidratos glicose, galactose e lactose são utilizados em aplicações industriais, sobretudo, em processos de fármacos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção é apresentada uma breve fundamentação teórica dos carboidratos utilizados neste trabalho, assim como é abordado o formalismo empregado para determinar as propriedades termodinâmicas e é feita também uma revisão de estudos relacionados com a determinação e o cálculo de propriedades volumétricas de açúcares em soluções aquosas.

2.1 Carboidratos

Os carboidratos são a classe mais abundante e diversificada de compostos orgânicos que ocorrem na natureza. Eles são um dos materiais mais versáteis disponíveis e, portanto, não é surpresa que as tecnologias relacionadas com carboidratos tenham desempenhado um papel crítico no desenvolvimento de novos produtos relacionados a alimentos, produtos farmacêuticos, têxteis, papel e materiais de embalagem biodegradáveis. Eles desempenharam um papel fundamental no estabelecimento e na evolução da vida na Terra, criando uma ligação direta entre o sol e a energia química, uma vez que são produzidos durante o processo de fotossíntese (CUI, 2005).

Estes compostos são amplamente distribuídos em tecidos animais e vegetais, são fonte de reserva de energia (por exemplo, amido, glicogênio e frutanos), são substâncias protetoras (inibem a ação de certos insetos e proteinases microbianas), atuam como materiais estruturais (por exemplo, celulose, quitina, xilanos), são constituintes de ácidos nucléicos (RNA e DNA), são componentes importantes das membranas celulares e podem ser ativos no reconhecimento e sinalização celular. Além disso, o ambiente externo fornece sinais para o interior da célula através de oligossacarídeos presentes na superfície celular (CUI, 2005; DAMODARAN, 2008).

Cui (2005) divide os carboidratos, de acordo com a sua estrutura química, em três grupos principais:

- Monossacarídeos e dissacarídeos de baixa massa molecular (glicose, galactose, frutose, lactose, sacarose, maltose, etc.);
- Oligossacarídeos de massa molecular intermediária (rafinose, estaquiose, verbascose, maltodextrina, etc.);
- Polissacarídeos de alta massa molecular (amido, celulose, glicogênio e etc.).

Sobre os monossacarídeos, a glicose é o composto mais abundante da natureza, sendo obtida a partir de plantas e frutas, participa da fotossíntese e é o açúcar com maior

possibilidade de estereoisômeros. A galactose é um desses isômeros (encontrado no leite e seus derivados), diferenciando-se da glicose pela disposição equatorial de sua hidroxila (OH^-) no carbono 1 de sua estrutura, enquanto que na glicose o radical OH^- está disposto axialmente. Já a lactose é o dissacarídeo mais importante e o principal constituinte do leite humano e animal, sendo formada por uma união entre glicose e galactose (NELSON e COX, 2004).

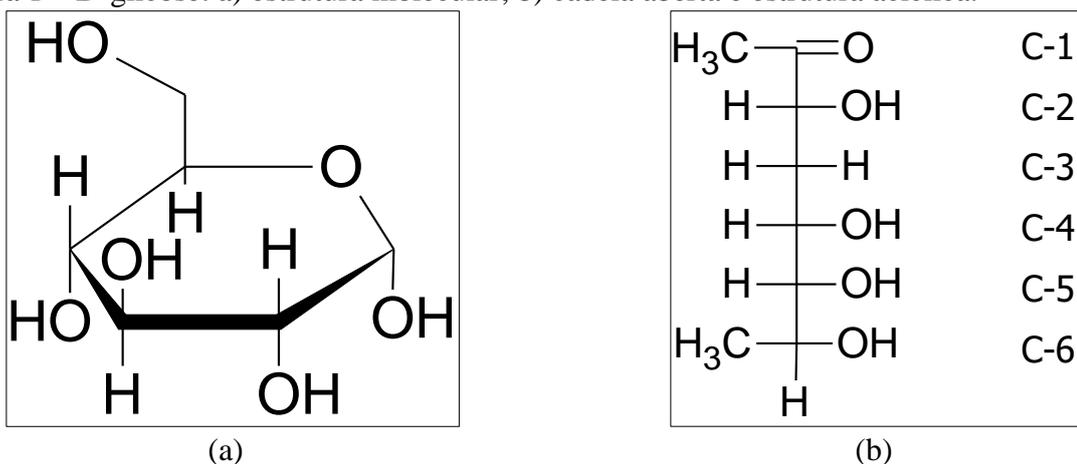
A seguir, esses três açúcares serão melhor explicados, abordando suas características, estrutura química, propriedades físico-químicas e algumas aplicações industriais.

2.1.1 Glicose

A glicose é uma hexose, de fórmula química $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, também conhecida como dextrose, D-glicose ou açúcar de uva. É um monossacarídeo simples encontrado em plantas, sendo um dos principais produtos da fotossíntese e combustível para a respiração celular. Age como bloco de construção de vários polissacarídeos (amido, celulose, β -glicanos e hemicelulose). É um dos três monossacarídeos dietéticos, juntamente com frutose e galactose, que são absorvidos diretamente na corrente sanguínea durante a digestão, sendo o único açúcar simples encontrado na maioria dos fluidos corporais (SHENDURSE e KHEDKAR, 2016).

A Figura 1 apresenta a estrutura molecular e acíclica da D-glicose.

Figura 1 – D-glicose: a) estrutura molecular; b) cadeia aberta e estrutura acíclica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 1-b), percebe-se que a molécula de glicose possui 4 átomos de carbono quiral, portanto, há 2^4 ou 16 arranjos conformacionais diferentes de carboidratos de 6 seis átomos de carbono, com grupos hidroxila secundários e um aldeído em uma das

extremidades. Oito destes pertencem à série D e os demais são suas imagens espelhadas, pertencentes à série L.

Por apresentar várias conformações, a glicose é o composto orgânico mais abundante, isso se todas as suas formas combinadas forem consideradas, pertence à classe dos carboidratos chamados monossacarídeos, que se juntam para formar os oligossacarídeos e polissacarídeos. Ela é tanto um poliálcool como um aldeído, sendo classificada como uma aldose. O sufixo ose designa um açúcar, enquanto que o prefixo al significa um grupo aldeído (DAMODARAN, 2008).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades da glicose.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da D-(+)-glicose.

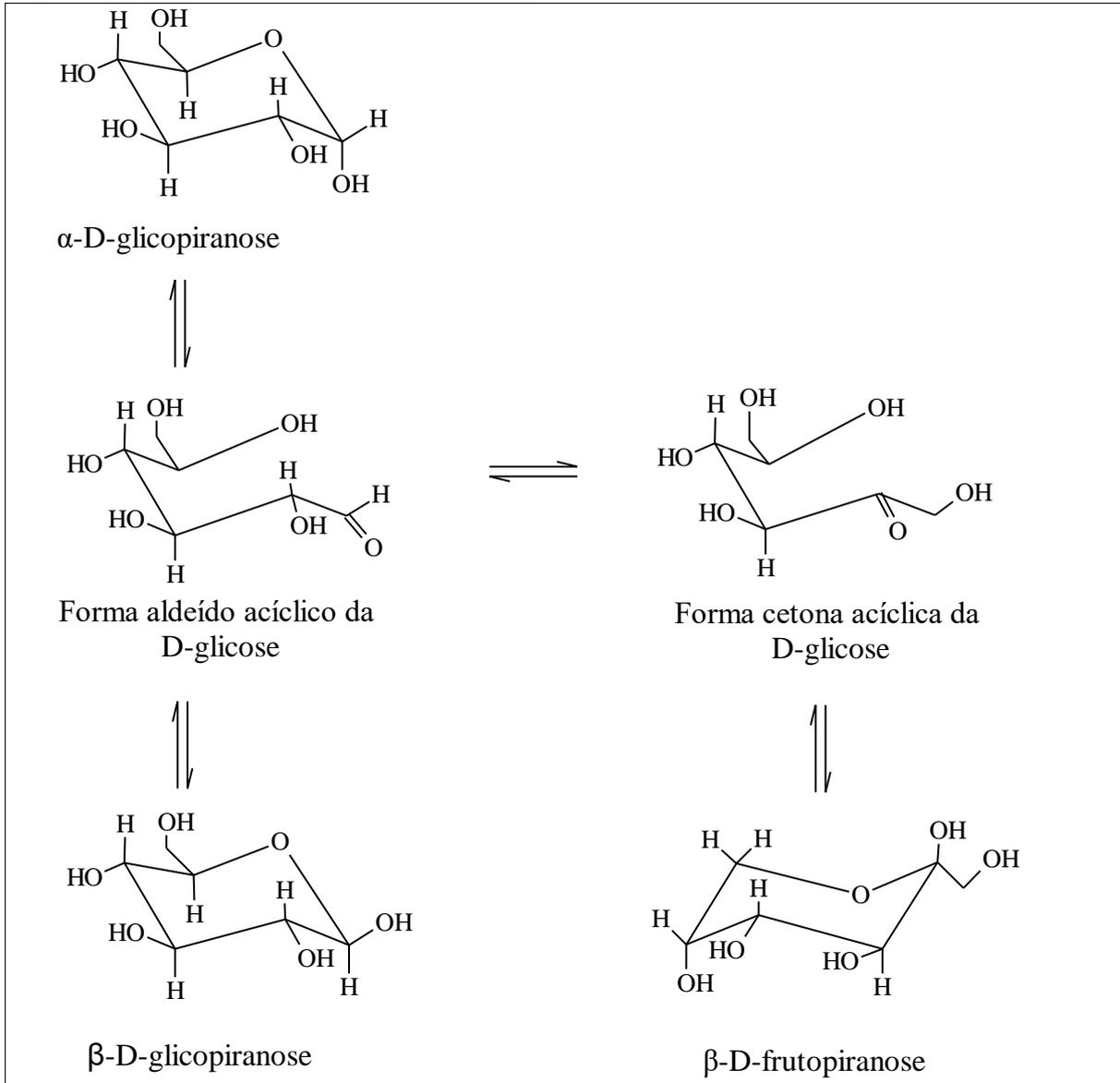
Propriedade	Unidade	Valor
Massa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	180,16
Densidade, em 20% (m/v) e a 17,5 °C	$\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	1,076
Ponto de fusão	°C	146
Rotação específica $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	°	+52,7
pH (0,5 M)		5,9

Fonte: Adaptado de Sigma (2003).

A glicose é essencial para os seres vivos e fornece energia para muitos tipos de células, que dependem de uma fonte constante de glicose. Segundo Steiner (2011), a mesma é extremamente importante para o mundo biológico, uma vez que sua quantificação é uma das tarefas analíticas mais importantes, pois quase 40% de todos os exames de sangue estão relacionados à mesma, outras áreas também necessitam da sua detecção, como na biotecnologia, para a produção e processamento de vários tipos de alimentos; na bioquímica e em outras atividades. Esse interesse em quantificar a glicose, principalmente no sangue, se deve ao inchaço populacional, ao crescimento da perspectiva de vida e ao aumento do número de casos de pessoas que sofrem com diabetes.

Essa dextrose pode sofrer mutarrotação e isomerização em solução aquosa, apresentando assim diversas configurações, como pode-se observar pela Figura 2.

Figura 2 – Mutarrotação e isomerização da glicose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na indústria, a glicose é bastante utilizada. Um dos produtos obtidos a partir dessa dextrose é o xarope de milho, que pode ser utilizado para controlar a cristalização da lactose no leite, aumentar a viscosidade, cremosidade e maciez em sorvetes; ajuda também na liberação lenta do sabor em gomas de mascar; aumenta a estabilidade de adesivos; torna caramelos mais “chewy” (enquanto a dextrose reage com as proteínas de leite para produzir cor e sabor); é utilizado como aglutinante em barras de cereais e nozes; está presente em esmaltes de frutas e

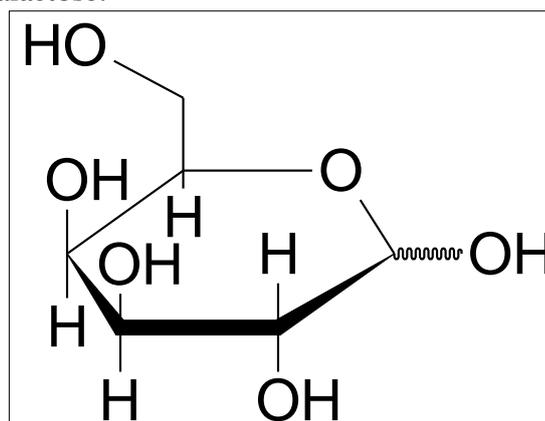
em massas para dar textura com a distribuição de tamanhos controlados de cristais, também tem sido usado como preenchimento central de brinquedos flexíveis (HULL, 2010).

A glicose tem algumas aplicações por ser um açúcar redutor, por exemplo, ela inibe a degradação do alimento por oxidação, também é capaz de preservar as frutas e as carnes vermelhas, minimizando a necessidade de antioxidantes artificiais. É rapidamente fermentada por leveduras e outros organismos e, por este motivo, é muito empregada em indústrias de fermentação e panificação. Em alguns países, onde seu uso é permitido por lei, é usada em indústrias de cerveja. Suas aplicações na indústria alimentícia e fora dela se deve à facilidade de sua produção, através de conversão enzimática e tecnologias de refinamento e concentração (MILLE, 2016).

2.1.2 Galactose

A galactose, também denominada de D-galactose, é um monossacarídeo, de fórmula química igual à da glicose ($C_6H_{12}O_6$). É um tipo de açúcar encontrado no leite e seus derivados. Na verdade, é um isômero da glicose, onde o radical OH^- aponta axialmente no átomo de carbono C-1, já na galactose este aponta equatorialmente, conforme pode ser visto pela Figura 3. Esta leve modificação estrutural é suficiente para diferenciar algumas propriedades físico-químicas e biológicas destas duas hexoses (POMIN, 2016).

Figura 3 – Estrutura da galactose.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A galactose (Gal), assim como a glicose (Glc) e outros monossacarídeos, atua na composição comum de sequências biologicamente ativas de glicoconjugados em organismos celulares. A Gal é um tipo de ingrediente nutritivo para bebês e recém-nascidos, e também participa na síntese de muitas glicoproteínas, glicolipídeos e polissacarídeos no corpo humano.

Contém energia térmica e, conseqüentemente, pode servir como agente edulcorante nutricional (ZHUO *et al.*, 2009; POMIN, 2016).

Segundo Liu (2000), este monossacarídeo pode ser encontrado em alguns alimentos. A Tabela 2 lista os alimentos típicos que contêm galactose.

Tabela 2 – Conteúdo de galactose em alguns alimentos.

Alimento	Conteúdo de galactose (mg/100 g)
Frutas e vegetais	
Mamão	28,6
Melancia	14,7
Maçã	8,3
Banana	9,2
Ervilhas	161,0
Tomate	23,0
Batata doce	7,7
Produtos diários	
Leite (humano)	5,5-8,0% de lactose e 350 mg de galactose livre por 100 mL
Leite (vaca)	4,5-5,5% de lactose e 227 mg de galactose livre por 100 mL
Queijo Cheddar (com idade de 15 dias)	94,5

Fonte: Adaptado de Liu (2000).

No organismo humano, a galactose é metabolizada por três enzimas, sendo, no último momento, transformada em glicose. Estas enzimas são GALK (galactokinase), GALT (galactose-1-fosfato-uridiltransferase) e GALE (uridina-difosfato-galactose-4-epimerase). A deficiência de alguma dessas enzimas provoca o quadro clínico chamado de galactosemia, quando a galactose não consegue ser convertida em glicose. A doença é hereditária e, por isso, não há cura na maioria dos casos, basicamente, existe a dificuldade em metabolizar o monossacarídeo, com isso, a galactose se acumula e acaba provocando problemas à saúde, podendo vir a afetar o cérebro, rins e fígado se não for detectada rapidamente (SCHWEITZER-KRANTZ, 2003).

A importância biológica da galactose ultrapassa sua importância como nutriente e metabolito. Apesar de diferir da glicose apenas pela configuração do grupo hidroxilo em sua estrutura, ela tem uma miríade de papéis funcionais e estruturais específicos em organismos vivos que não podem ser exercidos por aquela outra dextrose. Por exemplo, recentemente, foi relatado que a galactose é benéfica no manejo de uma série de doenças, principalmente aquelas que afetam a função cerebral (COELHO, 2015).

A galactose, quando está ligada a oligossacarídeos, possui propriedades prebióticas e faz parte da família rafinose de oligossacarídeos (RFO's) e oligossacarídeos de galactose (GOS) (SHOAF *et al.*, 2006). Esses oligossacarídeos prebióticos proporcionam efeitos benéficos no trato gastrointestinal de seres humanos, não só estimulando o crescimento de membros selecionados da microflora intestinal, mas também através da sua atividade antiadesiva. Os prebióticos GOS são inibidores de infecções por patógenos entéricos (HO; LIU; WU, 2003).

A galactose apresenta um papel extremamente útil na remoção de compostos neurotóxicos do cérebro em pacientes que sofrem de encefalopatia hepática ou doença de Alzheimer, removendo os substratos de amônia que se formam no cérebro (WAISBREN *et al.*, 2012). A demência está associada à disfunção do sistema de insulina-receptor, com posterior redução do transporte de glicose para o metabolismo subsequente nas células cerebrais. Como a galactose é transportada para o cérebro, ela pode atuar como uma fonte alternativa de energia devido ao seu metabolismo na glicose (BERRY *et al.*, 1995). Na verdade, ela serve como substrato para cerebrosídeos², gangliosídeos³ e mucoproteínas⁴ no cérebro e sistema nervoso, conferindo-lhe papel neural e imunológico (COELHO, 2015; SCHAAFSMA, 2008; VAN CALCAR *et al.*, 2014). A administração diária de galactose oral também demonstrou ser uma nova terapia não tóxica promissora para o tratamento da síndrome nefrótica resistente (BERRY *et al.*, 2004).

Além do lado biológico, a galactose vem sendo empregada em fármacos, como por exemplo, em medicamentos à base de galactomanana hidrossolúvel, que é um remédio baseado em manose e galactose, visando aumentar a eficácia e reduzir a toxicidade de quimioterápicos (VILLANOVA; ORÉFICE; CUNHA, 2010).

² Cerebrosídeos são esfingolípídios amplamente produzidos em plantas, animais e fungos. Constituem uma classe de moléculas altamente diversa e complexa, são os principais glicoesfingolípídios no tecido cerebral e importantes em diversos processos biológicos, como regulação do crescimento celular, divisão celular e comunicação de células nervosas (EPSTEIN *et al.*, 2012; HAKOMORI, 2003).

³ Gangliosídeos são glicoesfingolípídios sialilados, com extremidades polares, abundantes no sistema nervoso de mamíferos. São formados por unidades de oligossacarídeos carregadas negativamente e, que possuem uma ou mais unidades de ácido N-acetilneuramínico ou ácido siálico. Se apresentam na zona externa da membrana e servem para o reconhecimento celular, ou seja, são receptores de membrana (TETTAMANTI e ANASTASIA, 2010).

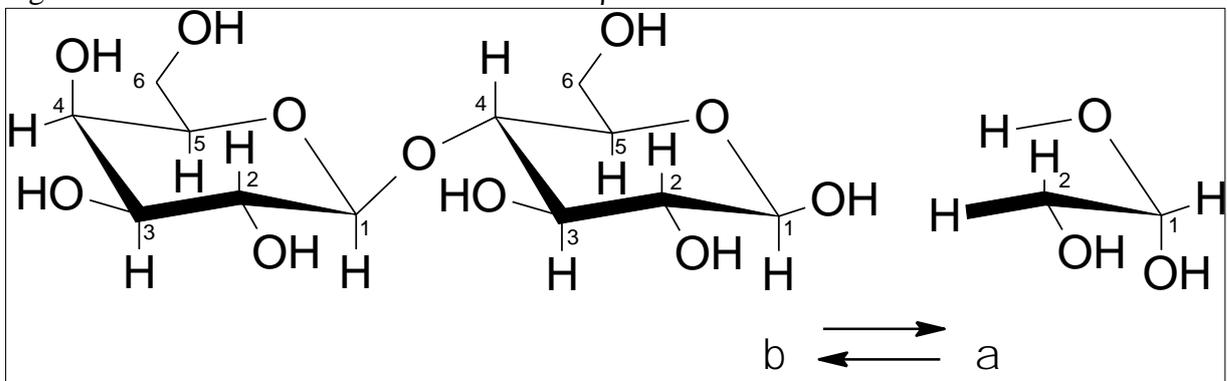
⁴ Mucoproteínas são compostos de carboidratos de proteínas com conteúdo relativamente alto de proteína ou peptídeo, cujas reações químicas são predominantemente proteínas. Em geral, elas não coagulam ao serem aquecidas em solução aquosa. Todas as mucoproteínas contêm um constituinte de hexosamina. As mucoproteínas podem ser encontradas no fluido sinovial de joelhos (PIGMAN e WOLFROM, 1946).

2.1.3 Lactose

A lactose é um dissacarídeo, constituída por uma molécula de D-glicose e outra molécula de D-galactose, unidas através de uma ligação β -1,4-glicosídica. Sua fórmula química é $C_{12}H_{22}O_{11}$, conforme pode-se visualizar na Figura 4. Apresenta-se sob duas formas de isômeros, que são diferentes apenas na disposição configuracional do radical hidroxila do átomo C-1 (DAMODARAN, 2008; PARKER e PARKER, 1961).

A Figura 4 ilustra a estrutura da lactose e a diferença existente entre suas formas.

Figura 4 – Estrutura da lactose nas formas α e β .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Este dissacarídeo apresenta duas formas estereoisômeras (sofre mutarotação), as formas α - e β -lactose, que se diferem pela disposição espacial da hidroxila em sua molécula. As formas anidras de α - e β -lactose, que estão comercialmente disponíveis, podem exibir higroscopicidade em altas umidades relativas. A forma α -lactose monohidratada (cristalizada como hidrato) contém quantidades equimolares de lactose e água, é preparada por cristalização a partir de soluções supersaturadas abaixo de $93,58\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é a mais usada em aplicações industriais. A forma comercial da β -lactose contém cerca de 62% da forma β e 38% da forma α , é produzida por um processo de secagem por rolagem, quando a temperatura sobe acima de $93,58\text{ }^{\circ}\text{C}$, em geral, obtém-se a lactose β -anidra em temperaturas próximas de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

A lactose pode ser encontrada sob estado cristalino, amorfo ou em uma mistura de ambos. Por definição, a lactose cristalina apresenta uma estrutura muito ordenada, com a forma exata do cristal dependendo das condições de cristalização. Na lactose amorfa, as moléculas de lactose não são organizadas através de uma rede regular. Além disso, a lactose é polimórfica, o que significa que pode se cristalizar sob diferentes formas (CARPIN *et al.*, 2016).

A Tabela 3 exibe propriedades típicas da D-lactose.

Tabela 3 – Propriedades típicas da lactose.

Propriedade	Unidade	Valor
Pressão de compressão	kN·cm ⁻²	18,95-19,10
Massa específica	g·cm ⁻³	1,545 ^a
Ponto de fusão	°C	201-202 ^b
Teor de umidade	%	4,5-5,5
Rotação específica [α] _D ²⁰	°	54,4-55,9
Área superficial específica	m ² ·g	0,08-0,14 ^c 0,23 ^d

^a α -lactose monohidratada; ^bpara α -lactose monohidratada desidratada; ^cpara cristais de Lactochem; ^dcristais de Lactohale.

Fonte: Adaptado de Rowe; Sheskey; Quinn (2009).

A lactose é um dos principais constituintes do leite humano e animal, atuando como transportador de energia no leite; possui várias propriedades funcionais favoráveis, tais como doçura relativamente baixa, enfatizando o sabor e as capacidades estabilizadoras de proteínas, o que, por sua vez, torna este açúcar um ingrediente importante para várias aplicações das indústrias de alimentos e fármacos (CHANDRAPALA; WIJAYASINGHE; VASILJEVIC, 2016).

A lactose pode substituir parcialmente o leite em pó desnatado em alguns produtos cozidos, sem afetar significativamente a qualidade dos mesmos. As propriedades da lactose são compensadas por suas características físico-químicas, tais como mutarrotação, solubilidade e cristalização, todas elas condicionadas pela composição e características do meio circundante e, em muitos casos, criam problemas de processamento substancial (ROOS, 1993 apud CHANDRAPALA e VASILJEVIC, 2017).

No organismo, a lactose não é digerida até atingir o intestino delgado, onde está presente a enzima lactase. Esta última (uma β -galactosidase) fica ligada à membrana localizada nas células epiteliais da fronteira do intestino delgado. Ela cataliza a hidrólise da lactose em D-glicose e D-galactose, os quais são rapidamente absorvidos e entram na corrente sanguínea (DAMODARAN, 2008).

De acordo com Damodaran (2008), se a lactose não for totalmente hidrolisada ou for apenas parcialmente digerida e/ou hidrolisada, surgirá uma síndrome chamada de intolerância à lactose, decorrente de um déficit da enzima lactase no organismo. Consequentemente, parte da lactose ingerida atravessará o trato digestivo até chegar ao cólon, onde a fermentação bacteriana diminuirá o pH e produzirá grandes quantidades de CO₂ e outros

ácidos orgânicos de cadeia curta, que irritarão o revestimento do cólon, produzindo desconfortos abdominais e cólicas, levando ao quadro clínico da doença.

Industrialmente, a lactose é muito usada em indústrias farmacêuticas e dietéticas e tem, dentre outras funções, no organismo humano, contribuir para o subsídio energético, auxiliar a absorção de cálcio e o crescimento de uma microbiota intestinal gram positiva por meio de sua fermentação (LA ORDEN IZQUIERDO, 2011).

Segundo Lieberman (1989), a lactose pode ser combinada com outros compostos, como celulose microcristalina, amido e outros diluentes com características compressíveis, para dar mais fluidez e escoamento aos comprimidos. Essas características podem, por exemplo, propiciar excelentes propriedades de compactação, ótimas propriedades de fluxo e menor tendência ao descoroamento dos comprimidos.

A lactose é principalmente usada, nas indústrias farmacêuticas, como diluente para produção de fármacos, na verdade, ela serve de enchimento e aglutinante em formulações orais de cápsulas e comprimidos. De origem natural, pode ser modificada, física ou quimicamente, com facilidade. A primeira forma disponível para uso farmacêutico foi a α -lactose monohidratada, usada, exclusivamente, em processos de granulação via úmido devido as suas características de baixa fluidez e escoamento. O desenvolvimento da lactose seca via *spray-dried*, com características melhoradas de compactabilidade, fluxo e escoamento, revolucionou a tecnologia de produção de comprimidos, porque foi um dos primeiros excipientes com aplicação específica em processos de compressão direta de sólidos orais de dosificação (PIFFERI; 1999).

A Tabela 4 demonstra a composição e as características de excipientes formulados à base de lactose, co-processados e comercialmente disponíveis para produção de fármacos sólidos.

Tabela 4 – Composição e características de excipientes à base de lactose.

Excipiente	Marca comercial®	Fornecedor	Características
Lactose + Kollidon 30 (3,2%) + Kollidon CL	Ludipress	Basf AG	baixa higroscopicidade, boa fluidez, baixa variação de dureza.
Lactose + celulose (25%)	Cellactose	Meggle	alta compressibilidade, boa relação custo-benefício.
Microcristalino celulose (MCC) + lactose	Microcelac	Meggle	ótimo escoamento em formulações com doses elevadas ou princípio ativo com pouca fluidez.
Carbonato de cálcio Sorbitol	ForMaxx	Merck	distribuição controlada de tamanho de partícula.
95% β-lactose + 5% Lactitol	Pharmatose Pharmatose DCL40	DMV Veghel	alta compressibilidade, baixa sensibilidade à lubrificantes.
Lactose + amido (85:15)	StarLac	Roquette	ótimo fluxo e escoamento.

Fonte: Adaptado de Nachaegari e Bansal (2004).

As formulações farmacêuticas que contêm lactose apresentam velocidades adequadas de fármaco e o tempo de desintegração não é influenciado por causa da dureza dos comprimidos. Porém, têm a desvantagem de formar compostos de cor marrom na presença de fármacos e em outros excipientes que contenham grupamentos amina ou sais de compostos aminados, isso ocorre, facilmente, com a porção amorfa da lactose, a qual também é responsável pela reação de descoloração. Esses processos de alteração de cor são denominados de “Reação de Maillard” (CASTELLO e MATTOCKS, 1962; ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009). A lactose também é incompatível com aminoácidos, aminofilina, anfetaminas e lisinopril (BLAUG e HUANG, 1972; EYJOLFSSON, 1998; HARTAUER e GUILLORY, 1991).

2.2 Formalismo termodinâmico

A densidade e a velocidade do som podem ser correlacionadas para todas as misturas, como funções das variáveis independentes temperatura (T) e fração molar (x_1) do soluto. Desta forma, segundo Nogueira *et al.* (2015), os valores de ρ e u podem ser ajustados por um expressão polinomial de segunda ordem, Equação 1, uma vez que os dados apresentem um comportamento polinomial.

$$y = A + Bx_1 + Cx_1^2 + DT \quad (1)$$

onde $y = (\rho \text{ e } u)$; x_1 é a fração molar; T é a temperatura; A , B , C e D são parâmetros ajustáveis.

Pang *et al.* (2007) argumentam que a viscosidade (η) apresenta um comportamento exponencial em misturas, portanto, pode ser ajustada por uma modificação da equação proposta por Andrade. Segundo Parente *et al.* (2011), a Equação 2 pode ser empregada para correlacionar os valores de η , que depende da fração mássica e do inverso da temperatura.

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + C w_1 \quad (2)$$

η é a viscosidade dinâmica; T é a temperatura absoluta; w_1 é a fração mássica do soluto; A , B e C são parâmetros ajustáveis.

Os valores obtidos nos ajustes de ρ , u e η podem ser comparados com os dados experimentais, através do erro relativo (E), que verifica a distribuição dos valores ajustáveis em relação aos valores experimentais e, também, utilizando o erro relativo médio (AE). As Equações 3.1 e 3.2 foram utilizadas para calcular E e AE, respectivamente.

$$E(\%) = 100 \left| \frac{M_{exp} - M_{calc}}{M_{exp}} \right| \quad (3.1)$$

$$AE(\%) = 100 \sum_n \left| \frac{M_{exp,n} - M_{calc,n}}{M_{exp,n}} \right| \quad (3.2)$$

nas Equações 3.1 e 3.2, M é uma propriedade qualquer, os subscritos exp,n e $calc,n$ designam valores experimentais e calculados, respectivamente.

O desvio-padrão (σ) e a raiz do desvio-padrão médio (RMSD) podem ser utilizados para avaliar com precisão os ajustes realizados para a densidade, a velocidade do som e a viscosidade dinâmica dos carboidratos aquosos através das Equações 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (N_{exp} - N_{aju})^2}{n - p}} \quad (4.1)$$

$$RMSD = \sqrt{\sum \left(\frac{|N_{exp} - N_{aju}|}{N_{exp}} \right)^2} \quad (4.2)$$

N_{exp} é o valor experimental de uma determinada propriedade; N_{aju} é o valor ajustável dessa propriedade; n é número de experimentos; p é o número de parâmetros ajustáveis.

2.2.1 Volume molar parcial, volume molar aparente, compressão isentrópica molar e outras propriedades obtidas a partir de dados de densidade e velocidade do som

O volume molar parcial de um componente em uma mistura é uma das quantidades molares parciais mais importantes, fornecendo informações sobre como o componente está acomodado em uma mistura (WILHELM e LETCHER, 2014).

Matematicamente, o volume molar parcial pode ser expresso pela Equação 5.

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (5)$$

Em outras palavras, o volume molar parcial do componente i é a mudança de volume de todo o sistema, adicionando um mol do componente i a um sistema de tamanho infinito, a temperatura e pressão constantes. A característica básica das quantidades molares parciais é a igualdade entre a sua soma ponderada por frações molares sobre todos os

componentes e a quantidade molar da mistura (Equação 6), isto é, para o volume que ela contém (WILHELM e LETCHER, 2014).

$$V_m = \sum_{i=1}^N x_i V_{m,i} \quad (6)$$

O volume molar aparente (V_m^{app}) pode ser utilizado para expressar com detalhes como o soluto se comporta em solução, portanto, é uma medida que permite avaliar as quantidades molares parciais a partir da densidade da solução e do soluto. Ele é uma propriedade importante que ajuda no estudo da natureza das interações soluto-soluto e soluto-solvente, ou seja, determina se as interações no meio são do tipo hidrofílicas, hidrofóbicas, atrativas e/ou repulsivas (WILHELM e LETCHER, 2014).

De acordo com Hynek; Hnědkovský; Cibulka (1997), em baixas concentrações de soluto, pode-se realizar uma aproximação para expressar o volume molar aparente por meio da Equação 7.

$$V_m^{app} = \left(\frac{M}{\rho} \right) - \left\{ \frac{(\rho - \rho_{H_2O})}{w_c \rho \rho_{H_2O}} \right\} \quad (7)$$

em que M é a massa molar do soluto ($kg \cdot mol^{-1}$), w_c é a molalidade ($mol \cdot kg^{-1}$) do soluto, isto é, a quantidade de soluto por um quilograma de solvente; ρ_{H_2O} e ρ são as densidades ($kg \cdot m^{-3}$) da água e da solução aquosa, respectivamente.

Se uma pequena quantidade de soluto for dissolvida em grandes quantidades de solvente, então as moléculas do soluto na solução resultante estão muito distantes umas das outras e, assim, cercadas principalmente pelas moléculas do solvente. Quando a quantidade de soluto é insignificante em relação a quantidade do solvente, o estado padrão de diluição infinita é atingido, onde não ocorrem interações soluto-soluto, na verdade, ocorrem apenas interações do tipo soluto-solvente. A alteração do volume correspondente em tais condições é o *volume molar parcial a diluição infinita*, isto é, o chamado *volume molar padrão do soluto* (WILHELM e LETCHER, 2014).

O volume molar padrão de um soluto (V_m^0) é expresso pela Equação 8.

$$V_m^0 = \lim_{n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \quad (8)$$

O V_m^0 pode ser obtido também em termos de volume molar aparente. Primeiramente, deve-se realizar um ajuste entre a diferença de densidade pela molalidade do soluto para determinar o coeficiente a_V , que é utilizado para calcular o volume molar padrão, conforme mostra a Equação 9.

$$\frac{\Delta \rho}{w_c} = \frac{\rho - \rho_{H_2O}}{w_c} = a_V + b_V w_c + c_V w_c^2 \quad (9)$$

a_V , b_V e c_V são coeficientes ajustáveis e w_c é a molalidade do carboidrato.

Segundo Hynek; Hnědkovský; Cibulka (1997), o número de termos polinomiais no lado direito da Equação 9 depende da faixa de concentração dos dados obtidos, que muitas vezes é limitada pela solubilidade do soluto.

De posse do valor de a_V , pode-se determinar o valor de V_m^0 através da extrapolação dos valores obtidos para V_m^{app} , quando a molalidade do soluto for nula, como demonstra a Equação 10.

$$V_m^0 = \lim_{m \rightarrow 0} (V_m^{app}) = \frac{1}{\rho_{H_2O}} \left(M - \frac{a_V}{\rho_{H_2O}} \right) \quad (10)$$

onde M e ρ_{H_2O} têm os mesmos significados explicados na Equação 7; a_V é o coeficiente ajustável, obtido anteriormente pela Equação 9.

Esse método, descrito pelas Equações 9 e 10, foi primeiramente introduzido por Hynek; Hnědkovský; Cibulka (1997), sendo amplamente utilizado por eles e seus colaboradores para avaliar o volume molar padrão de sistemas aquosos.

Do ponto de vista molecular, a introdução de uma molécula de soluto em uma solução infinitamente diluída pode ser dividida em três etapas: i) a massa do ponto é colocada no solvente (a mudança de volume correspondente é chamada de co-volume); ii) uma cavidade é criada no solvente ao redor da massa do ponto e a molécula de soluto é colocada nela (se acomoda); iii) as interações entre moléculas de soluto e solvente são "ativadas". Enquanto os

volumes relativos às duas primeiras etapas são positivos, o último pode ser positivo ou negativo depende do caráter das interações soluto-solvente (WILHELM e LETCHER, 2014).

Após a obtenção do volume molar padrão, pode-se avaliar a transferência do volume do soluto para o solvente a diluição infinita, denominado de *volume molar de transferência a diluição infinita* ($\Delta_{tr}V_m^0$), calculado pela Equação 11.

$$\Delta_{tr}V_m^0 = V_{m,s}^0 - V_{m,H_2O}^0 \quad (11)$$

$\Delta_{tr}V_m^0$ é o volume molar de transferência; $V_{m,s}^0$ é o volume molar padrão da solução e V_{m,H_2O}^0 é o volume molar padrão da água.

Além do volume molar aparente e do volume molar padrão, utiliza-se também a compressibilidade isentrópica (κ_s) para explorar a natureza e o tipo de interações existentes em sistemas aquosos. Tal propriedade é definida como a facilidade com que um meio pode ser comprimido quando a temperatura ou a entropia não são alteradas (NITHIYANANTHAM e PALANIAPPAN, 2012).

O valor de κ_s é definido a partir da Equação 12.

$$\kappa_s = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_s \quad (12)$$

V_m é o volume molar, ρ é a densidade, P é a pressão e S refere-se a entropia.

Uma expressão simplificada, determinada pela equação de *Laplace*, pode ser empregada também para se obter κ_s , a partir dos valores experimentais de ρ e u . Portanto, a Equação 13 foi utilizada neste trabalho para os cálculos da compressibilidade isentrópica.

$$\kappa_s = \frac{1}{u^2 \rho} \quad (13)$$

u é a velocidade do som da solução ($m \cdot s^{-1}$) e ρ corresponde aos dados experimentais de densidade dos carboidratos aquosos ($kg \cdot m^{-3}$).

Apesar de não ser uma propriedade muito empregada na literatura para representar as interações que ocorrem em solução, a compressibilidade isentrópica permite o cálculo de outras propriedades, como por exemplo, a compressão isentrópica molar aparente.

A compressão isentrópica molar aparente ($K_{s,m}^{app}$) é uma propriedade termodinâmica que surge como resposta a uma certa pressão ou variação do volume do sistema, indicativa de alterações estruturais no seio das misturas (NOBRE *et al.*, 2017).

De acordo com Kumar (2017), os valores de $K_{s,m}^{app}$ para solutos aquosos, em diferentes temperaturas, podem ser determinados pela Equação 14.

$$K_{s,m}^{app} = \left(\frac{M \kappa_s}{\rho} \right) - \left\{ \frac{(\kappa_{s,1} \rho - \kappa_s \rho_{H_2O})}{w_c \rho \rho_{H_2O}} \right\} \quad (14)$$

onde M , w_c , ρ_{H_2O} e ρ têm as mesmas definições dadas na Equação 7; $\kappa_{s,1}$ e κ_s são a compressibilidade isentrópica do solvente puro e da solução, respectivamente.

É possível calcular os valores dessa propriedade na condição de diluição infinita. Nesse estado, as interações entre as moléculas de soluto-soluto são insignificantes e refletem apenas as interações entre moléculas do soluto e o solvente.

De maneira similar ao volume molar padrão, a *compressão isentrópica molar a diluição infinita* ou a *compressão isentrópica molar padrão* ($K_{s,m}^0$) pode ser obtida por meio da extrapolação dos valores de $K_{s,m}^{app}$. Mas, primeiramente, deve-se realizar um ajuste entre os dados de densidade e de velocidade do som da água e da solução dos carboidratos aquosos (Equação 15).

$$\frac{\Delta[(\rho u)^2]}{w_c} = \frac{(\rho \cdot u)^2 - (\rho_{H_2O} \cdot u_{H_2O})^2}{w_c} = a_K + b_K w_c + c_K w_c^2 \quad (15)$$

a_K , b_K e c_K são coeficientes ajustáveis e w_c é a molalidade do soluto (carboidrato).

Com o valor de a_K é possível determinar, segundo Kumar (2017), a compressão isentrópica molar padrão (Equação 16).

$$K_{s,m}^0 = \frac{1}{(\rho_{H_2O} \cdot u_{H_2O})^2} \left(M - \frac{a_K}{(\rho_{H_2O} \cdot u_{H_2O})^2} \right) \quad (16)$$

onde M , ρ_{H_2O} e ρ possuem os mesmos significados da Equação 7; u_{H_2O} é a velocidade do som da água e α_K é um coeficiente ajustável, obtido por meio de um ajuste da Equação 15.

O coeficiente de expansão térmica (α_p) também é importante termodinamicamente, porque fornece uma medida da variação da densidade em função de uma mudança na temperatura, sob uma dada pressão constante, que influencia, por exemplo, na transferência de calor em tubulações (INCROPERA, 2002). Os valores de α_p para as soluções aquosas de carboidratos foram calculados a partir das Equações 17 e 18.

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

ρ é a densidade ($g \cdot cm^{-3}$); T é a temperatura (K^{-1}) e $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$ é a derivada parcial da densidade em relação a temperatura à pressão constante.

O termo $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,x}$, na verdade, é obtido por meio de derivação da Equação 1 em relação a temperatura, resultando, assim, na Equação 18.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = D \quad (18)$$

2.2.1.1 Ajuste do volume molar aparente e da compressão isentrópica molar aparente

Em seu trabalho, Savaroglu e Ozdemir (2008) correlacionaram os valores de volume molar aparente de D-celobiose, D-maltose e sacarose em função da temperatura (T) e da molalidade (w_c) dos componentes, através de uma expressão polinomial de segunda ordem (Equação 19), empregando o método de mínimos quadrados para realizar as regressões.

$$V_m^{app} = v_0 + v_1 T^* + v_2 (T^*)^2 + v_3 m^* + v_4 (m^*)^2 + v_5 m^* T^* \quad (19)$$

v_0, v_1, v_2, v_3, v_4 e v_5 são coeficientes de regressão; $m^* = (m/m^\circ)$, com $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $T^* = (T/T^\circ)$, sendo $T^\circ = 1 \text{ K}$.

A Equação 19 também pode ser utilizada para ajustar os valores obtidos para a compressão isentrópica molar aparente de sistemas aquosos.

2.2.2 Quantidades termodinâmicas derivadas a partir do volume molar padrão

O volume molar padrão está relacionado com outras quantidades termodinâmicas padrão, através de fórmulas bem conhecidas da termodinâmica clássica, por exemplo, com a energia molar padrão de Gibbs, o chamado potencial químico padrão, com a entalpia molar padrão e a capacidade calorífica isobárica molar padrão (WILHELM e LETCHER, 2014).

As Equações 20-24, a seguir, demonstram essas derivadas parciais de propriedades termodinâmicas clássicas utilizadas para representar as interações existentes no meio de soluções aquosas.

$$\left(\frac{\partial G_m^0}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = \left(\frac{\partial \mu_m^0}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = V_m^0 \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial H_m^0}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = V_m^0 - T \left(\frac{\partial V_m^0}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial c_{p,m}^0}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = -T \left(\frac{\partial^2 V_m^0}{\partial T^2}\right)_{P,n_1,n_2} \quad (22)$$

A expansão isobárica molar padrão ($E_{p,m}^0$) pode ser avaliada por meio da Equação 23.

$$E_{p,m}^0 = \left(\frac{\partial V_m^0}{\partial T}\right)_p \quad (23)$$

E a expansividade isobárica a diluição infinita (α_p^0) é calculada pela Equação 24.

$$\alpha_p^0 = \left(\frac{1}{V_m^0}\right) \left(\frac{\partial V_m^0}{\partial T}\right)_p \quad (24)$$

As Equações 20 a 24 são úteis para a área da termodinâmica de soluções, uma vez que a interpretação dos seus dados pode ajudar a compreender o comportamento físico-químico das interações intermoleculares existentes entre soluto e solvente. Na verdade, segundo Jisha *et al.* (2017), são parâmetros/propriedades importantes para entender processos de solvatação, hidratação, elucidação de soluto-soluto e identificar quais os tipos de interações soluto-solvente ocorrem no meio.

2.3 Trabalhos sobre propriedades volumétricas e de transporte de carboidratos em sistemas aquosos

Kishore, Goldberg e Tewari (1993) determinaram densidades, capacidades caloríficas específicas, capacidades caloríficas molares aparentes e volumes molares aparentes para soluções aquosas de glicose em temperaturas de 298,15 K a 327,01 K. As faixas de composição investigadas foram de 0,2 a 1,54 mol·kg⁻¹. Os resultados obtidos foram comparados com os dados disponíveis na literatura, apresentando baixos desvios padrão residuais. Os autores concluíram também que essas propriedades termodinâmicas de glicose aquosa como uma função da molalidade, temperatura e pressão são essenciais para outros estudos relacionados com carboidratos aquosos, assim como foram fundamentais para contribuir com um banco de dados sobre o referido tema.

Zhuo *et al.* (2000) calcularam densidades de monossacarídeos (D-xylose, D-arabinose, D-glicose e D-galactose) com soluções de cloreto de sódio (NaCl) a 298,15 K e em diferentes concentrações dos carboidratos (0,2 a 1,2 mol·kg⁻¹). A partir dos valores experimentais de densidade foram calculados o volume molar aparente (V_m^{app}) e o volume de transferência do NaCl para as soluções aquosas. Os resultados demonstraram que o aumento das molalidades de NaCl e dos açúcares provocou um incremento do V_m^{app} nas soluções e, com isso, valores negativos para o volume de transferência do NaCl da água para a solução aquosa de sacarídeos também foram observados. Os autores concluíram que os efeitos de hidratação dos grupos hidrofílicos nas moléculas dos açúcares, ou seja, grupos -OH, -C=O e -O-, foram dominantes nas soluções aquosas de NaCl.

Origlia (2000) mediu densidades de soluções aquosas de D-glicose e D-galactose, em temperaturas de 278,15 K a 393,15 K e a pressão de 0,35 MPa para determinar o volume molar aparente dessas soluções, variando-se a composição de 0,05 a 0,5 mol·kg⁻¹. Foram obtidos valores positivos para V_m^{app} , que foram aumentando com o incremento da temperatura,

isso indicou que as interações soluto-solvente se tornaram mais fortes em relação à força das interações intermoleculares de ligação de hidrogênio entre moléculas de água, mediante o aumento da temperatura.

Jiang et al. (2003) verificaram que a decomposição, síntese, metabolismo e transporte transmembranar de monossacarídeos têm relações com a concentração de H^+ , Na^+ e outros íons metálicos no corpo-fluido, uma vez que as ações químicas dos sacarídeos em organismos estão em fluidos corporais e o meio de reação é principalmente uma solução aquosa de componentes múltiplos.

Bui e Nguyen (2004) determinaram a viscosidade de soluções de glicose e de soluções aquosas de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) para diferentes temperaturas (270 K a 348 K). Na verdade, eles propuseram equações para prever o comportamento da viscosidade dessas soluções e obtiveram resultados satisfatórios com os dois modelos propostos no trabalho.

Brown et al. (2005) determinaram o volume molar aparente (V_m^{app}) e a capacidade calorífica molar aparente para soluções aquosas de D(+)-celobiose, D(+)-maltose e sacarose em $T = (278,15 \text{ K a } 368,15 \text{ K})$ e pressão de 0,35 MPa, variando a concentração de 0,03 a 0,31 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para celobiose, 0,03 a 0,55 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para maltose e 0,01 a 4 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ para sacarose. Os resultados obtidos mostraram valores próximos de V_m^{app} para os três sistemas avaliados. Tal comportamento observado ocorreu devido ambos carboidratos possuírem massas molares similares e mesma estrutura. Além disso, as soluções de maltose apresentaram valores de V_m^{app} levemente menores do que as demais soluções por causa da diferença na sua estereoquímica, uma vez que sacarose e celobiose apresentam ligações β -glicosídicas, enquanto que a maltose possui uma ligação do tipo α -glicosídica, por isso, tem uma molécula mais plana, ocupando um menor volume na solução.

Savaroglu e Ozdemir (2008) mediram experimentalmente dados de densidade e velocidade de som para o sistema ternário água + frutose + glicerol em diferentes concentrações (0,5 a 4 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de frutose e 0,4 a 4,3 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de glicerol) e na faixa de temperatura de 298,15 K a 313,15 K, com intervalo de 5 K. Posteriormente, dados de volume molar aparente, compressibilidade isentrópica e compressibilidade isentrópica molar aparente foram calculados a partir das medições de ρ e u . Esses últimos resultados foram utilizados para calcular as seguintes quantidades molares parciais em função das derivadas da temperatura à pressão constante: K_m^0 , $\left(\frac{\partial K_m^0}{\partial T}\right)_P$, $\left(\frac{\partial^2 K_m^0}{\partial T^2}\right)_P$, V_m^0 , $\left(\frac{\partial V_m^0}{\partial T}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial^2 V_m^0}{\partial T^2}\right)_P$. Os volumes molares aparentes e as compressibilidades isentrópicas molares a diluição infinita apresentaram uma dependência linear com a temperatura. Os valores obtidos para V_m^0 foram positivos e baixos, indicando uma

conformação mais empacotada e aumentaram com o incremento da temperatura. Além disso, foram encontrados valores negativos de $\left(\frac{\partial^2 K_m^0}{\partial T^2}\right)_P$ e $\left(\frac{\partial^2 V_m^0}{\partial T^2}\right)_P$ para todos os sistemas estudados, exceto para água + 2,5 frutose + glicerol e água + 3,5 frutose + glicerol, porém, essas derivadas molares parciais permaneceram constantes com a elevação da temperatura. Então, os autores concluíram que o glicerol tem efeito invariável na capacidade de promoção da estrutura do solvente por causa dessa inalteração.

Banipal, Singh, Banipal (2010) estudaram o comportamento do volume molar de transferência em diferentes concentrações de mono-, di- e tri-ssacarídeos em soluções aquosas de acetato de sódio a $T = (288,15 \text{ K a } 318,15 \text{ K})$, com o intuito de compreender as interações dos açúcares com resíduos de compostos biologicamente importantes, como é o caso do íon Na^+ , presente em muitas atividades biológicas e químicas, uma vez que a presença desse sal provoca modificação nas propriedades (densidade, viscosidade, taxa de cristalização, etc.) de sistemas contendo carboidratos aquosos. Os autores obtiveram valores positivos de volume molar de transferência para a maioria dos sacarídeos, tais valores aumentaram com o incremento da concentração de acetato de sódio nas soluções e com a elevação da temperatura. Entretanto, valores negativos dessa propriedade foram observados para L-sorbose, D-frutose e D-xilose em baixas concentrações de co-soluto (acetato de sódio).

Shekaari e Kazempour (2012) determinaram várias propriedades termodinâmicas e termofísicas, tais como densidade, condutividade molar e índice de refração para as soluções aquosas de D-glicose com o líquido iônico brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio ([HMIm]Br) a 298,15 K. As concentrações de glicose variaram de 0,01 a 0,1 mol·kg⁻¹, enquanto que para o líquido iônico, a molalidade variou de 0,1 a 0,4 mol·kg⁻¹. As propriedades volumétricas calculadas foram o volume molar aparente (V_m^{app}), o volume molar parcial padrão (V_m^0) e o volume de transferência ($\Delta_{tr}V_m^0$) para interpretar as interações soluto-solvente. Observou-se um aumento nos valores de V_m^0 e $\Delta_{tr}V_m^0$ com o incremento da concentração de [HMIm]Br. Esta observação indicou que existem interações entre o líquido iônico e os grupos hidrofílicos –OH e –O– da D-glicose. Os valores das refrações molares (RD), obtidos a partir das medidas do índice de refração, mostraram um aumento com o incremento das concentrações do açúcar e do líquido iônico. Também foi feita uma comparação entre os resultados obtidos com os dados disponíveis na literatura, foi possível concluir que o tamanho do cátion do líquido iônico influenciou nos valores de volume molar aparente a diluição infinita e nas interações soluto-solvente. Além disso, os dados de $\Delta_{tr}V_m^0$ do monossacarídeo para a solução salina foram positivos e aumentaram com o incremento da composição de [HMIm]Br. Esses valores

positivos sugerem que as interações hidrofílicas – interações entre a hidroxila e o oxigênio das moléculas de D-glicose e os íons do líquido iônico – foram predominantes e se tornaram maiores com a variação da concentração do líquido iônico, portanto, ocorreu predominância de fortes interações hidrofílicas-iônicas.

Oroian *et al.* (2015) fizeram medições de densidade, viscosidade, tensão superficial e velocidade do som de diferentes concentrações (0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09 e 0,1 mol·L⁻¹) de soluções de mono- (frutose, glicose, e galactose) e di-ssacarídeos (sacarose, maltose e lactose), em seis diferentes tipos de temperaturas (298,15, 308,15, 318,15, 328,15, 338,15 e 348,15 K), utilizando quatro modelos para correlacionar a tensão superficial com as demais propriedades medidas, com o intuito de obter a melhor correlação e entender o comportamento intermolecular dessas soluções de açúcares. Os resultados demonstraram que a melhor correlação foi para a velocidade do som, densidade e tensão superficial, apresentando uma leve curva e coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,997.

Nithiyanantham e Palaniappan (2016) realizaram medidas experimentais de velocidade do som, densidade e viscosidade para três misturas ternárias de soluções aquosas de glicose, frutose e galactose com amilase a 298,15 K, em concentrações de 0 a 0,1 mol·kg⁻¹ de carboidrato. Os autores utilizaram os dados experimentais para calcular parâmetros acústicos, tais como compressibilidade (β), comprimento livre (L_f), volume livre (V_f), pressão interna (π_i), impedância acústica (Z), associação relativa (R_a), velocidade do som molar (R), compressibilidade molar (W) e energia de Gibb's de ativação (ΔG^E). Os dados experimentais, os parâmetros derivados e, em excesso, foram utilizados para estudar a natureza da interação molecular e outros comportamentos presentes nos componentes da mistura. A partir dos parâmetros termodinâmicos derivados, os autores concluíram que a glicose teve pouca interação com a enzima amilase, diferentemente da frutose e galactose. Além disso, a existência do grupo cetona foi acentuado nos estudos de velocidade do som e as interações específicas foram evidentes em todas as misturas ternárias avaliadas.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os carboidratos utilizados foram D-(+)-glicose, D-(+)-galactose e D-lactose monohidratada, sendo usados sem qualquer tratamento ou purificação prévia, fornecidos pela Sigma-Aldrich. Além disso, água deionizada (água mili-Q) foi utilizada nas preparações das soluções e como fluido de calibração para os aparelhos de medição.

A Tabela 5 apresenta as especificações dos reagentes utilizados nos experimentos.

Tabela 5 – Especificações dos reagentes.

Reagente	Número CAS	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Fonte	^a Fração mássica (Pureza)	Fórmula química
D-(+)-Glicose	50-99-7	180,16	Sigma-Aldrich	≥ 0,99	C ₆ H ₁₂ O ₆
D-(+)-Galactose	59-23-4	180,16	Sigma-Aldrich	≥ 0,98	C ₆ H ₁₂ O ₆
D-Lactose monohidratada	64044-51-5	360,31	Sigma-Aldrich	≥ 0,98	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁

^a Declarado pelo fornecedor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Materiais e métodos

No presente trabalho, foram estudadas misturas de glicose, galactose e lactose em água. As soluções foram preparadas a partir do método gravimétrico, usando uma balança analítica modelo AUY 220, fabricada pela Shimadzu, com acurácia de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g, em temperatura ambiente (± 25 °C) e a pressão de 1 atm. Todas as soluções foram preparadas em função do limite de solubilidade de cada carboidrato em água.

De acordo com Bobbio e Bobbio (2001), a solubilidade máxima de cada açúcar em água é 40 g de glicose/100 g de solução, 50 g de galactose/100 g de água e 22,35 g de lactose/100 g de água. Diante disso, as faixas das frações mássicas (w_1) das soluções de carboidratos preparadas foram: $w_1 = (0,04 \text{ a } 0,40)$ para glicose; $w_1 = (0,03 \text{ a } 0,30)$ para

galactose e $w_1 = (0,02 \text{ a } 0,18)$ para lactose. Ressalta-se que as soluções de galactose foram feitas em concentrações máximas de 30 g de galactose/100 g de água, pois quando a solubilidade máxima era utilizada (50 g/100 g de H_2O), a galactose demandava mais de um dia para se solubilizar.

Depois da pesagem, as soluções foram misturadas em um agitador magnético (modelo Fisatom 752 A, 4 L, 1800 rpm), por 15 minutos até 14 horas, em virtude da faixa de solubilidade de cada carboidrato em água, para garantir a total homogeneização das mesmas e evitar perda de massa, pois uma forte agitação deixava resquícios de material.

O processo de medição das propriedades consistiu em injetar alíquotas de $\pm 10 \text{ cm}^3$ de cada solução preparada em dois densímetros – um densímetro oscilante de tubo U modelo Anton Paar DSA 5000 M e um viscodensímetro digital de tubo U modelo Anton Paar SVM 3000 –, por meio de seringas plásticas para determinar a densidade, a velocidade do som e a viscosidade dinâmica das soluções aquosas dos carboidratos. Além disso, os equipamentos forneceram os resultados em duplicata e todas as medições foram realizadas simultaneamente nos aparelhos para diminuir erros experimentais.

Para a determinação das propriedades, primeiramente, foram feitas medidas para ρ, u e η de água pura e, posteriormente, para as soluções de carboidratos em diferentes temperaturas $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$, com intervalo de 10 K, através da técnica de densitometria de oscilação mecânica.

Todas as soluções foram preparadas no dia da realização dos experimentos, com exceções de algumas soluções de galactose e lactose, que em concentrações altas, isto é, próximas dos seus respectivos limites de solubilidade em água, demandavam mais de 10 horas para se solubilizarem, o que acarretava em deixar as medições das propriedades para o dia seguinte.

Antes de todos os experimentos, o DSA era calibrado com água deionizada (água ultrapura mili-Q), para padronização e minimização de possíveis erros de medição. Este equipamento apresenta incertezas experimentais de $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a densidade, $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para a velocidade do som e $\pm 0,01 \text{ K}$ para a temperatura. Além disso, as densidades e velocidades do som do ar e da água foram medidas sistematicamente antes do início das medições de cada solução, posteriormente, eram comparadas com os valores de referência a 293,15 K para fins de calibração.

As viscosidades dinâmicas de todas as misturas foram medidas no SVM. A precisão do viscodensímetro está em torno de $\pm 5 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a densidade, $\pm 0,35\%$ para a

viscosidade e $\pm 0,01$ K para a temperatura. De modo similar ao DSA, o equipamento também era calibrado com água mili-Q para minimizar erros de medição.

Após as medições experimentais de ρ e u , foram calculadas as propriedades macroscópicas derivadas para determinar os valores de $K_{s,m}^{app}$, $K_{s,m}^0$, V_m^{app} , V_m^0 e $\Delta_{tr}V_m^0$. Os valores de volume molar padrão foram utilizados também para calcular as quantidades molares parciais, em função das derivadas da temperatura, à pressão constante.

Um resumo, apresentado na Tabela 6, exhibe os sistemas analisados, as propriedades experimentais medidas, as propriedades termodinâmicas derivadas e as temperaturas avaliadas para os sistemas de carboidratos aquosos estudados.

Tabela 6 – Sistemas, propriedades e faixas de temperatura estudadas.

Sistemas	Propriedades medidas	Propriedades derivadas calculadas	Faixas de temperatura
D-glicose + água	ρ, η e u	$\alpha_p, K_m^{app}, K_m^0,$	293,15 K a 343,15 K (intervalo de 10 K)
D-galactose + água		$V_m^{app}, V_m^0, \Delta_{tr}V_m^0,$	
D-lactose + água		$\alpha_p^0, \left(\frac{\partial V_m^0}{\partial T}\right)_p,$	

Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 7 a 9 reportam os valores de densidade, velocidade do som e viscosidade dinâmica para os sistemas avaliados. Assim como as Figuras 5 a 7, a seguir, ilustram melhor o comportamento de ρ , u e η com a variação da composição e da temperatura.

Tabela 7 – Dados de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) para glicose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e 1 atm.

w_1	x_1	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$							
0	0	0,9983	0,9956	0,9921	0,9879	0,9828	0,9772
0,0401	0,0042	1,0138	1,0106	1,0073	1,0018	0,9950	0,9858
0,0800	0,0086	1,0297	1,0268	1,0228	1,0174	1,0094	0,9984
0,1198	0,0134	1,0459	1,0428	1,0378	1,0333	1,0239	1,0137
0,1600	0,0187	1,0627	1,0589	1,0554	1,0494	1,0422	1,0307
0,2000	0,0244	1,0800	1,0765	1,0721	1,0628	1,0570	1,0492
0,2400	0,0306	1,0972	1,0932	1,0876	1,0788	1,0704	1,0613
0,2795	0,0373	1,1160	1,1119	1,1070	1,1008	1,0898	1,0832
0,3196	0,0449	1,1355	1,1313	1,1269	1,1218	1,1160	1,1096
0,3600	0,0533	1,1532	1,1492	1,1444	1,1388	1,1297	1,1258
0,4000	0,0625	1,1734	1,1689	1,1638	1,1588	1,1527	1,1455
$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$							
0	0	1482,70	1509,24	1528,88	1543,02	1552,54	1556,53
0,0401	0,0042	1497,93	1523,21	1542,17	1555,45	1562,88	1567,17
0,0800	0,0086	1513,50	1537,56	1555,43	1568,33	1575,21	1580,33
0,1198	0,0134	1530,43	1553,13	1570,07	1580,85	1588,65	1593,21
0,1600	0,0187	1548,89	1570,10	1585,14	1595,85	1601,51	1603,68
0,2000	0,0244	1568,68	1588,26	1601,98	1610,63	1615,33	1615,36
0,2400	0,0306	1589,12	1606,99	1619,36	1627,04	1630,46	1629,64
0,2795	0,0373	1612,34	1628,15	1638,78	1644,96	1646,98	1645,10
0,3196	0,0449	1637,51	1651,75	1660,82	1665,39	1666,60	1663,07
0,3600	0,0533	1661,16	1673,49	1681,04	1684,25	1686,43	1681,41
0,4000	0,0625	1689,00	1699,16	1704,84	1706,57	1704,57	1699,41
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0	0	1,0289	0,8531	0,7412	0,6027	0,5673	0,5110
0,0401	0,0042	1,1471	0,9275	0,7674	0,6643	0,5677	0,5148
0,0800	0,0086	1,3124	1,0573	0,8799	0,7677	0,6396	0,5557
0,1198	0,0134	1,6024	1,1869	1,0049	0,8679	0,7569	0,6588
0,1600	0,0187	1,7181	1,3595	1,1131	0,9342	0,8054	0,6913
0,2000	0,0244	1,9293	1,4962	1,2044	1,0018	0,8332	0,7514
0,2400	0,0306	2,3170	1,7792	1,4144	1,1584	0,9671	0,8276
0,2795	0,0374	2,7897	2,1099	1,6489	1,3404	1,1272	0,9570
0,3196	0,0449	3,4519	2,5875	2,0000	1,6129	1,3395	1,1246
0,3600	0,0533	4,1478	3,0824	2,3637	1,9093	1,3903	1,3263
0,4000	0,0625	5,5707	3,9959	2,9748	2,3275	1,8901	1,5382

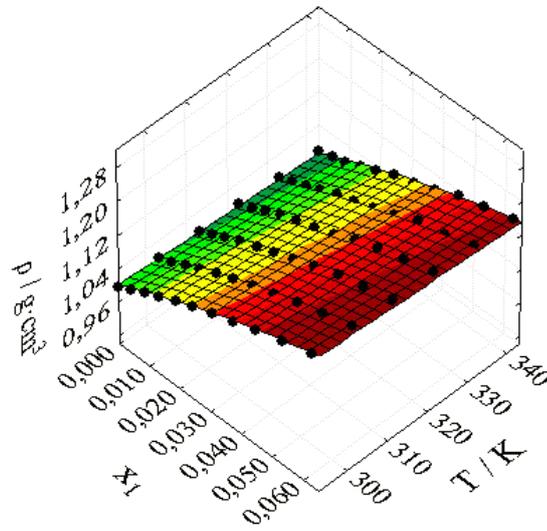
Tabela 8 – Dados de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) para galactose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e 1 atm.

w_1	x_1	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$							
0	0	0,9983	0,9956	0,9921	0,9879	0,9828	0,9772
0,0300	0,0031	1,0103	1,0076	1,0039	0,9992	0,9929	0,9840
0,0599	0,0063	1,0222	1,0193	1,0153	1,0084	1,0004	0,9913
0,0899	0,0098	1,0345	1,0315	1,0273	1,0211	1,0129	1,0083
0,1200	0,0135	1,0473	1,0435	1,0398	1,0348	1,0264	1,0165
0,1500	0,0173	1,0597	1,0560	1,0525	1,0476	1,0419	1,0318
0,1798	0,0215	1,0736	1,0699	1,0656	1,0607	1,0538	1,0456
0,2100	0,0259	1,0847	1,0810	1,0765	1,0713	1,0654	1,0549
0,2400	0,0306	1,1014	1,0975	1,0928	1,0877	1,0815	1,0702
0,2630	0,0344	1,1149	1,1108	1,1056	1,0986	1,0949	1,0865
0,3031	0,0417	1,1318	1,1275	1,1227	1,1172	1,1080	1,0985
$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$							
0	0	1482,70	1509,24	1528,88	1543,02	1552,54	1556,53
0,0300	0,0031	1494,96	1520,66	1538,88	1551,81	1559,59	1563,27
0,0599	0,0063	1506,12	1530,90	1551,19	1562,45	1569,72	1573,77
0,0899	0,0098	1519,03	1542,95	1560,24	1571,77	1578,50	1582,41
0,1200	0,0135	1532,40	1555,19	1574,31	1583,14	1589,17	1592,65
0,1500	0,0173	1546,81	1568,28	1583,67	1594,42	1599,53	1600,64
0,1798	0,0215	1562,16	1582,39	1596,62	1605,81	1609,27	1610,14
0,2100	0,0259	1575,32	1594,53	1607,88	1615,91	1619,31	1620,29
0,2400	0,0306	1595,62	1613,22	1625,10	1631,94	1634,52	1632,80
0,2630	0,0344	1613,07	1629,29	1639,92	1645,82	1647,29	1645,27
0,3031	0,0417	1635,05	1649,53	1658,64	1663,15	1663,20	1666,52
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0	0	1,0289	0,8531	0,7412	0,6027	0,5673	0,5110
0,0300	0,0031	1,1488	0,9267	0,7655	0,6488	0,5791	0,5204
0,0599	0,0063	1,2196	0,9896	0,8100	0,7018	0,6688	0,5315
0,0899	0,0098	1,3102	1,0441	0,8580	0,7456	0,6260	0,5428
0,1200	0,0135	1,4885	1,1881	0,9873	0,8239	0,7118	0,5997
0,1500	0,0173	1,6404	1,3059	1,0710	0,9238	0,7588	0,6642
0,1798	0,0215	1,8224	1,4252	1,1549	0,9576	0,8092	0,7124
0,2100	0,0259	1,9700	1,5298	1,2267	1,0348	0,8892	0,7679
0,2400	0,0306	2,3209	1,7916	1,4313	1,1788	1,0064	0,8506
0,2630	0,0344	2,5928	2,0189	1,5941	1,3155	1,0859	0,9221
0,3031	0,0417	3,1304	2,3542	1,8417	1,4880	1,2132	1,0564

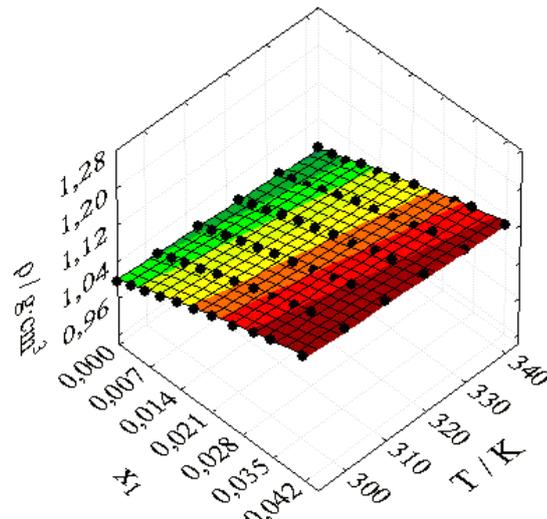
Tabela 9 – Dados de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) para lactose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e 1 atm.

w_1	x_1	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$							
0	0	0,9983	0,9956	0,9921	0,9879	0,9828	0,9772
0,0201	0,0010	1,0058	1,0032	0,9996	0,9946	0,9904	0,9837
0,0385	0,0020	1,0128	1,0094	1,0063	0,9994	0,9941	0,9876
0,0566	0,0030	1,0198	1,0170	1,0126	1,0075	1,0025	0,9993
0,0800	0,0043	1,0290	1,0260	1,0189	1,0159	1,0068	1,0026
0,1000	0,0055	1,0360	1,0339	1,0274	1,0220	1,0158	1,0094
0,1200	0,0068	1,0448	1,0412	1,0367	1,0291	1,0219	1,0133
0,1400	0,0081	1,0532	1,0500	1,0461	1,0385	1,0318	1,0242
0,1600	0,0094	1,0608	1,0575	1,0534	1,0478	1,0420	1,0336
0,1826	0,0110	1,0712	1,0667	1,0617	1,0538	1,0497	1,0419
$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$							
0	0	1482,70	1509,24	1528,88	1543,02	1552,54	1556,53
0,0201	0,0010	1489,02	1515,00	1534,32	1548,16	1556,08	1560,23
0,0385	0,0020	1495,09	1520,58	1539,30	1552,43	1560,60	1564,49
0,0566	0,0030	1501,12	1526,10	1544,35	1557,36	1566,51	1569,42
0,0800	0,0043	1509,38	1533,65	1551,79	1563,66	1572,09	1576,57
0,1000	0,0055	1516,35	1540,16	1558,27	1570,65	1577,30	1580,40
0,1200	0,0068	1524,73	1547,41	1564,37	1576,17	1583,42	1584,72
0,1400	0,0081	1532,08	1554,51	1570,65	1581,80	1588,56	1592,51
0,1600	0,0094	1539,63	1561,44	1577,16	1587,49	1592,91	1594,84
0,1826	0,0110	1550,44	1571,72	1586,58	1599,29	1600,96	1601,34
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
0	0	1,0289	0,8531	0,7412	0,6027	0,5673	0,5110
0,0201	0,0010	1,1356	0,9204	0,7636	0,6509	0,5766	0,5243
0,0385	0,0020	1,1855	0,9548	0,7975	0,6736	0,5807	0,5285
0,0566	0,0030	1,2494	1,0084	0,8277	0,7167	0,6040	0,5331
0,0800	0,0043	1,3339	1,0630	0,8779	0,7524	0,6348	0,5526
0,1000	0,0055	1,4186	1,1273	0,9329	0,7817	0,6815	0,5806
0,1200	0,0068	1,5166	1,2234	1,0129	0,8250	0,7178	0,6181
0,1400	0,0081	1,6384	1,2867	1,0477	0,8920	0,7511	0,6567
0,1600	0,0094	1,7472	1,3798	1,1246	0,9364	0,7965	0,6890
0,1826	0,0110	1,8747	1,4647	1,1793	1,0390	0,8588	0,7542

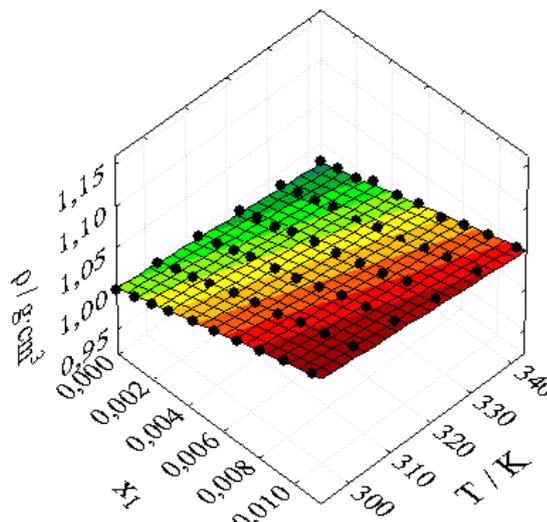
Figura 5 – Efeito da fração molar e da temperatura sobre a densidade (ρ) dos sistemas (a) glicose (1) + água (2); (b) galactose (1) + água (2); (c) lactose (1) + água (2) em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e a pressão atmosférica.



(a)

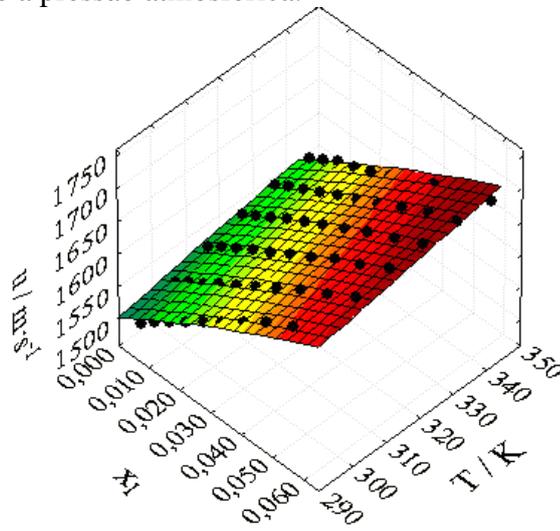


(b)

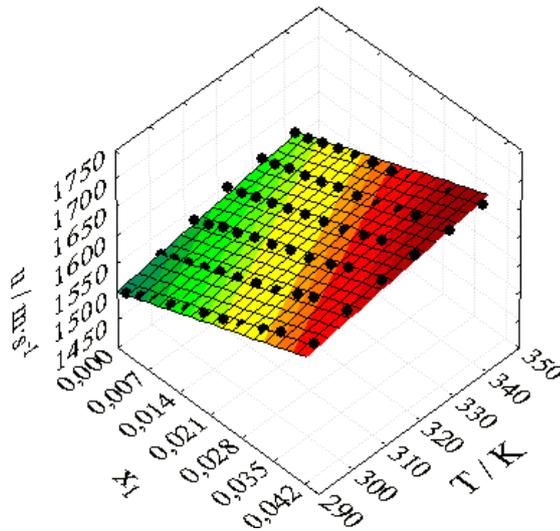


(c)

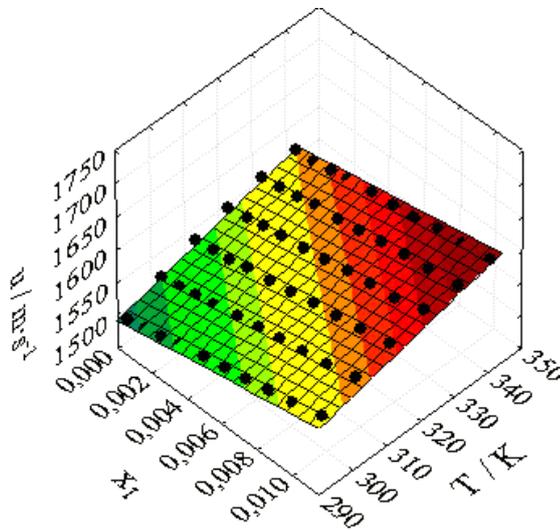
Figura 6 – Efeito da fração molar e da temperatura sobre a velocidade do som (u) dos sistemas (a) glicose (1) + água (2); (b) galactose (1) + água (2); (c) lactose (1) + água (2) em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e a pressão atmosférica.



(a)

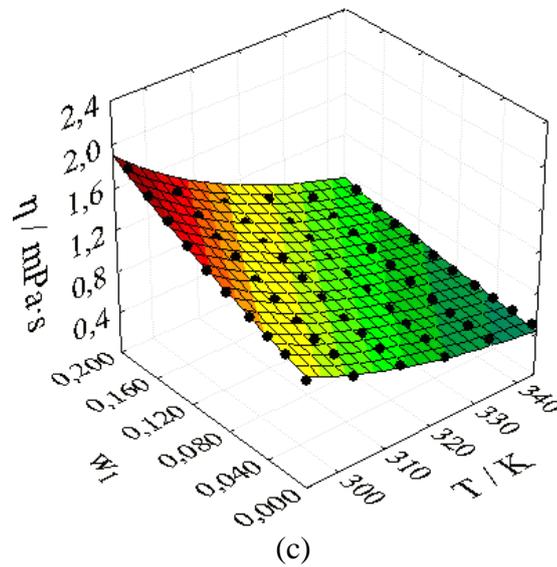
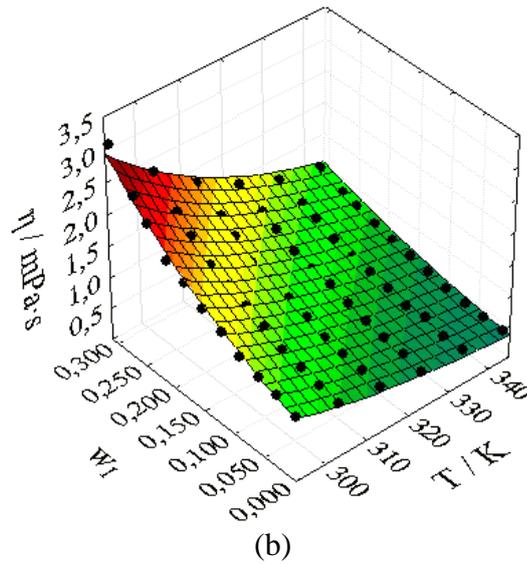
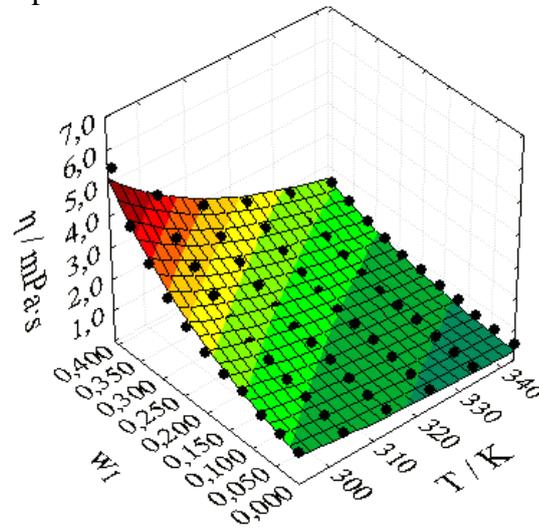


(b)



(c)

Figura 7 – Efeito da fração mássica e da temperatura sobre a viscosidade (η) dos sistemas (a) glicose (1) + água (2); (b) galactose (1) + água (2); (c) lactose (1) + água (2) em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e a pressão atmosférica.



A partir das figuras e tabelas apresentadas, percebe-se que os valores experimentais de densidade apresentaram um decréscimo com a temperatura e um aumento não-linear com a variação da composição dos carboidratos em solução aquosa. E, quando os sistemas são comparados na mesma temperatura e em concentrações próximas, observa-se que esses valores decrescem na sequência: lactose > galactose > glicose.

Apesar de glicose e galactose apresentarem o mesmo valor de massa molar, o mesmo número de carbono, de hidrogênio e de hidroxilas, as densidades de ambos carboidratos apresentaram valores diferentes em certas frações molares, sobretudo, quando a temperatura aumentou de 323,15 K para 343,15 K. Provavelmente, esse resultado se deve à disposição da hidroxila nas moléculas.

A conformação equatorial do radical OH^- na galactose provoca um leve aumento de sua densidade em comparação com a molécula de glicose (A **Figura B.1** do Apêndice B pode confirmar essa observação). Esse incremento dos valores de densidade da galactose também pode estar relacionado com uma possível mudança no equilíbrio conformacional da hidroxila (mutarrotação) na glicose, pois em solução aquosa prevalecem as formas α -D-glicopirranose, β -glicopirranose, β -D-frutopirranose (ver **Figura 2**), que são formas menos planas, ocupando maiores volumes na solução e, conseqüentemente, apresentando baixos valores de densidade para a glicose. Já para o sistema lactose + água, a densidade apresentou os maiores valores em virtude de apresentar uma maior cadeia carbônica e pela presença de muitos radicais OH^- , que acabam ocupando mais sítios na molécula, apesar de apresentar a menor solubilidade em água de todos carboidratos estudados.

A velocidade do som apresentou um aumento não-linear com a temperatura, apresentando um leve decréscimo após $T = 333,15$ K. Essa propriedade também exibiu um crescimento polinomial à medida que a composição aumenta. Observa-se que a diferença entre os valores obtidos, a uma determinada temperatura, para cada mistura é considerável, podendo-se concluir que a composição de carboidrato e a presença do grupo OH^- têm impacto sobre a velocidade do som dos açúcares. Além disso, a sequência verificada para os valores experimentais também segue a mesma tendência observada para a densidade, ou seja, lactose > galactose > glicose. Obviamente, tal resultado era esperado uma vez que a velocidade do som depende diretamente da densidade, como verificado nos trabalhos de Freitas *et al.* (2013) e Nogueira *et al.* (2015).

Conforme a composição aumenta, o número de moléculas presentes no meio aumenta, tornando-o mais denso. Este aumento no número de partículas faz aumentar a resistência de fricção entre as camadas do meio, provocando o aumento do coeficiente de

viscosidade e da própria viscosidade também, como verificado na Figura 7 anterior. Para os sistemas avaliados, os valores de η seguem uma ordem um pouco diferente da verificada para a densidade e velocidade do som, a tendência aqui observada foi: lactose > glicose > galactose, com exceção de alguns valores para a fração mássica de 0,03 de galactose, que demonstraram ser ligeiramente maiores do que para a fração mássica de 0,04 de glicose a 293,15 K, 333,15 K e 343,15 K, bem como alguns valores para a fração mássica de 0,02 de lactose, que se apresentaram acima da fração mássica de 0,03 de galactose a 323,15 K e 343,15 K e, um pouco superior a fração mássica de 0,04 de glicose a 343,15 K. É verificado também um decaimento exponencial à medida que a temperatura aumenta e um incremento exponencial da viscosidade com o aumento da fração mássica dos carboidratos (comportamento típico de líquidos).

Além disso, provavelmente, é por causa dos baixos valores de viscosidade encontrados para a galactose, em meio aquoso, que a mesma vem sendo utilizada em tratamentos da doença de Alzheimer, como verificado no trabalho de Waisbren et al. (2012), pois baixos valores de viscosidade retratam baixa resistência ao fluxo, conseqüentemente, ela pode ser melhor transportada ao cérebro e ser utilizada como substrato para cerebrosídeos e gangliosídeos, podendo servir, assim, como uma fonte alternativa de energia para áreas do tecido cerebral acometidas por essa doença.

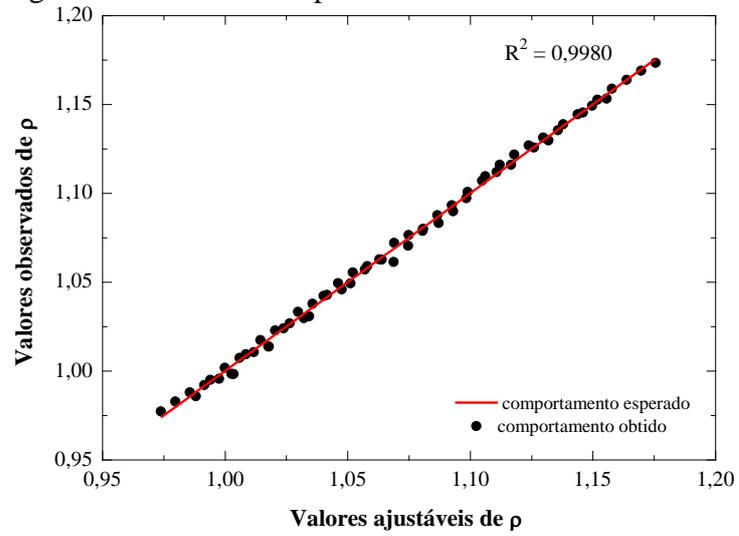
A Tabela 10 exhibe os valores dos parâmetros ajustáveis, de R^2 , da raiz do desvio-padrão médio (RMSD) e do desvio-padrão (σ) para a densidade dos carboidratos aquosos, obtidos conforme explicado na seção 2.2. Para realizar as regressões, utilizou-se o software *STATISTICA* e o método de mínimos quadrados.

Tabela 10 – Constantes de regressão, coeficiente de regressão, raiz do desvio-padrão médio e desvio-padrão para a densidade.

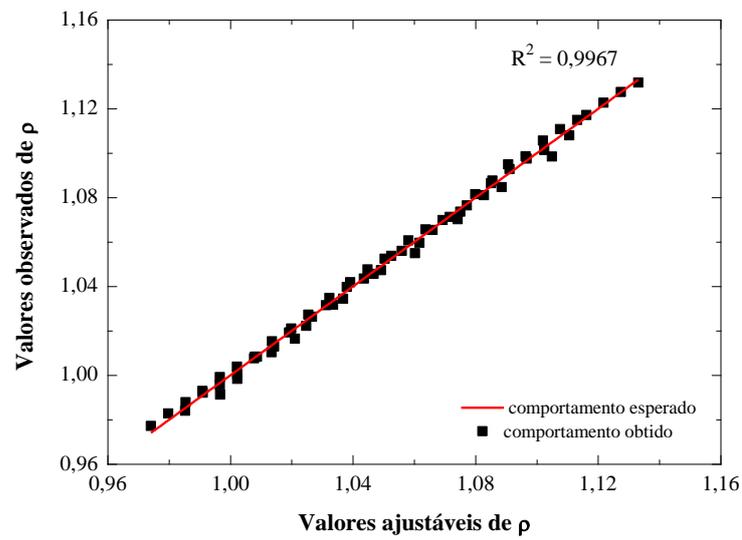
Sistema	A	B	C	D	R^2	RMSD	σ
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$							
glicose + água	1,18	3,44	-10,92	$-5,93\cdot 10^{-4}$	0,9980	0,0024	$2,57\cdot 10^{-3}$
galactose + água	1,17	3,64	-12,13	$-5,63\cdot 10^{-4}$	0,9967	0,0023	$2,47\cdot 10^{-3}$
lactose + água	1,16	6,48	-21,87	$-5,26\cdot 10^{-4}$	0,9940	0,0018	$1,90\cdot 10^{-3}$

Através da Tabela 10, percebe-se que os valores obtidos nos ajustes de ρ concordam satisfatoriamente com os dados experimentais, uma vez que todos R^2 foram superiores a 0,99, assim como foram obtidos valores bem baixos para σ e RMSD, resultando em baixas dispersões entre os valores ajustáveis e experimentais. A Figura 8, a seguir, exhibe melhor essa análise em relação aos valores experimentais e ajustáveis para a densidade dos carboidratos aquosos.

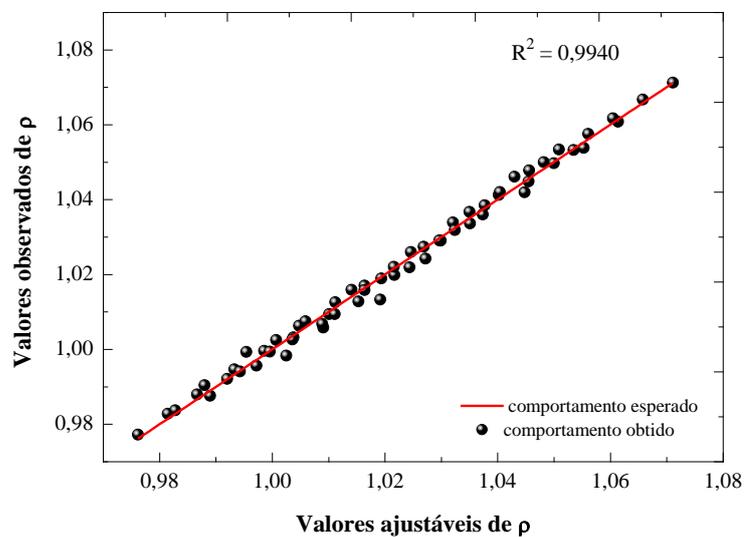
Figura 8 – Valores observados e ajustáveis de densidade: (a) glicose + água; (b) galactose + água; (c) lactose + água em diferentes temperaturas.



(a)



(b)



(c)

Por meio da Figura 8, observa-se que não houve diferenças relevantes entre os valores experimentais e os ajustáveis, já que ambos foram praticamente os mesmos valores. Esse fato é evidenciado pelos coeficientes de regressão maiores do que 0,99.

A Tabela 11 apresenta as constantes de regressão, os valores de R^2 , de σ e de RMSD para a velocidade do som das soluções aquosas dos açúcares, calculados a partir da seção 2.2.

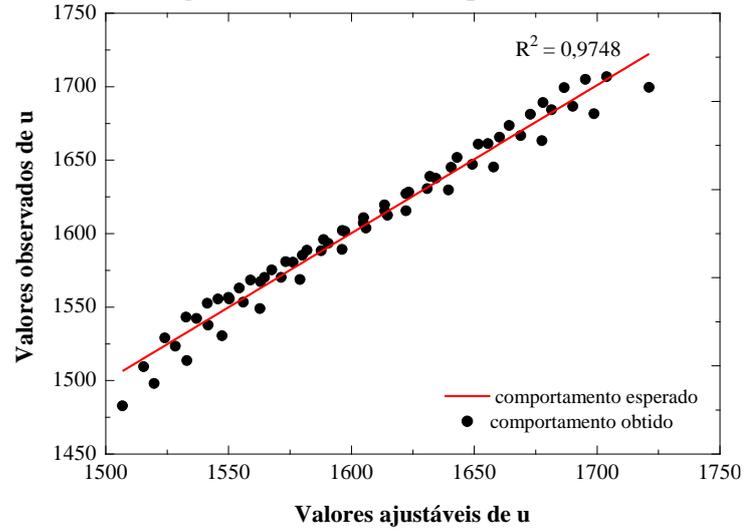
Tabela 11 – Constantes de regressão, coeficiente de regressão, raiz do desvio-padrão médio e desvio-padrão para a velocidade do som.

Sistema	A	B	C	D	R^2	RMSD	σ
$u / m \cdot s^{-1}$							
glicose + água	1241,10	3051,86	-4782,26	0,90	0,9748	0,2263	9,36
galactose + água	1199,61	3032,13	591,59	1,04	0,9663	0,2026	8,32
lactose + água	1125,04	5202,38	-12984,06	1,27	0,9416	0,1769	7,22

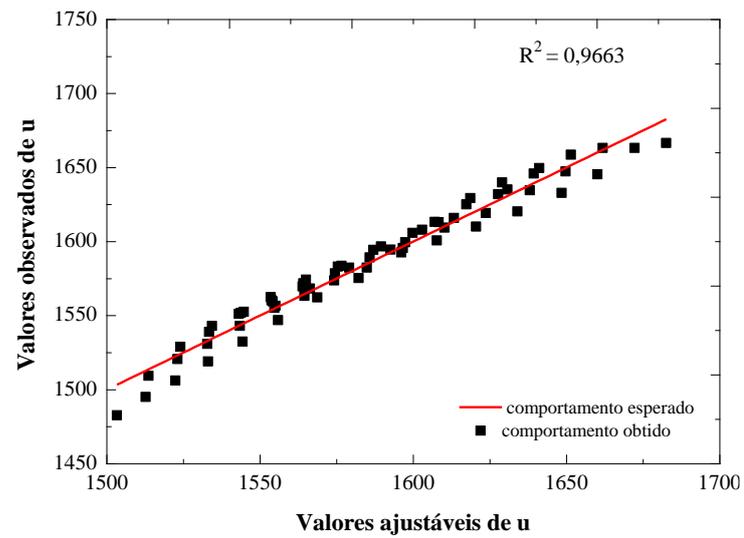
Nota-se pela Tabela 11, que os desvios-padrão para u foram consideráveis, porém menores do que 10, indicando uma dispersão um pouco maior entre os valores experimentais e ajustáveis, assim como foram obtidos valores de RMSD maiores do que para a densidade, isso se deve – provavelmente – ao tipo de função utilizada para ajustar os dados experimentais de velocidade do som.

A Figura 9, a seguir, representa melhor o comportamento verificado para os valores ajustáveis da velocidade do som em relação aos valores experimentais dessa propriedade.

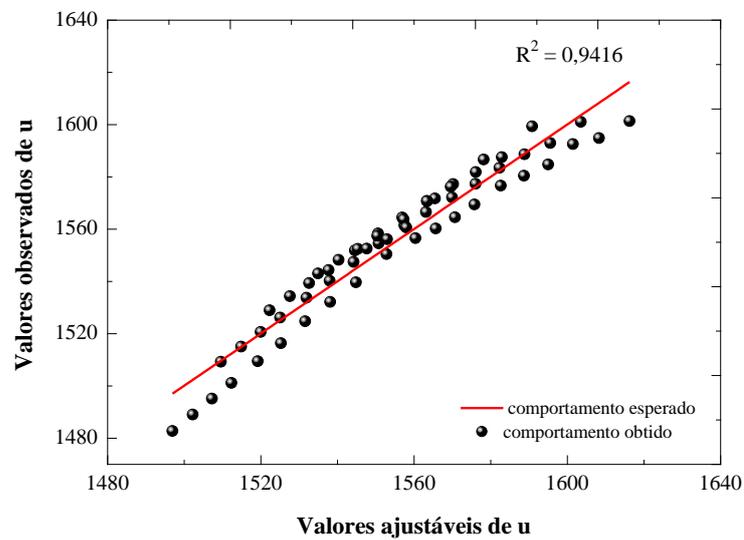
Figura 9 – Valores observados e ajustáveis de velocidade do som: (a) glicose + água; (b) galactose + água; (c) lactose + água em diferentes temperaturas.



(a)



(b)



(c)

Pela Figura 9, ilustrada anteriormente, é visível que ocorre uma dispersão um pouco mais acentuada entre os valores experimentais e os ajustáveis, sobretudo, nos pontos extremos dessa propriedade (baixas e altas velocidades), decorrente do processo de empacotamento das moléculas dos carboidratos na solução aquosa e de possíveis bolhas que podem ter sido formadas no sistema, durante a medição, enquanto a temperatura aumentava.

Neste caso, a Equação 1 utilizada não é totalmente adequada para ajustar os valores experimentais de u , por causa disso, os valores de R^2 foram bem inferiores a 0,99 para todos os sistemas avaliados. Provavelmente, o uso de uma outra equação pode vir a ajustar melhor os valores experimentais dessa propriedade.

A Tabela 12 apresenta os valores de R^2 , RMSD, σ e as constantes de regressão para a viscosidade dinâmica de glicose, galactose e lactose em água, conforme descrito na seção 2.2.

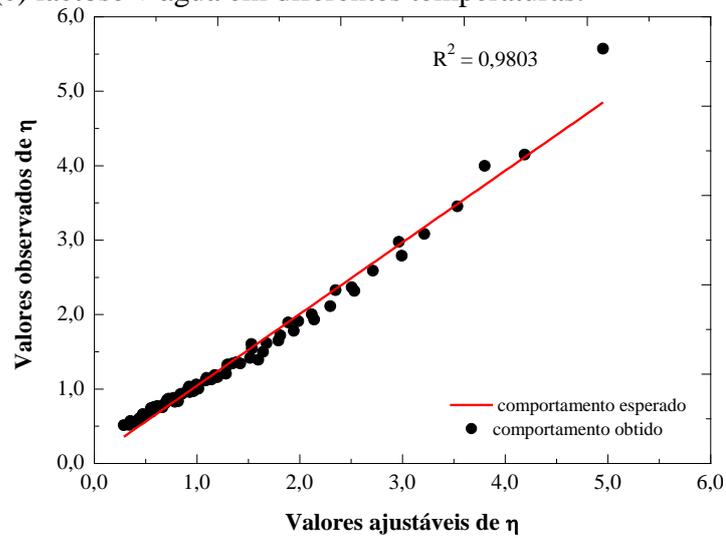
Tabela 12 – Constantes de regressão, coeficiente de regressão, raiz do desvio-padrão médio e desvio-padrão para a viscosidade dinâmica.

Sistema	A	B	C	R²	RMSD	σ
η / mPa·s						
glicose + água	-8,11	2354,45	4,19	0,9803	0,1173	0,15
galactose + água	-6,83	2005,53	3,45	0,9860	0,0611	0,07
lactose + água	-6,09	1802,60	2,91	0,9938	0,0268	0,03

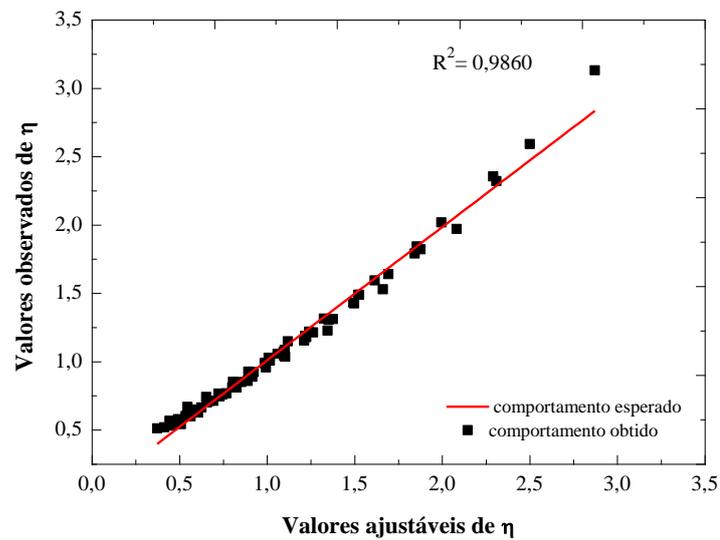
A Tabela 12 demonstra baixos valores de RMSD e de σ , porém, apenas o sistema contendo a lactose apresentou R^2 superior a 0,99, indicando que a Equação 2 obteve uma boa correlação somente para os valores experimentais de viscosidade deste sistema.

A seguir, a Figura 10 retrata o comportamento dos valores experimentais e ajustáveis para a viscosidade dinâmica dos carboidratos em meio aquoso.

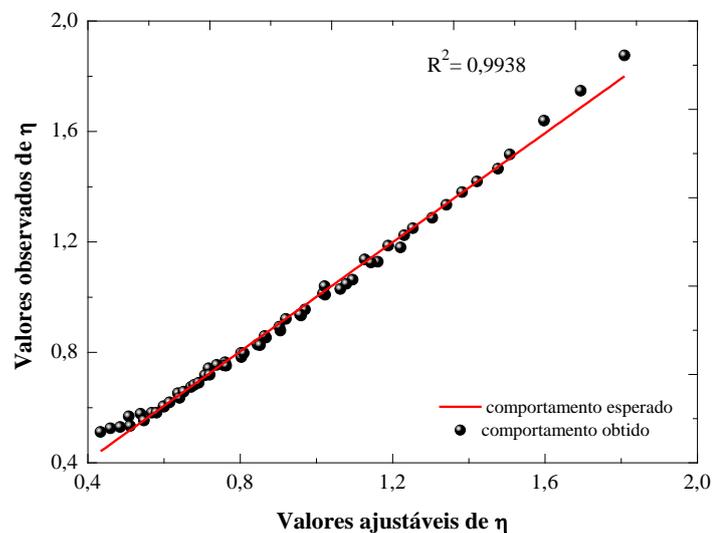
Figura 10 – Valores observados e ajustáveis da viscosidade dinâmica: (a) glicose + água; (b) galactose + água; (c) lactose + água em diferentes temperaturas.



(a)



(b)



(c)

A partir da Figura 10, nota-se que todos os sistemas apresentam alguns outliers, indicando que a Equação 2 não foi tão representativa em ajustar os valores de η para os açúcares, principalmente em altos valores de viscosidade. Entretanto, a Equação 2 ajustou muito bem os valores experimentais para o sistema contendo lactose, mesmo com alguns pontos mais dispersos, tendo em vista que foi obtido um comportamento bem próximo entre os dados experimentais e ajustáveis para esse sistema. Este fato foi comprovado com R^2 igual a 0,9938.

Após a obtenção dos valores ajustáveis, foi realizada a comparação com os valores experimentais em termos de erros relativos, conforme descrito na seção 2.2. A Tabela 13 apresenta os valores de E e de AE obtidos para as soluções aquosas dos carboidratos.

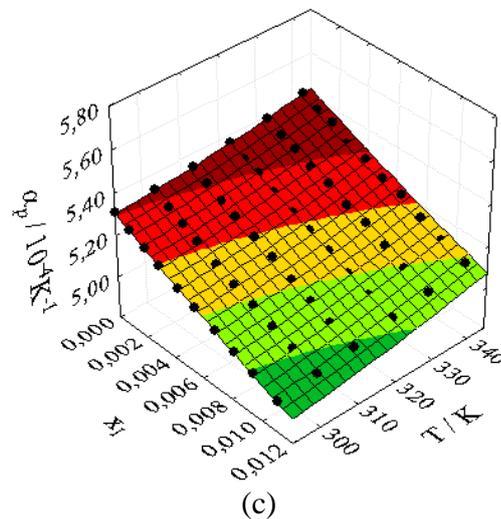
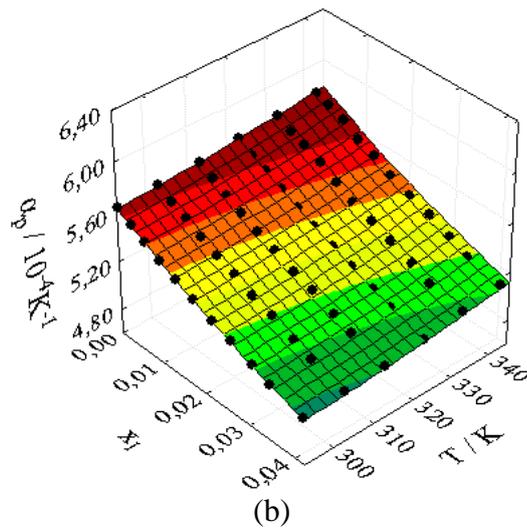
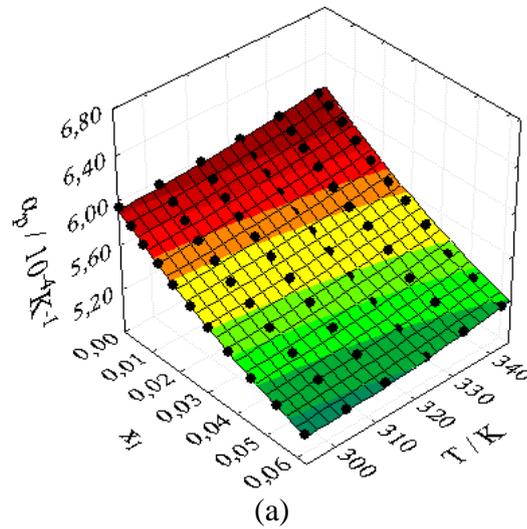
Tabela 13 – Valores de E para densidade, velocidade do som e viscosidade em cada temperatura e valores de AE das misturas dos carboidratos em água.

Sistema	E / %						AE / %
	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K	
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$							
glicose + água	0,1914	0,1010	0,1677	0,2016	0,1836	0,3077	0,1922
galactose + água	0,2167	0,0696	0,1639	0,1784	0,1890	0,3061	0,1873
lactose + água	0,1567	0,1129	0,1319	0,1119	0,1337	0,0023	0,1082
$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$							
glicose + água	0,8037	0,3249	0,3927	0,3919	0,3200	0,0057	0,3732
galactose + água	0,6763	0,2397	0,4503	0,3946	0,2782	0,0049	0,3407
lactose + água	0,5999	0,1474	0,4568	0,4377	0,1522	0,5313	0,3875
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
glicose + água	6,1757	7,0354	8,8790	10,3136	13,0090	15,9818	10,2324
galactose + água	3,4585	3,7158	4,1334	4,5827	7,0336	7,5935	5,0862
lactose + água	1,5134	1,4009	2,1353	1,5849	2,5675	4,3943	2,2661

A partir da Tabela 13, verifica-se que os erros relativos estão corroborando com o comportamento encontrado nas Figuras 8-10, uma vez que os valores obtidos de E para a densidade e velocidade do som são baixos, sendo assim, os valores ajustáveis para essas duas propriedades estão próximos dos valores experimentais, porém, este fato é mais evidenciado para a densidade, uma vez que os R^2 obtidos de todos os sistemas foram maiores do que 0,99. Já os valores de E para a viscosidade dinâmica foram altos, mas não ultrapassaram 20% para os três sistemas avaliados. Os valores de AE foram pequenos para ρ e u dos sistemas avaliados, mas para η seus valores foram relativamente altos, só que a mistura lactose + água apresentou um AE aceitável (inferior a 10%), uma vez que seu R^2 foi igual a 0,9938.

A Figura 11 ilustra o comportamento do coeficiente de expansão térmica para os carboidratos em meio aquoso, calculado conforme a seção 2.2.1 (Equações 17 e 18).

Figura 11 – Coeficiente de expansão térmica dos sistemas: (a) glicose + água; (b) galactose + água e (c) lactose + água.

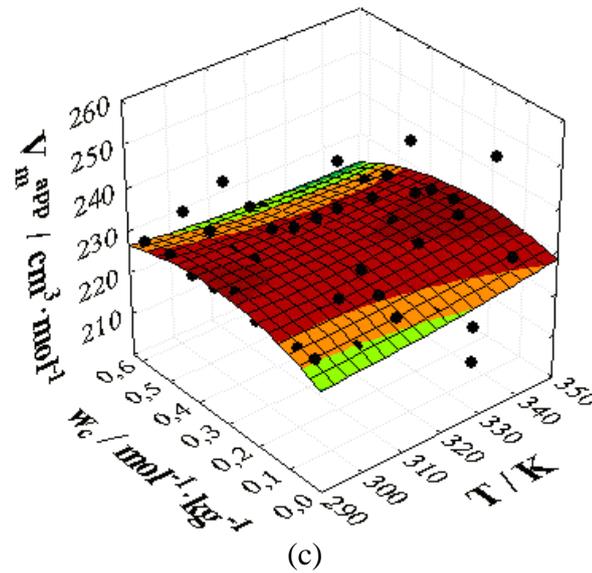
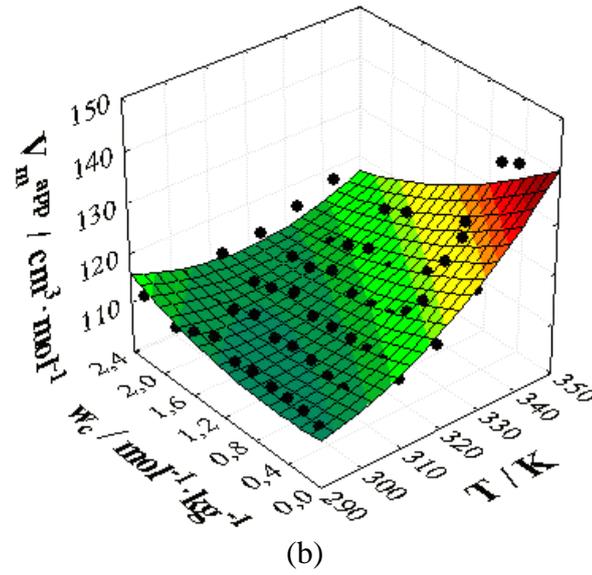
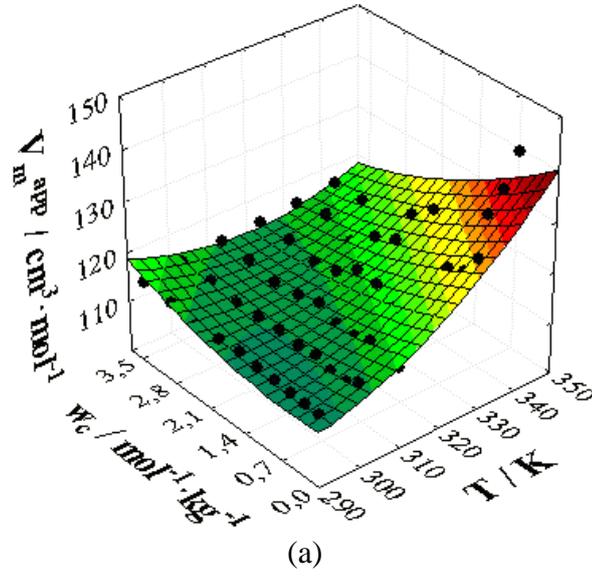


Os valores, apresentados na Figura 11, estão dispostos na **Tabela A.1** do Apêndice A. Nesta figura, é possível verificar que os valores do coeficiente de expansão térmica apresentam um comportamento polinomial e estão na ordem de 10^{-4} K^{-1} . Tais resultados obtidos são importantes, pois na literatura há poucos dados sobre os valores de α_p para os sistemas estudados.

Os baixos valores encontrados para o coeficiente de expansão podem estar relacionados com às fortes ligações químicas presentes na glicose, galactose, lactose e água, que estão associadas à variação assimétrica da energia de ligação com a distância entre as moléculas presentes nas misturas, assim como dependem da orientação dos grupos OH^- para formar ligações intermoleculares de hidrogênio com a água.

A partir do procedimento descrito na seção 2.2.1, Equação 7, foram calculados os valores para o volume molar aparente, os quais estão disponíveis na **Tabela D.1** do Apêndice D. A seguir, a Figura 12 ilustra melhor o comportamento obtido para o V_m^{app} dos sistemas estudados.

Figura 12 – Volume molar aparente dos sistemas: (a) glicose + água; (b) galactose + água e (c) lactose + água.



Por meio da **Tabela D.1** e da Figura 12, percebe-se que todos os sistemas estudados exibiram valores positivos de volume molar aparente. Neste caso, segundo Pal (2010), os valores positivos para V_m^{app} demonstram que as interações soluto-solvente são mais fortes do que as interações soluto-soluto, predominando interações entre as regiões hidrofílicas (grupos contendo OH^-) dos carboidratos e a região catiônica (H^+) da água.

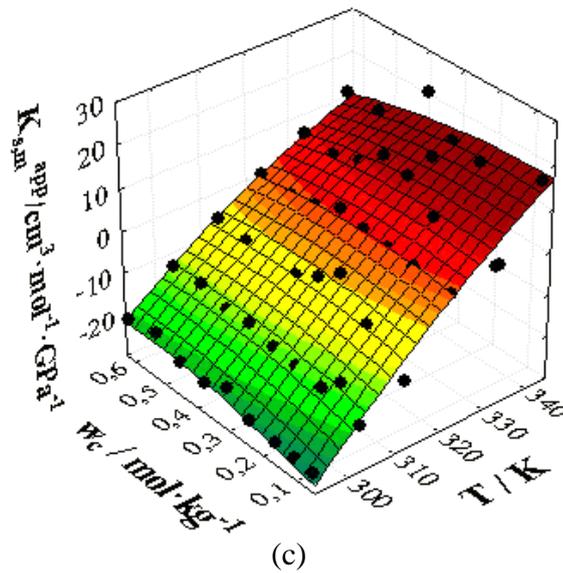
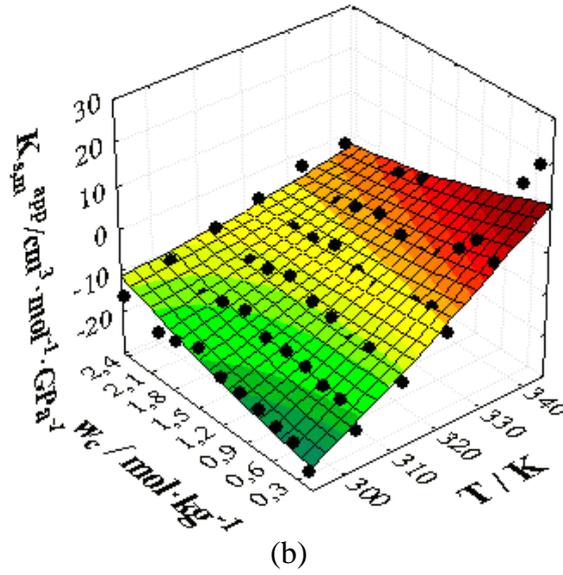
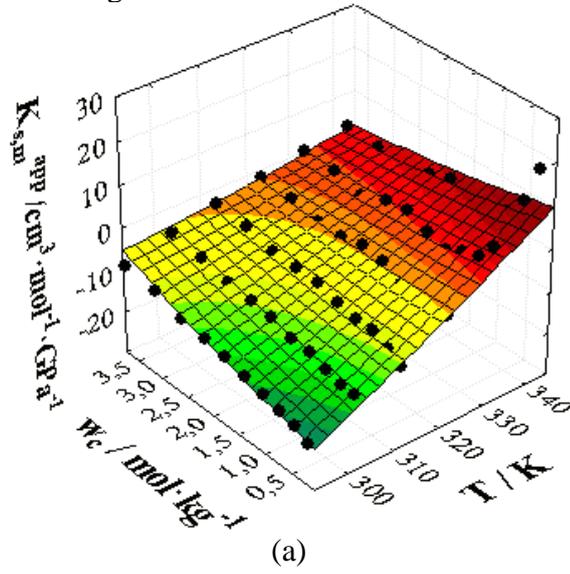
São por causas dessas interações hidrofílicas que a glicose, provavelmente, pode ser utilizada para dar estabilidade a adesivos. Segundo Cadenaro et al. (2009) e Sauro et al. (2009), a presença de grupos hidrofílicos pode auxiliar em uma melhor infiltração, diminuir a permeabilidade e aumentar a resistência dos adesivos à base de glicose.

Também se observa que os valores de V_m^{app} aumentam e diminuem com o incremento da temperatura dos sistemas. Esse comportamento, em alguns momentos, provavelmente, indica menor intensidade de empacotamento entre as moléculas do soluto constituintes na mistura em comparação com seus estados puros. De acordo com Levine (2009), as leves diminuições do volume molar aparente devem-se às diferenças entre os tamanhos e às formas das moléculas que se misturam nas diferentes temperaturas avaliadas, bem como podem estar relacionadas às interações atrativas que ocasionam uma leve diminuição, enquanto o sistema procura acomodar as moléculas na solução, pois o empacotamento em componentes puros é diferente daqueles que estão em uma mistura.

Analisando a **Tabela D.1**, verifica-se que os valores de V_m^{app} seguem a ordem: lactose > glicose > galactose em uma mesma temperatura. De todos os sistemas avaliados, aquele contendo lactose demonstrou um comportamento diferente dos demais, apresentando valores bem extremos para o volume molar aparente, que podem estar relacionados com a ligação β -1,4-glicosídica presente em sua estrutura, enquanto que os outros açúcares não apresentam esta ligação, por causa disso, a lactose tem uma molécula menos plana, ocupando maior volume na solução e ficando mais suscetível às interações hidrofílicas que provocam este comportamento. E, os altos valores obtidos para o V_m^{app} também se devem ao fato de possuir uma maior cadeia carbônica, que propicia maiores interações hidrófilas entre o soluto e o solvente.

A partir do procedimento descrito na seção 2.2.1, obtiveram-se valores de $K_{s,m}^{app}$, os quais estão na **Tabela D.2** (Apêndice D). A seguir, a Figura 13 retrata o comportamento dessa propriedade com o incremento da temperatura. Além disso, ressalta-se que a **Tabela C.1** (Apêndice C) apresenta os valores obtidos para a compressibilidade isentrópica (κ_s), os quais foram utilizados para determinar os valores de $K_{s,m}^{app}$ dos sistemas avaliados.

Figura 13 – Compressão isentrópica molar aparente para os sistemas: (a) glicose + água; (b) galactose + água e (c) lactose + água.



A partir da Figura 13, são observados valores negativos e positivos de $K_{s,m}^{app}$ para todas as faixas de temperatura avaliadas. Segundo Gupta (2017), os valores positivos desta propriedade sugerem menor intensidade de empacotamento/interação entre as moléculas de soluto constituintes na mistura em comparação com o estado puro, essa menor intensidade fica evidenciada com o incremento da temperatura. Já os valores negativos obtidos podem estar relacionados com as interações eletrostáticas do solvente com os centros carregados do soluto, uma vez que a água interage diretamente com os carboidratos, assim pode ocorrer uma redução dessa propriedade, exibindo valores negativos em baixas temperaturas.

Para Kumar (2017), os valores negativos obtidos na Figura 13, ilustrada anteriormente, provavelmente sugerem que as moléculas de glicose, galactose e lactose são menos compressíveis em solução do que em seus estados puros, devido às fortes interações existentes entre as moléculas dos carboidratos e a água. Por outro lado, isso significa também que as moléculas de água que cercam os solutos apresentam perda de compressibilidade estrutural com o aumento da temperatura, resultado de um maior efeito de ordenação dos solutos no solvente. Essa perda é mais acentuada em temperaturas $\geq 333,15$ K para os sistemas com glicose e galactose; já para a mistura lactose + água, ela é mais perceptível em temperaturas $\geq 323,15$ K, quando os sistemas começam a apresentar valores positivos para a compressão isentrópica molar aparente dos carboidratos aquosos.

A seguir, a Tabela 14 demonstra os resultados obtidos para os coeficientes a_K , b_K , c_K e os valores da compressão isentrópica molar aparente ($K_{s,m}^0$), conforme descrito na seção 2.2.1 (Equações 15 e 16). Ressalta-se que as diferenças experimentais de velocidade do som e de densidade, utilizadas para determinar os coeficientes ajustáveis a_K , b_K e c_K , encontram-se disponíveis na **Tabela E.1** (Apêndice E).

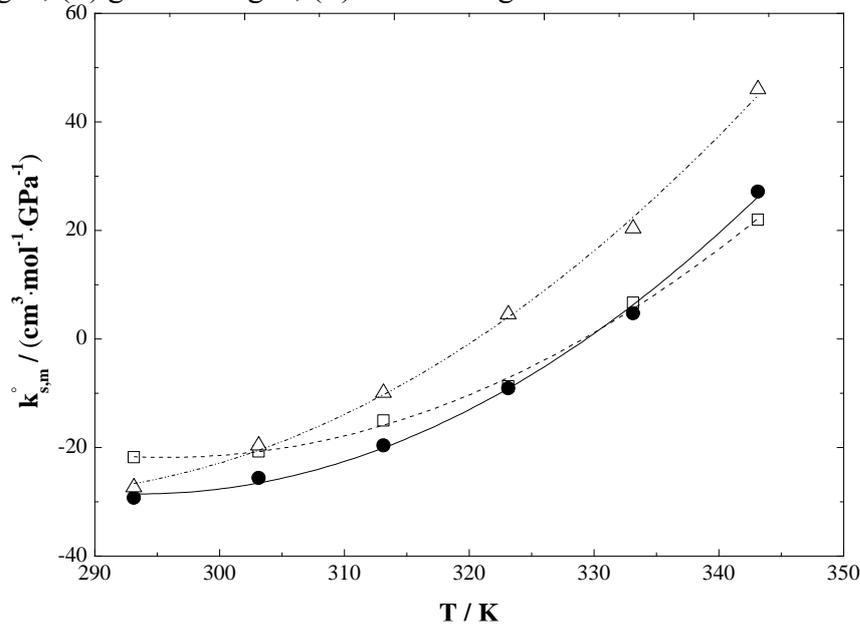
Tabela 14 – Temperatura, densidade da água, coeficientes a_K , b_K , c_K e compressão isentrópica molar padrão para os carboidratos em meio aquoso.

T	ρ_{H_2O}	$a_K \cdot 10^{-11}$	$b_K \cdot 10^{-11}$	$c_K \cdot 10^{-11}$	$K_{s,m}^0$
K	$kg \cdot m^{-3}$	$kg^3 \cdot m^{-4} \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$	$kg^4 \cdot m^{-4} \cdot s^{-2} \cdot mol^{-2}$	$kg^5 \cdot m^{-4} \cdot s^{-2} \cdot mol^{-3}$	$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot GPa^{-1}$
glicose + água					
293,15	998,30	4,9950	-0,0903	0,0024	-21,83
303,15	995,60	5,1259	-0,2205	-0,0182	-20,76
313,15	992,10	4,9408	-0,3906	0,0783	-15,04
323,15	987,90	4,6593	-0,1081	0,0021	-8,76
333,15	982,80	3,8355	0,2340	-0,0409	6,62
343,15	977,20	2,9948	0,7463	-0,1291	21,92
galactose + água					
293,15	998,30	5,3521	-0,6905	0,4053	-29,27
303,15	995,60	5,3736	-0,9317	0,5123	-25,62
313,15	992,10	5,1849	-0,3272	0,0764	-19,65
323,15	987,90	4,6769	0,1288	-0,0547	-9,09
333,15	982,80	3,9408	0,7415	-0,2249	4,68
343,15	977,20	2,7162	2,1491	-0,6187	27,12
lactose + água					
293,15	998,30	9,1624	0,0835	-0,2260	-26,42
303,15	995,60	9,1368	-0,3182	-0,3635	-25,89
313,15	992,10	9,0946	-0,2808	-0,6840	-25,01
323,15	987,90	8,3242	0,2950	-2,2037	-8,96
333,15	982,80	7,2868	-1,2453	5,9104	12,65
343,15	977,20	5,8750	7,7383	-8,0376	42,06

Pela Tabela 14, nota-se que os valores encontrados de $K_{s,m}^0$, para todos os sistemas investigados, são negativos para baixas temperaturas e altos valores de ρ_{H_2O} , tornando-se positivos com o aumento de T e a diminuição da densidade da água. A faixa de variação dos valores dessa propriedade pode estar relacionada com a densidade dos carboidratos, pois verifica-se que a glicose apresentou o menor intervalo, seguida pela mistura galactose + água e, por fim, pelo sistema contendo a lactose, sendo, portanto, proporcional a ordem verificada para os valores de densidade desses açúcares em uma dada temperatura (lactose > galactose > glicose). Essa sequência de densidades pode vir a influenciar no valor do coeficiente a_K , que é utilizado para determinar a compressão isentrópica molar padrão.

A Figura 14, a seguir, ilustra o comportamento de $K_{s,m}^0$ com a variação da temperatura nos sistemas estudados.

Figura 14 – Compressão isentrópica molar padrão versus temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.



Analisando a Figura 14, nota-se que há um incremento exponencial de $K_{s,m}^{\circ}$ com a elevação da temperatura. Também foram encontrados valores negativos a baixas temperaturas para todos os carboidratos em solução aquosa. Segundo Nobre *et al.* (2017), esse valores negativos, para temperaturas mais baixas, apontam para um melhor empacotamento com perda de compressão por parte dos solutos nas misturas em relação aos seus estados puros.

Observa-se que o efeito do número de grupos hidroxílicos se torna significativo com o incremento da temperatura, pois os valores de $K_{s,m}^{\circ}$ para lactose em meio aquoso se tornam positivos e continuam aumentando a partir de $T = 320$ K, decorrente de um maior número de grupos hidrófilos (estrutura $-C(OH)-C(OH)-$) na cadeia carbônica e da ligação β -1,4-glicosídica, que apresenta um heteroátomo (o átomo de oxigênio) entre as duas maiores regiões da molécula. Desta maneira, ambos grupos hidrofílicos contribuem para aumentar as interações hidrofílicas e, conseqüentemente, as compressões isentrópicas molares padrão da lactose. Também é perceptível que as moléculas de glicose e galactose em solução só passam a ter valores positivos de $K_{s,m}^{\circ}$ após a temperatura de 330 K, provavelmente, quando ocorre alguma alteração nos padrões do equilíbrio conformacional do grupo OH^- em ambas moléculas, porém, os valores para esses dois isômeros são menores do que para a lactose.

É justamente a presença de um maior número de grupos hidrofílicos que faz com que a lactose seja utilizada nas indústrias farmacêuticas, pois esses grupos ocasionam o aumento da compressão isentrópica molar padrão desta biomolécula em meio aquoso e, com isso, acaba

apresentando boas características compressíveis, podendo ser utilizada como excipiente em processos de fármacos, acarretando mais fluidez e escoamento aos comprimidos, ou seja, sugerindo melhor efeito de compactação aos mesmos.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para os coeficientes a_V , b_V , c_V e os valores do volume molar padrão (V_m^0), como descrito na seção 2.2.1 (Equações 9 e 10). Ressalta-se que as diferenças experimentais de densidade, utilizadas para determinar os coeficientes ajustáveis a_V , b_V e c_V , são mostradas na **Tabela E.1** do Apêndice E.

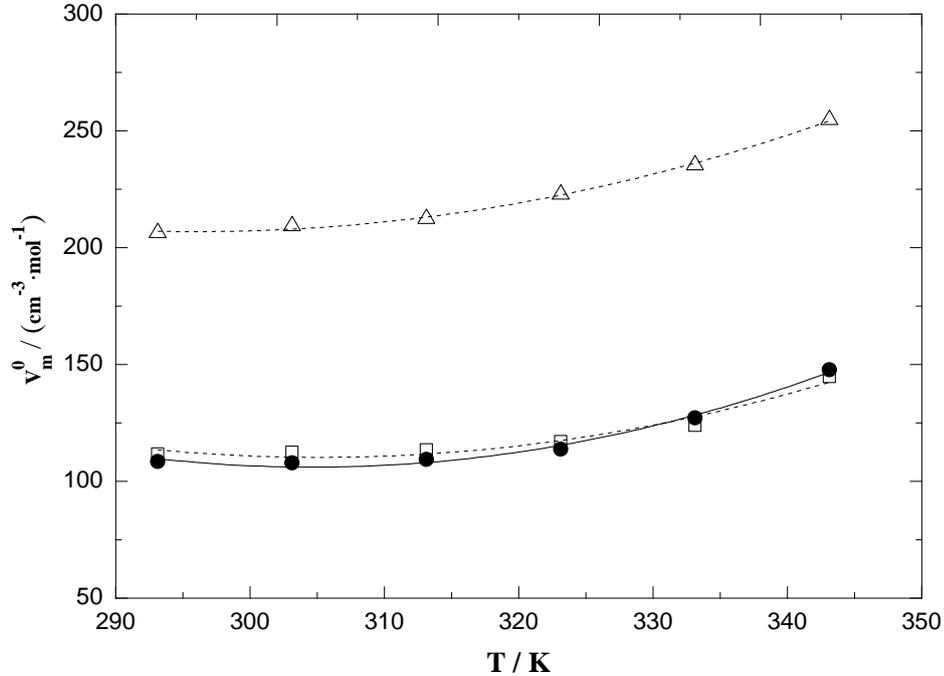
Tabela 15 – Temperatura, densidade da água, coeficientes a_V , b_V , c_V e volume molar padrão do soluto para os carboidratos em meio aquoso.

T	ρ_{H_2O}	a_V	b_V	c_V	V_m^0
K	$kg \cdot m^{-3}$	$kg^2 \cdot m^{-3} \cdot mol^{-1}$	$kg^3 \cdot m^{-3} \cdot mol^{-2}$	$kg^4 \cdot m^{-3} \cdot mol^{-3}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
glicose + água					
293,15	998,30	68,5511	-7,6579	0,5253	111,68
303,15	995,60	67,9820	-7,8186	0,5807	112,37
313,15	992,10	67,1333	-7,3624	0,4829	113,39
323,15	987,90	63,9236	-5,60 75	0,2188	116,87
333,15	982,80	57,5184	-4,3539	0,3268	123,76
343,15	977,20	37,8671	15,5623	-3,6515	144,71
galactose + água					
293,15	998,30	71,8617	-13,0454	3,9819	108,36
303,15	995,60	72,5169	-17,3817	6,5322	107,80
313,15	992,10	71,2323	-16,1376	5,9443	109,22
323,15	987,90	67,0276	-7,8909	1,6368	113,69
333,15	982,80	54,2622	1,0823	0,0508	127,13
343,15	977,20	35,0031	28,9744	-9,4160	147,71
lactose + água					
293,15	998,30	154,1084	-119,7727	98,1808	206,29
303,15	995,60	151,3085	-116,6465	92,8520	209,25
313,15	992,10	148,4176	-79,2403	33,7445	212,39
323,15	987,90	138,5219	-119,8730	109,5197	222,79
333,15	982,80	126,8549	-115,3079	164,9388	235,28
343,15	977,20	108,8730	-20,8980	22,0219	254,70

Pela Tabela 15, percebe-se que V_m^0 é proporcional a temperatura e ao inverso da densidade da água, pois os valores dessa propriedade – para todos os sistemas avaliados – são positivos e aumentam com o incremento de T e diminuição de ρ_{H_2O} , indicando que as interações hidrófilas se sobressaem em relação as interações hidrofóbicas.

A Figura 15 retrata melhor o comportamento do volume molar padrão com o aumento da temperatura.

Figura 15 – Volume molar padrão versus temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.

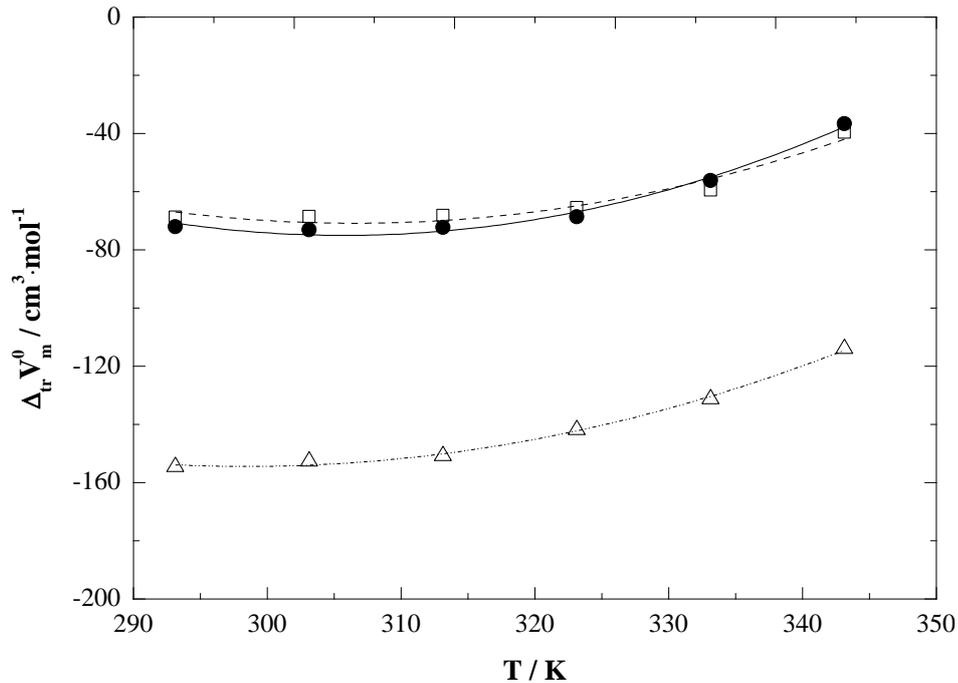


Nota-se, na Figura 15, que as moléculas de D-galactose e D-glicose em água apresentam comportamento semelhante, uma vez que seus valores de V_m^0 são próximos para todas as temperaturas avaliadas. A posição axial do grupo hidrofílico (OH^-), na molécula de glicose, conduz a valores levemente superiores aos da galactose até temperaturas próximas de 325 K, após $T = 325 \text{ K}$ é visível que os valores de V_m^0 para galactose interceptam e ultrapassam os de glicose em virtude dos maiores valores de densidade para a galactose, que acabam interferindo nos valores do coeficiente a_V em altas temperaturas, porém, essa diferença não segue sendo acentuada conforme ocorre o incremento da temperatura.

A mistura D-lactose + água apresenta valores de V_m^0 maiores do que os outros carboidratos simples, em virtude de ter uma maior cadeia carbônica e pela presença de mais um grupo hidrófilo na ligação β -1,4-glicosídica, inexistente nas demais moléculas, o que contribui para maiores interações intramoleculares de regiões hidrofílicas ($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$) e iônicas (H^+), resultando, assim, em valores maiores de volume molar padrão para este sistema.

A Figura 16 ilustra o volume molar de transferência a diluição infinita dos carboidratos para a água em relação a temperatura dos sistemas estudados. Tal propriedade foi obtida através da seção 2.2.1 (Equação 11).

Figura 16 – Volume molar de transferência a diluição infinita dos carboidratos para a água versus a temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.

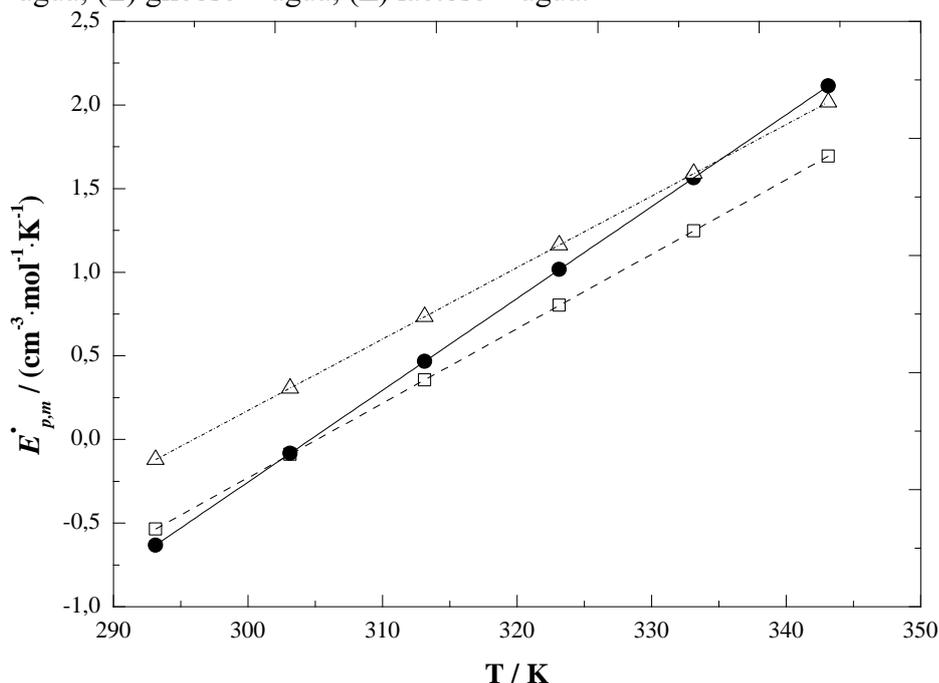


De acordo com a Figura 16, percebe-se que os volumes molares de transferência são negativos para todos os carboidratos aquosos e aumentam com o incremento da temperatura. Para Zhuo *et al.* (2000), esses valores negativos podem ocorrer devido às moléculas de carboidratos possuírem menor polaridade e maior volume, quando comparadas às moléculas de água e, com isso, os efeitos de eletrostrição causados pelas moléculas dos açúcares são mais fracos do que os efeitos causados pelas moléculas de água.

A lactose apresenta valores cada vez mais negativos para $\Delta_{tr} V_m^0$, em virtude de ter os maiores valores de volume molar padrão que influenciam o efeito de eletrostrição. Além disso, segundo Banipal (2009), as interações hidrofóbicas-iônicas existentes entre as regiões hidrofóbicas das moléculas dos açúcares (R-C-R) e a água também contribuem para estes valores negativos do volume molar de transferência.

A Figura 17 ilustra o comportamento da primeira derivada parcial do V_m^0 em relação a temperatura, à pressão constante, denominada de *expansão isobárica molar padrão* ($E_{p,m}^0$), obtida a partir da seção 2.2.2 (Equação 23).

Figura 17 – Expansão isobárica molar padrão versus a temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.



Na Figura 17, os valores de $E_{p,m}^{\circ}$ para os solutos estudados são negativos em temperaturas inferiores a 305 K para glicose e galactose, tornando-se positivos acima dessa temperatura. Para a lactose, os valores são negativos apenas para $T < 298$ K. Shekaari e Armanfar (2011) argumentam que estes valores negativos, em baixas temperaturas, são atribuídos ao efeito de enjaulamento, isto é, decorrente de interações hidrofóbicas (ligações apolares) existentes entre os grupos carbono e hidrogênio das moléculas dos açúcares, que acabam caracterizando uma leve hidratação hidrofóbica até a elevação da temperatura, quando ocorre um aprisionamento das moléculas de água em torno de si mesmas e, conseqüentemente, perda da compressibilidade da água em relação aos solutos (açúcares).

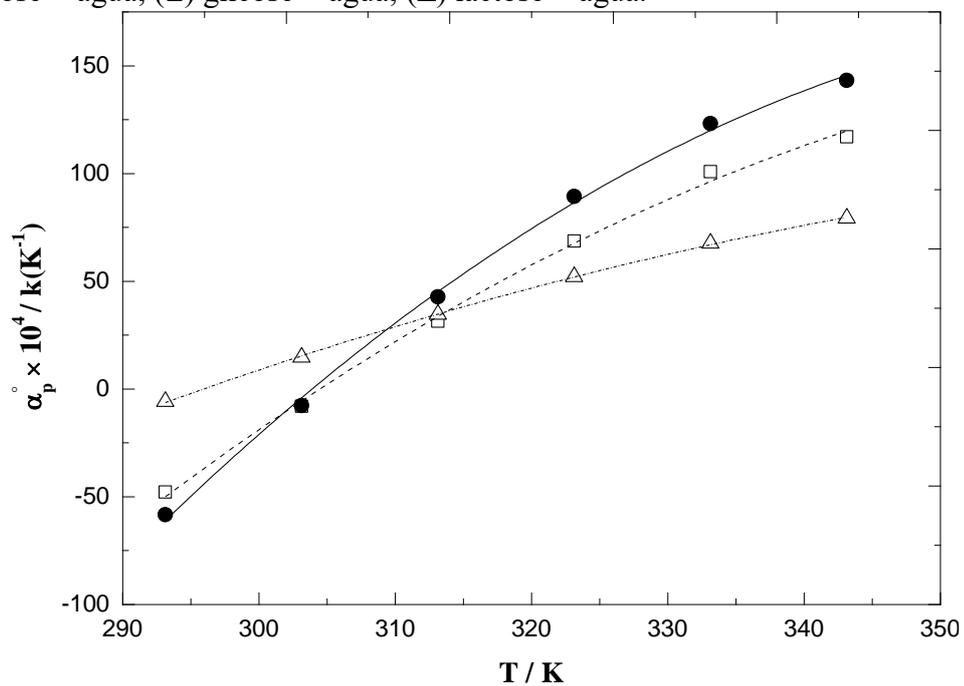
De acordo com Zafarani-Moattar e Shekaari (2005), os valores positivos para a expansão isobárica molar padrão indicam solvatação e eletrostrição, ou seja, a ruptura das forças intermoleculares presentes no soluto – gerando ligações entre as moléculas do soluto e do solvente – e a contração do solvente ao redor das moléculas do soluto, ocasionando, portanto, um aumento na compressão das moléculas de glicose, galactose e lactose em relação a água. Fato este já verificado anteriormente.

Na verdade, o que ocorre é que ao aquecer, algumas moléculas de água podem ser liberadas das camadas de hidratação, fazendo aumentar o volume da solução um pouco mais rapidamente do que o da água pura e, então, essa expansão do volume provoca um aumento

também em outra propriedade (a compressão molar padrão), por isso são obtidos valores positivos de $E_{p,m}^{\circ}$ para os carboidratos aquosos.

A Figura 18 exhibe o comportamento da primeira derivada de V_m^0 em relação a temperatura, denominada de *expansividade isobárica a diluição infinita* (α_p^0). A propriedade molar α_p^0 é o inverso do volume molar padrão multiplicado pela derivada parcial de V_m^0 em relação a temperatura, à pressão constante, conforme explicado na seção 2.2.2 (Equação 24).

Figura 18 – Expansividade isobárica a diluição infinita versus a temperatura para os sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água.



Observa-se na Figura 18 que α_p^0 apresenta valores positivos em elevadas temperaturas e negativos para baixas temperaturas (< 310 K), em virtude da presença de grupos hidrofílicos (regiões contendo a estrutura $-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-$). Os valores negativos para α_p^0 são, praticamente, apenas para os sistemas contendo glicose e galactose e, provavelmente, estão relacionados com os baixos valores de compressibilidade desses açúcares em baixas temperaturas e, conseqüentemente, associados aos altos valores de compressibilidade da água. Segundo Hnědkovský e Cibulka (2013), esses valores negativos levam a uma maior quantidade de água comprimível, assim como ao invólucro de hidratação em torno da molécula de soluto e, portanto, a um volume molar padrão mais baixo devido às interações atrativas entre a água e a parte hidrofílica da molécula de soluto (grupos contendo $-\text{OH}$ e $-\text{O}-$, neste caso). Realmente, pôde-se verificar que em $T < 313,15 \text{ K}$, os volumes molares padrão (Figura 15) de cada mistura

apresentam os menores valores. Deve-se ressaltar também que pelo fato da lactose em água apresentar os maiores valores de V_m^0 , conforme a temperatura aumenta, os valores de α_p^0 para este sistema são menores do que para os sistemas contendo glicose e galactose.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram estudados dados experimentais de densidade, velocidade do som e viscosidade de soluções de D-glicose, D-galactose e D-lactose em meio aquoso, em uma ampla faixa de concentração (0 a $3,7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) e em temperaturas desde 293,15 K a 343,15 K. A partir desse estudo, foi possível compreender melhor os fenômenos e as interações intermoleculares existentes entre as moléculas de glicose, galactose e lactose em solução aquosa, por meio da análise do comportamento das propriedades termodinâmicas medidas e calculadas.

Os resultados obtidos para a densidade, a velocidade do som e a viscosidade dinâmica, demonstraram que os carboidratos são influenciados pela massa molar, pela quantidade e orientação do grupo hidroxila (OH^-), em especial, os isômeros galactose e glicose que obtiveram valores/comportamentos diferentes em solução aquosa para essas três propriedades medidas, devido a mutarrotação que a glicose sofre em meio aquoso, o que acaba provocando mudanças conformacionais na sua estrutura e em suas propriedades.

Além disso, percebeu-se que as interações soluto-solvente foram predominantes sobre as interações soluto-soluto, fazendo com que todas as propriedades termodinâmicas macroscópicas calculadas – α_p , K_m^{app} , K_m^0 , V_m^{app} , V_m^0 , $\Delta_{tr}V_m^0$, α_p^0 , $(\partial V_m^0/\partial T)_p$ – fossem influenciadas por fortes interações existentes entre os grupos hidrofílicos, presentes entre os açúcares e a água, as quais contêm a hidroxila e a ligação glicosídica (somente para o sistema com a lactose).

Para pesquisas futuras, será feito um trabalho com os açúcares glicose, galactose e lactose em solução aquosa com bicarbonato de sódio (NaHCO_3), com o intuito de tentar compreender termodinamicamente como as propriedades volumétricas e de transporte podem influenciar processos biológicos, como, por exemplo, no transporte ativo realizado pela bomba de sódio e potássio nas células, ou seja, explicar se as propriedades interferem muito no comportamento do íon Na^+ no meio intracelular, já que as ações químicas dos carboidratos ocorrem em fluidos corporais e o meio de reação é principalmente uma solução aquosa (similar ao meio intracelular).

REFERÊNCIAS

- ABRAHAMSON, A. **Galactose in dairy products**. Uppsala: Swedish University of Agricultured Sciences, 2015. 58 p.
- BANIPAL, P. K.; BANIPAL, T. S.; LARK, B. S.; AHLUWALIA, J. C. Partial molar heat capacities and volumes of some mono-, di- and tri-saccharides in water at 298.15, 308.15 and 318.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. v. 93, n. 1, p. 81-87, 1997.
- _____, P. K.; CHAHAL, A. K.; BANIPAL, T. S. Studies on volumetric properties of some saccharides in aqueous potassium chloride solutions over temperature range (288.15 to 318.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 41, n. 4, p. 452-483, 2009.
- _____, P. K.; SINGH, V.; BANIPAL, T. S. Effect of sodium acetate on the volumetric behaviour of some mono-, di-, and tri-saccharides in aqueous solutions over temperature range (288.15 to 318.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 42, n. 1, p. 90-103, 2010.
- BERRY, G. T. The rate of de novo galactose synthesis in patients with galactose-1-phosphate uridylyltransferase deficiency. **Molecular Genetics and Metabolism**. v. 81, n. 1, p. 22-30, 2004.
- _____, G. T.; NISSIM, I.; LIN, Z.; MAZUR, A. T.; GIBSON, J. B.; SEGAL, S. Endogenous synthesis of galactose in normal men and patients with hereditary galactosemia. **The Lancet**. v. 346, n. 8982, p. 1073-1074, 1995.
- BLAUG, S. M.; HUANG, W. Interaction of dextroamphetamine sulfate with spray-dried lactose. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 61, n. 11, p. 1770-1775, 1972.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Livraria Varela, 2001.
- BROWN, B. R.; ZIEMER, S. P.; NIEDERHAUSER, T. L.; WOOLLEY, E. M. Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous D(+)-cellobiose, D(+)-maltose, and sucrose at temperatures from (278.15 to 393.15) K and at the pressure 0.35MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 37, n. 8, p. 843-853, 2005.
- BUI, A. V.; NGUYEN, M. H. Prediction of viscosity of glucose and calcium chloride solutions. **Journal of Food Engineering**. v. 62, n. 4, p. 345-349, 2004.
- CADENARO, M.; BRESCHI, L.; RUEGGERBERG, F. A.; AGEE, K.; DI LENARDA, R.; CARRILHO, M.; TAY, F. R.; PASHLEY, D. H. Effect of adhesive hydrophilicity and curing time on the permeability of resins bonded to water vs. ethanol-saturated acid-etched dentin. **Dental Materials**. v. 25, n.1, p. 39-47, 2009.
- CARPIN, M.; BERTELSEN, H.; BECH, J. K.; JEANTET, R.; RISBO, J.; SCHUCK, P. Caking of lactose: a critical review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 53, p. 1-12, 2016.

CASTELLO, R. A.; MATTOCKS, A. M. Discoloration of tablets containing amines and lactose. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 51, n. 2, p. 106-108, 1962.

CATALDI, T. R. I.; ANGELOTTI, M.; BUFO, S. A. Method development for the quantitative determination of lactulose in heat-treated milks by HPAEC with pulsed amperometric detection. **Analytical Chemistry**. v. 71, n. 21, p. 4919-4925, 1999.

CHANDRAPALA, J.; VASILJEVIC, T. Properties of spray dried lactose powders influenced by presence of lactic acid and calcium. **Journal of Food Engineering**. v. 198, p. 63-71, 2017.

_____, J.; WIJAYASINGHE, R.; VASILJEVIC, T. Lactose crystallization as affected by presence of lactic acid and calcium in model lactose systems. **Journal of Food Engineering**. v. 178, p. 181-189, 2016.

COELHO, A. I.; BERRY, G. T.; RUBIO-GOZALBO, M. E. Galactose metabolism and health. **Curr Opin Clin Nutr Metab Care**. v. 18, n. 4, p. 422-7, 2015.

CUI, S. W. **Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications**. Florida: CRC Press, 2005.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's food chemistry**. New York: CRC Press, 2008.

EPSTEIN, S.; CASTILLON, G. A.; QIN, Y. M.; RIEZMAN, H. An essential function of sphingolipids in yeast cell division. **Mol. Microbiol**. v. 84, n. 6, p. 1018-1032, 2012.

EYJOLFSSON, R. Lisinopril-lactose incompatibility. **Drug Development and Industrial Pharmacy**. v. 24, n. 8, p. 797-798, 1998.

FREITAS, S. V. D.; SANTOS, A.; MOITA, M. L. C. J.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; DIAS, T. P. V. B.; MEIRELLES, A. J. A.; DARIDON, J. L.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Measurement and prediction of speeds of sound of fatty acid ethyl esters and ethylic biodiesels. **Fuel**. v. 108, p. 840-845, 2013.

GUPTA, H.; MALIK, S.; SHARMA, V. K. Excess molar volumes and excess isentropic compressibilities of ternary mixtures containing ionic liquids and cyclic alkanone. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 112, p. 86-102, 2017.

HAKOMORI, S. Structure, organization, and function of glycosphingolipids in membrane. **Curr. Opin. Hematol**. v. 10, n. 1, p. 16-24, 2003.

HARTAUER, K. J.; GUILLORY, J. K. A comparison of diffuse reflectance ft-ir spectroscopy and dsc in the characterization of a drug-excipient interaction. **Drug Development and Industrial Pharmacy**. v. 17, n. 4, p. 617-630, 1991.

HNĚDKOVSKÝ, L.; CIBULKA, I. Partial molar isentropic compressions and partial molar volumes of isomeric butanediols at infinite dilution in water at temperatures $T = (278 \text{ to } 318)$ K and atmospheric pressure. **Journal of Chemical Engineering Data**. v. 58, n.2, p. 388-397, 2013.

HO, S. C.; LIU, J. H.; WU, R. Y. Establishment of the mimetic aging effect in mice caused by D-galactose. **Biogerontology**. v. 4, n. 1, p. 15-18, 2003.

HULL, P. **Glucose syrups: technology and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2010.

HYNEK, V.; HNĚDKOVSKÝ, L.; CIBULKA, I. A new design of a vibrating-tube densimeter and partial molar volumes of phenol (aq) at temperatures from 298 K to 573 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 29, p. 1237-1252, 1997.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

JIANG, Y.; GAO, S.; XIA, S.; WANG, J.; ZHUO, K.; HU, M. Volumetric properties and volumetric interaction parameters of the CsCl-saccharides (D-glucose, D-fructose)-water solutions at 298.15 K. **Journal of the Chinese Chemical Society**. v. 50, p. 947-952, 2003.

JISHA, K. J.; SINGH, D.; SHARMA, G.; GARDAS, R. L. Effect of temperature on apparent molar properties of DBU based protic ionic liquid in aqueous and ethanolic solutions. **Journal of Molecular Liquids**. v. 231, p. 213-219, 2017.

KISHORE, N.; GOLDBERG, R. N.; TEWARI, Y. B. Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of aqueous glucose at temperatures from 298.15 K to 327.01 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 25, p. 847-859, 1993.

KUMAR, H.; BEHAL, I. Densities and speeds of sound of solutions of glycine, L-alanine, and L-valine in aqueous ammonium dihydrogen phosphate at different temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 62, n. 10, p. 3138-3150, 2017.

LA ORDEN IZQUIERDO, E.; CARABAÑO AGUADO, I.; PELAYO GARCÍA, F. J. Situación actual de la intolerancia a la lactosa en la infancia. **Pediatría de Atención Primaria**. v. 13, n. 50, p. 271-278, 2011.

LEVIN, G. V. Tagatose, the new GRAS sweetener and health product. **Journal of Medicinal Food**. v. 5, n. 1, p. 23-36, 2002.

LEVINE, I. N. **Physical chemistry**. 6th ed. New York: McGraw-Hill Companies, Inc., 2009.

LIEBERMAN, H. A.; LACHMAN, L.; SCHWARTZ, J. B. **Pharmaceutical dosage forms: tablets**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989.

LIU, G.; HALE, G. E.; HUGHES, C. L. Galactose metabolism and ovarian toxicity. **Reproductive Toxicology**. v. 14, n. 5, p. 377-384, 2000.

MILLE, M. R. **Propriedades volumétricas de soluções salinas contendo sacarídeos a diferentes temperaturas**. 2016. 176 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2016.

NACHAEGARI, S. K.; BANSAL, A. K. Coprocesed excipients for solid dosage forms. **Pharmaceutical Technology**. v.1, p. 52-64, 2004.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of biochemistry**. 4th ed. New York: W. H. Freeman, 2004.

NITHIYANANTHAM, S.; PALANIAPPAN, L. Ultrasonic studies on aqueous monosaccharides with enzyme amylase. **Journal of Molecular Liquids**. v. 221, p. 401-407, 2016.

_____; PALANIAPPAN, L. Ultrasonic study on some monosaccharides in aqueous media at 298.15K. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 5, n. 1, p. 25-30, 2012.

NOBRE, L. C. S.; SANTOS, Â. F. S.; MOITA, M.-L. C. J.; LAMPREIA, I. M. S. Ultrasound speeds and molar isentropic compressions of (3-butoxypropan-1-amine + water) mixtures from T = (283.15 to 303.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 112, p. 220-226, 2017.

NOGUEIRA, C. A.; NOGUEIRA, V. M.; SANTIAGO, D. F.; MACHADO, F. A.; FERNANDES, F. A. N.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; SANT'ANA, H. B. Density and viscosity of binary systems containing (linseed or corn) oil, (linseed or corn) biodiesel and diesel. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 60, n. 11, p. 3120-3131, 2015.

OH, D. K. Tagatose: properties, applications, and biotechnological processes. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** v. 76, n.1, p. 1-8, 2007.

ORIGLIA, M. L.; CALL, T. G.; WOOLLEY, E. M. Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous d-glucose and d-galactose at temperatures from 278.15 K to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 32, n. 7, p. 847-856, 2000.

OROIAN, M.; ROPCIUC, S.; AMARIEI, S.; GUTT, G. Correlations between density, viscosity, surface tension and ultrasonic velocity of different mono- and di-saccharides. **Journal of Molecular Liquids**. v. 207, p. 145-151, 2015.

PAL, A.; CHAUHAN, N.; KUMAR, S. Interactions of tripeptide with glucose in aqueous solutions at various temperatures: a volumetric and ultrasonic study. **Thermochimica Acta**. v. 509, n. 1-2, p. 24-32, 2010.

PANG, F.-M.; SENG, C.-E.; TENG, T.-T.; IBRAHIM, M. H. Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. **Journal of Molecular Liquids**. v. 136, n. 1-2, p. 71-78, 2007.

PARENTE, R. C.; NOGUEIRA, C. A.; CARMO, F. R.; LIMA, L. P.; FERNANDES, F. A. N.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; DE SANT'ANA, H. B. Excess volumes and deviations of viscosities of binary blends of sunflower biodiesel + diesel and fish oil biodiesel + diesel at various temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 56, n.7, p. 3061-3067, 2011.

PARKER, J. N.; PARKER, P. M. **Lactose: a medical dictionary, bibliography, and annotated research guide to internet references.** San Diego: ICON Group International, Inc., 1961.

PIFFERI, G.; SANTORO, P.; PEDRANI, M. Quality and functionality of excipients. **Farmaco.** v. 54, n. 1-2, p. 1-14, 1999.

PIGMAN, W. W.; WOLFROM, M. L. **Advances in carbohydrate chemistry.** New York: Academic Press Inc. Publishers, 1946. 2 v.

POMIN, V. H. Phylogeny, structure, function, biosynthesis and evolution of sulfated galactose-containing glycans. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 84, p. 372-379, 2016.

ROWE, R. C.; SHESKEY, P. J.; QUINN, M. E. **Handbook of pharmaceutical excipients.** 6th ed. London: Pharmaceutical Press, Ltd., 2009.

SAURO, S.; WATSON, T. F.; MANNOCCI, F.; MIYAKE, K.; TAY, F. R.; PASHLEY, D. H. Two-photon laser confocal microscopy of microporosity of resin-dentin bonds made with water or ethanol wet bonding. **Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials.** v. 90, n. 1, p. 327-337, 2009.

SAVAROGLU, G.; OZDEMIR, M. Apparent molar volume and apparent molar isentropic compressibility of glycerol in fructose-water at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids.** v. 137, n. 1-3, p. 51-57, 2008.

SCHAAFSMA, G. Lactose and lactose derivatives as bioactive ingredients in human nutrition. **International Dairy Journal.** v. 18, n. 5, p. 458-465, 2008.

SCHWEITZER-KRANTZ, S. Early diagnosis of inherited metabolic disorders towards improving outcome: the controversial issue of galactosaemia. **Eur. J. Pediatr.** v. 162, n. 1, p. S50-S53, 2003.

SHEKAARI, H.; ARMANFAR, E. Apparent molar volumes and expansivities of aqueous solutions of ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium alkyl sulfate at T = (298.15–328.15) K. **Fluid Phase Equilibria.** v. 303, n. 2, p. 120-125, 2011.

_____, H.; KAZEMPOUR, A. Thermodynamic properties of d-glucose in aqueous 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide solutions at 298.15K. **Fluid Phase Equilibria.** v. 336, p. 122-127, 2012.

SHENDURSE, A. M.; KHEDKAR, C. D. Glucose: properties and analysis. In: CABALLERO, B. (Ed.). **Encyclopedia of food and health.** 3rd ed. New York: Academic Press Inc. Publishers, 2016. p. 239-247.

SHOAF, K.; MULVEY, G. L.; ARMSTRONG, G. D.; HUTKINS, R. W. Prebiotic galactooligosaccharides reduce adherence of enteropathogenic Escherichia coli to tissue culture cells. **Infection and Immunity.** v. 74, n. 12, p. 6920-6928, 2006.

SIGMA, A. **D-(+)-glucose.** Saint Louis: Sigma-Aldrich, Inc., 2013.

STEINER, M. S.; DUERKOP, A.; WOLFBEIS, O. S. Optical methods for sensing glucose. **Chem. Soc. Rev.** v. 40, n. 9, p. 4805-39, 2011.

TETTAMANTI, G.; ANASTASIA, L. Chemistry, tissue and cellular distribution, and developmental profiles of neural sphingolipids. In: LAJTHA, A. (Ed.). **Handbook of neurochemistry and molecular neurobiology**. 3rd ed. New York: Springer, 2010. p 99-171.

VAN CALCAR, S. C.; BERNSTEIN, L. E.; ROHR, F. J.; YANNICELLI, S.; BERRY, G. T.; SCAMAN, C. H. Galactose content of legumes, caseinates, and some hard cheeses: implications for diet treatment of classic galactosemia. **J. Agric. Food Chem.** v. 62, n. 6, p. 1397-402, 2014.

VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: ciência e tecnologia**. v. 20, n. 1, p. 51-64, 2010.

WAISBREN, S. E.; POTTER, N. L.; GORDON, C. M.; GREEN, R. C.; GREENSTEIN, P.; GUBBELS, C. S.; RUBIO-GOZALBO, E.; SCHOMER, D.; WELT, C.; ANASTASOAI, V. D'ANNA, K.; GENTILE, J.; GUO, C. Y.; HECHT, L.; JACKSON, R.; JANSMA, B. M.; LI, Y.; LIP, V.; MILLER, D. T.; MURRAY, M.; POWER, L.; QUINN, N.; ROHR, F.; SHEN, Y.; SKINDER-MEREDITH, A.; TIMMERS, I.; TUNICK, R.; WESSEL, A.; WU, B. L.; LEVY, H.; ELSAS, L.; BERRY, G. T. The adult galactosemic phenotype. **J. Inherit. Metab. Dis.** v. 35, n. 2, p. 279-286, 2012.

WILHELM, E.; LETCHER, T. M. **Volume properties: liquids, solutions and vapours**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SHEKAARI, H. Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at T = (298.15 to 318.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 37, n. 10, p.1029-1035, 2005.

ZHUO, K.; LIU, Y.; ZHANG, Q.; LIU, H.; WANG, J. Volumetric properties of D-galactose in aqueous HCl solution at 278.15 to 318.15 K. **Journal of Molecular Liquids**. v. 147, n. 3, p.186-190, 2009.

_____, K.; WANG, J.; YUE, Y.; WANG, H. Volumetric properties for the monosaccharide (D-xylose, D-arabinose, D-glucose, D-galactose)-NaCl-water systems at 298.15 K. **Carbohydrate Research**. v. 328, p. 383-391, 2000.

**APÊNDICE A – VALORES DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA
PARA OS CARBOIDRATOS AQUOSOS**

Tabela A.1 – Valores obtidos de α_p para os sistemas glicose + água, galactose + água e lactose + água em temperaturas de 293,15 K a 343,15 K e em 1 atm.

w ₁	x ₁	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
glicose + água							
$\alpha_p / 10^{-4} \cdot K^{-1}$							
0	0	5,9387	5,9548	5,9758	6,0012	6,0323	6,0669
0,0401	0,0042	5,8479	5,8664	5,8856	5,9179	5,9584	6,0140
0,0800	0,0086	5,7576	5,7738	5,7964	5,8272	5,8734	5,9381
0,1198	0,0134	5,6684	5,6852	5,7126	5,7375	5,7902	5,8484
0,1600	0,0187	5,5788	5,5988	5,6174	5,6495	5,6885	5,7520
0,2000	0,0244	5,4894	5,5073	5,5299	5,5783	5,6089	5,6506
0,2400	0,0306	5,4034	5,4231	5,4511	5,4955	5,5387	5,5861
0,2795	0,0373	5,3123	5,3319	5,3555	5,3857	5,4401	5,4732
0,3196	0,0449	5,2211	5,2405	5,2610	5,2849	5,3123	5,3430
0,3600	0,0533	5,1410	5,1589	5,1805	5,2060	5,2479	5,2661
0,4000	0,0625	5,0525	5,0719	5,0941	5,1161	5,1432	5,1755
galactose + água							
$\alpha_p / 10^{-4} \cdot K^{-1}$							
0	0	5,6382	5,6534	5,6734	5,6975	5,7271	5,7599
0,0300	0,0031	5,5712	5,5861	5,6067	5,6331	5,6688	5,7201
0,0599	0,0063	5,5063	5,5220	5,5438	5,5817	5,6263	5,6780
0,0899	0,0098	5,4409	5,4567	5,4790	5,5123	5,5569	5,5822
0,1200	0,0135	5,3744	5,3939	5,4131	5,4393	5,4838	5,5372
0,1500	0,0173	5,3115	5,3301	5,3478	5,3728	5,4022	5,4551
0,1798	0,0215	5,2427	5,2608	5,2821	5,3065	5,3412	5,3831
0,2100	0,0259	5,1891	5,2068	5,2286	5,2540	5,2831	5,3356
0,2400	0,0306	5,1104	5,1285	5,1506	5,1747	5,2044	5,2594
0,2630	0,0344	5,0485	5,0671	5,0910	5,1234	5,1407	5,1805
0,3031	0,0417	4,9731	4,9921	5,0134	5,0381	5,0799	5,1239
lactose + água							
$\alpha_p / 10^{-4} \cdot K^{-1}$							
0	0	5,3090	5,3234	5,3422	5,3649	5,3928	5,4237
0,0201	0,0010	5,2694	5,2831	5,3021	5,3288	5,3514	5,3878
0,0385	0,0020	5,2330	5,2506	5,2668	5,3032	5,3315	5,3665
0,0566	0,0030	5,1971	5,2114	5,2341	5,2605	5,2868	5,3037
0,0800	0,0043	5,1506	5,1657	5,2017	5,2170	5,2642	5,2863
0,1000	0,0055	5,1158	5,1262	5,1587	5,1859	5,2176	5,2506
0,1200	0,0068	5,0727	5,0903	5,1124	5,1501	5,1864	5,2304
0,1400	0,0081	5,0323	5,0476	5,0664	5,1035	5,1367	5,1748
0,1600	0,0094	4,9962	5,0118	5,0313	5,0582	5,0864	5,1277
0,1826	0,0110	4,9477	4,9686	4,9920	5,02942	5,0491	5,0869

**APÊNDICE B – VALORES DE DENSIDADE, VELOCIDADE DO SOM E
VISCOSIDADE DINÂMICA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS
CARBOIDRATOS AQUOSOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

Figura B.1 – Valores de densidade versus fração molar dos sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água em diferentes temperaturas.

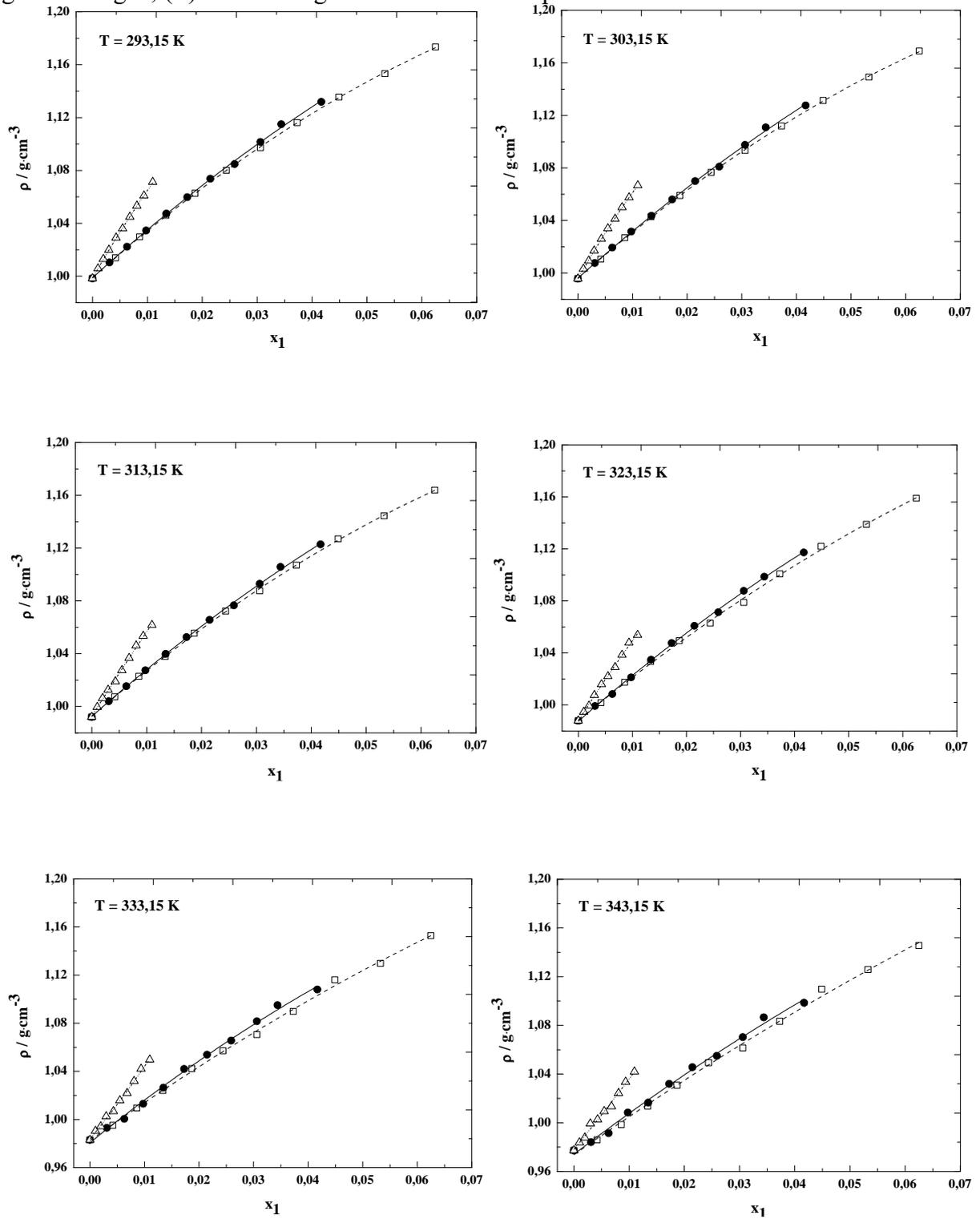


Figura B.2 – Valores de velocidade do som versus fração molar dos sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (Δ) lactose + água em diferentes temperaturas.

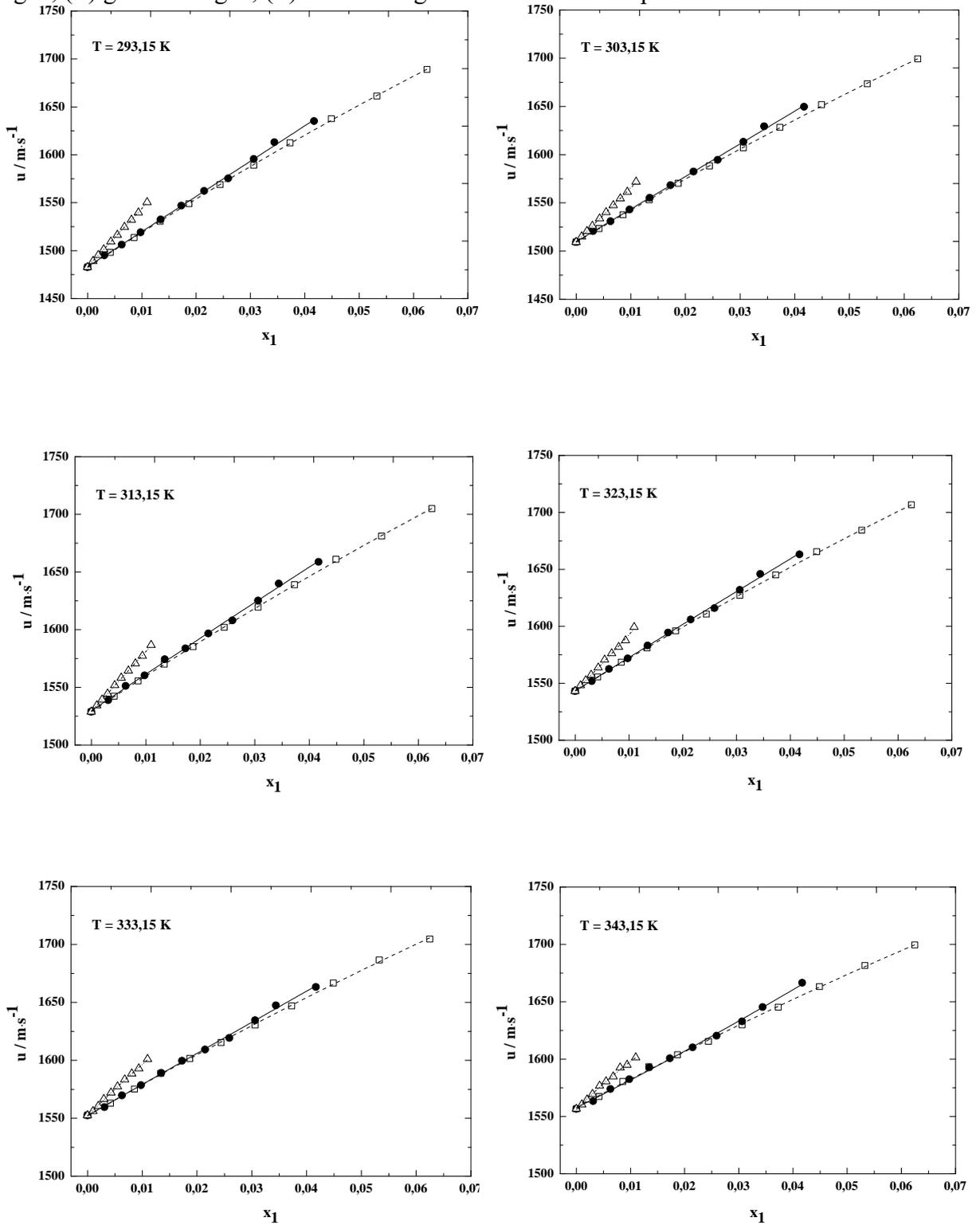
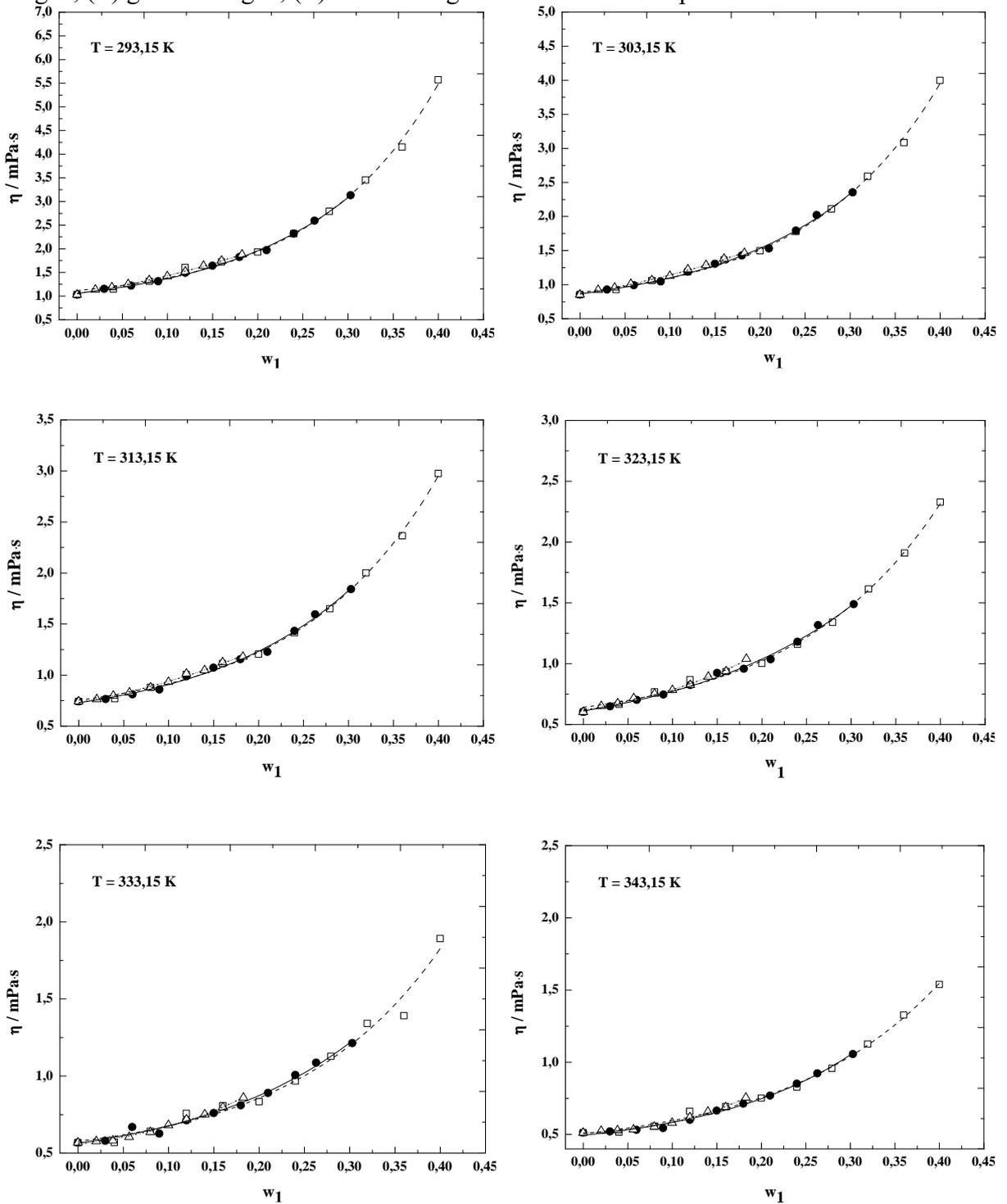


Figura B.3 – Valores de viscosidade dinâmica versus fração mássica dos sistemas: (●) galactose + água; (□) glicose + água; (△) lactose + água em diferentes temperaturas.



**APÊNDICE C – VALORES DE COMPRESSIBILIDADE ISENTRÓPICA DOS
CARBOIDRATOS AQUOSOS**

Tabela C.1 – Valores de compressibilidade isentrópica molar dos carboidratos em meio aquoso em diferentes temperaturas e a 1 atm.

$m_c / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	x_1	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
glicose + água							
$\kappa_s / 10^{-10} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^2$							
0	0	4,5565	4,4096	4,3122	4,2515	4,2213	4,2238
0,2316	0,0042	4,3961	4,2648	4,1742	4,1258	4,1146	4,1303
0,4827	0,0086	4,2396	4,1196	4,0412	3,9961	3,9926	4,0105
0,7554	0,0134	4,0821	3,9754	3,9088	3,8725	3,8698	3,8864
1,0574	0,0187	3,9224	3,8308	3,7709	3,7418	3,7410	3,7725
1,3880	0,0244	3,7628	3,6825	3,6345	3,6271	3,6258	3,6526
1,7530	0,0306	3,6091	3,5422	3,5063	3,5016	3,5143	3,5480
2,1530	0,0373	3,4469	3,3927	3,3637	3,3572	3,3828	3,4112
2,6072	0,0449	3,2843	3,2399	3,2171	3,2141	3,2261	3,2585
3,1223	0,0533	3,1425	3,1071	3,0922	3,0956	3,1124	3,1419
3,7005	0,0625	2,9874	2,9632	2,9563	2,9631	2,9858	3,0228
galactose + água							
$\kappa_s / 10^{-10} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^2$							
0	0	4,5565	4,4096	4,3122	4,2515	4,2213	4,2238
0,1719	0,0031	4,4288	4,2919	4,2063	4,1560	4,1407	4,1585
0,3535	0,0063	4,3127	4,1860	4,0933	4,0621	4,0568	4,0730
0,5486	0,0098	4,1893	4,0722	3,9987	3,9642	3,9623	3,9607
0,7572	0,0135	4,0662	3,9622	3,8803	3,8557	3,8578	3,8784
0,9796	0,0173	3,9441	3,8502	3,7883	3,7549	3,7514	3,7828
1,2170	0,0215	3,8169	3,7328	3,6813	3,6561	3,6642	3,6890
1,4757	0,0259	3,7149	3,6384	3,5932	3,5748	3,5795	3,6108
1,7528	0,0306	3,5661	3,5011	3,4650	3,4521	3,4609	3,5048
1,9803	0,0344	3,4471	3,3913	3,3632	3,3604	3,3658	3,4001
2,4143	0,0417	3,3050	3,2596	3,2377	3,2360	3,2627	3,2778
lactose + água							
$\kappa_s / 10^{-10} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^2$							
0	0	4,5565	4,4096	4,3122	4,2515	4,2213	4,2238
0,0568	0,0010	4,4842	4,3430	4,2496	4,1949	4,1699	4,1760
0,1111	0,0020	4,4171	4,2847	4,1940	4,1518	4,1303	4,1369
0,1664	0,0030	4,3517	4,2220	4,1407	4,0924	4,0649	4,0628
0,2415	0,0043	4,2657	4,1438	4,0757	4,0259	4,0189	4,0128
0,3085	0,0055	4,1980	4,0775	4,0084	3,9663	3,9570	3,9665
0,3785	0,0068	4,1170	4,0110	3,9416	3,9115	3,9030	3,9297
0,4519	0,0081	4,0451	3,9412	3,8750	3,8485	3,8406	3,8499
0,5286	0,0094	3,9768	3,8785	3,8164	3,7871	3,7822	3,8038
0,6200	0,0110	3,8835	3,7950	3,7418	3,7101	3,7168	3,7429

**APÊNDICE D – DADOS DE VOLUME MOLAR APARENTE E COMPRESSÃO
ISENTRÓPICA MOLAR APARENTE PARA OS SISTEMAS GLICOSE,
GALACTOSE E LACTOSE EM ÁGUA**

Tabela D.1 – Valores de volume molar aparente para os carboidratos em meio aquoso em diferentes temperaturas e a 1 atm.

$w_c / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	x_1	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
glicose + água							
$V_m^{app} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$							
0	0	-	-	-	-	-	-
0,2316	0,0042	111,59	113,91	113,19	119,20	127,21	144,22
0,4827	0,0086	111,68	112,23	113,46	116,27	122,93	135,43
0,7554	0,0134	111,90	112,58	114,84	115,48	121,89	128,95
1,0574	0,0187	112,12	113,35	113,53	115,58	118,02	124,56
1,3880	0,0244	112,22	112,97	113,85	118,12	118,98	121,12
1,7530	0,0306	112,69	113,65	115,16	118,35	120,81	123,50
2,1530	0,0373	112,36	113,23	114,15	115,44	118,91	119,81
2,6072	0,0449	112,24	113,04	113,63	114,26	114,85	115,53
3,1223	0,0533	113,13	113,77	114,46	115,24	117,10	116,77
3,7005	0,0625	113,14	113,89	114,62	115,13	115,77	116,65
galactose + água							
$V_m^{app} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$							
0	0	-	-	-	-	-	-
0,1719	0,0031	109,12	109,22	110,55	113,72	121,25	141,96
0,3535	0,0063	110,00	110,69	112,29	120,45	129,45	140,57
0,5486	0,0098	110,25	110,93	112,41	116,44	122,75	121,14
0,7572	0,0135	110,13	111,76	112,20	113,51	118,44	124,98
0,9796	0,0173	110,76	111,96	112,13	113,09	114,00	119,33
1,2170	0,0215	110,08	111,07	111,94	112,76	114,63	117,29
1,4757	0,0259	112,02	112,89	113,81	114,77	115,65	119,71
1,7528	0,0306	110,08	110,95	111,87	112,64	113,60	117,61
1,9803	0,0344	108,69	109,59	110,70	112,48	111,94	113,83
2,4143	0,0417	110,24	111,12	111,90	112,74	114,98	117,20
lactose + água							
$V_m^{app} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$							
0	0	-	-	-	-	-	-
0,0568	0,0010	226,72	225,19	227,30	224,10	208,15	228,92
0,1111	0,0020	226,70	233,38	230,06	237,69	240,25	249,62
0,1664	0,0030	226,40	227,28	233,20	221,41	221,29	206,54
0,2415	0,0043	226,39	227,93	243,83	221,40	239,54	234,05
0,3085	0,0055	229,62	227,88	238,43	225,44	229,82	233,29
0,3785	0,0068	227,09	229,85	233,00	225,56	232,12	241,50
0,4519	0,0081	226,56	228,00	229,29	220,47	224,82	230,29
0,5286	0,0094	228,02	229,50	231,09	217,22	219,15	225,54
0,6200	0,0110	226,40	229,79	232,79	222,72	221,49	226,03

Tabela D.2 – Valores de compressão isentrópica molar aparente para os carboidratos em meio aquoso em diferentes temperaturas e a 1 atm.

$w_c / \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	x_1	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	343,15 K
glicose + água							
$K_{s,m}^{app} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$							
0	0	-	-	-	-	-	-
0,2316	0,0042	-20,32	-14,19	-12,78	-5,76	5,45	18,24
0,4827	0,0086	-18,42	-14,12	-10,74	-7,11	0,87	9,09
0,7554	0,0134	-17,23	-12,97	-8,93	-6,07	-0,18	4,40
1,0574	0,0187	-16,10	-11,56	-8,79	-5,56	-2,07	3,31
1,3880	0,0244	-15,06	-11,01	-7,83	-2,70	-0,52	2,13
1,7530	0,0306	-13,46	-9,44	-5,96	-1,86	1,42	4,36
2,1530	0,0373	-12,90	-9,02	-6,01	-3,29	0,60	2,25
2,6072	0,0449	-12,02	-8,44	-5,78	-3,56	-1,79	-0,25
3,1223	0,0533	-9,81	-6,55	-3,99	-1,80	0,31	1,23
3,7005	0,0625	-8,67	-5,51	-3,05	-1,13	0,59	2,05
galactose + água							
$K_{s,m}^{app} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$							
0	0	-	-	-	-	-	-
0,1719	0,0031	-26,05	-21,89	-15,58	-9,00	2,49	20,16
0,3535	0,0063	-21,66	-17,18	-16,44	-5,30	5,16	13,59
0,5486	0,0098	-20,88	-16,61	-12,65	-6,86	0,58	-1,10
0,7572	0,0135	-20,09	-15,06	-13,95	-9,15	-3,15	1,79
0,9796	0,0173	-18,94	-14,24	-11,42	-8,85	-6,05	-0,92
1,2170	0,0215	-18,87	-14,40	-11,05	-8,30	-4,58	-1,70
1,4757	0,0259	-15,51	-11,42	-8,22	-5,39	-2,85	0,72
1,7528	0,0306	-17,35	-13,22	-9,96	-7,28	-4,82	-0,76
1,9803	0,0344	-18,65	-14,48	-11,07	-7,75	-6,28	-3,86
2,4143	0,0417	-15,49	-11,62	-8,63	-6,10	-2,89	-1,68
lactose + água							
$K_{s,m}^{app} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$							
0	0	-	-	-	-	-	-
0,0568	0,0010	-24,53	-19,01	-13,81	0,64	2,13	16,24
0,1111	0,0020	-24,21	-12,26	-10,20	14,57	22,24	29,25
0,1664	0,0030	-23,56	-16,42	-6,97	1,09	1,54	-7,37
0,2415	0,0043	-22,86	-15,29	0,63	1,63	17,23	11,11
0,3085	0,0055	-19,03	-14,47	-3,50	2,69	10,23	13,53
0,3785	0,0068	-21,67	-12,89	-6,51	3,93	11,32	21,25
0,4519	0,0081	-20,64	-13,54	-8,24	1,19	6,95	10,23
0,5286	0,0094	-18,21	-11,29	-6,02	-0,16	4,67	10,55
0,6200	0,0110	-19,78	-11,75	-5,36	0,55	5,61	11,11

APÊNDICE E – DIFERENÇAS EXPERIMENTAIS DE DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM PARA OS SISTEMAS GLICOSE, GALACTOSE E LACTOSE EM ÁGUA

Tabela E.1 – Diferenças experimentais de densidade e velocidade do som para os carboidratos aquosos em diferentes temperaturas e a pressão atmosférica.

w_c	$\Delta\rho^a$	Δu^b	$\Delta\rho$	Δu								
mol·kg ⁻¹	kg·m ⁻³	m·s ⁻¹	kg·m ⁻³	m·s ⁻¹	kg·m ⁻³	m·s ⁻¹	kg·m ⁻³	m·s ⁻¹	kg·m ⁻³	m·s ⁻¹	kg·m ⁻³	m·s ⁻¹
T = 293,15 K			T = 303,15 K		T = 313,15 K		T = 323,15 K		T = 333,15 K		T = 343,15 K	
glicose + água												
0,2316	15,50	15,23	15,00	13,97	15,20	13,29	13,90	12,43	12,20	10,34	8,60	10,65
0,4827	31,40	30,80	31,20	28,32	30,70	26,55	29,50	25,31	26,60	22,67	21,20	23,80
0,7554	47,60	47,73	47,20	43,89	45,70	41,19	45,40	37,83	41,10	36,11	36,50	36,68
1,0574	64,40	66,19	63,30	60,86	63,30	56,26	61,50	52,83	59,40	48,97	53,50	47,16
1,3880	81,70	85,97	80,90	79,02	80,00	73,10	74,90	67,61	74,20	62,79	72,00	58,83
1,7530	98,90	106,42	97,60	97,75	95,50	90,48	90,90	84,02	87,60	77,92	84,10	73,12
2,1530	11,70	129,64	116,30	118,91	114,90	109,90	112,90	101,94	107,00	94,43	106,00	88,57
2,6072	137,20	154,81	135,70	142,51	134,80	131,94	133,90	122,37	133,20	114,06	132,40	106,55
3,1223	154,90	178,46	153,60	164,25	152,30	152,16	150,90	141,23	146,90	133,89	148,60	124,89
3,7005	175,10	206,30	173,30	189,92	171,70	175,96	170,90	163,55	169,90	152,03	168,30	142,89
galactose + água												
0,1719	12,00	12,26	12,00	11,42	11,80	10,00	11,30	8,79	10,10	7,05	6,80	6,74
0,3535	23,90	23,42	23,70	21,66	23,20	22,31	20,50	19,43	17,60	17,18	14,10	17,24
0,5486	36,20	36,33	35,90	33,71	35,20	31,36	33,20	28,75	30,10	25,96	31,10	25,89
0,7572	49,00	49,70	47,90	45,95	47,70	45,43	46,90	40,12	43,60	36,63	39,30	36,13
0,9796	61,40	64,11	60,40	59,04	60,40	54,79	59,70	51,40	59,10	46,99	54,60	44,12
1,2170	75,30	79,46	74,30	73,15	73,50	67,74	72,80	62,79	71,00	56,73	68,40	53,62
1,4757	86,40	92,62	85,40	85,29	84,40	79,00	83,40	72,89	82,60	66,77	77,70	63,76
1,7528	103,10	112,92	101,90	103,98	100,70	96,22	99,80	88,92	98,70	81,98	93,00	76,27
1,9803	116,60	130,37	115,20	120,05	113,50	111,04	110,70	102,80	112,10	94,75	109,30	88,74
2,4143	133,50	152,35	131,90	140,29	130,60	129,76	129,30	120,13	125,20	110,66	121,30	110,00
lactose + água												
0,0568	7,50	6,32	7,60	5,76	7,50	5,43	6,70	5,14	7,60	3,54	6,50	3,70
0,1111	14,50	12,39	13,80	11,34	14,20	10,42	11,50	9,41	11,30	8,06	10,40	7,96
0,1664	21,50	18,42	21,40	16,86	20,50	15,47	19,60	14,34	19,70	13,97	22,10	12,89
0,2415	30,70	26,68	30,40	24,41	26,80	22,91	28,00	20,64	24,00	19,55	25,40	20,04
0,3085	37,70	33,65	38,30	30,92	35,30	29,39	34,10	27,63	33,00	24,76	32,20	23,87
0,3785	46,50	42,03	45,60	38,17	44,60	35,49	41,20	33,15	39,10	30,88	36,10	28,19
0,4519	54,90	49,38	54,40	45,27	54,00	41,76	50,60	38,78	49,00	36,02	47,00	35,98
0,5286	62,50	56,93	61,90	52,20	61,30	48,27	59,90	44,46	59,20	40,37	56,40	38,31
0,6200	72,90	67,74	71,10	62,47	69,60	57,69	65,90	56,27	66,90	48,42	64,70	44,81

$$^a\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{água}}; \quad ^b\Delta u = u - u_{\text{água}}$$