

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS AVANÇADO POÇOS DE CALDAS

BRUNO DIAS DE SOUZA

**APRIMORAMENTO DA METODOLOGIA DE HANSEN UTILIZANDO
MICROSCOPIA ÓPTICA COM CONTROLE DE TEMPERATURA**

Poços de Caldas/MG

2017

BRUNO DIAS DE SOUZA

**APRIMORAMENTO DA METODOLOGIA DE HANSEN UTILIZANDO
MICROSCOPIA ÓPTICA COM CONTROLE DE TEMPERATURA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Engenharia química.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S729a Souza, Bruno Dias de.

Aprimoramento da metodologia de Hansen utilizando microscopia óptica com controle de temperatura / Bruno Dias de Souza. -- Poços de Caldas/MG, 2017.

116 f. –

Orientador(a): Marlus Pinheiro Rolemberg.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2017.

Bibliografia.

1. Solubilidade. 2. Microscopia. 3. Controle de temperatura. I. Rolemberg, Marlus Pinheiro. II. Título.

CDD – 660.2

BRUNO DIAS DE SOUZA

**APRIMORAMENTO DA METODOLOGIA DE HANSEN UTILIZANDO
MICRÔSCOPIA ÓPTICA COM CONTROLE DE TEMPERATURA**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Engenharia Química.

Aprovado em: 10 de Novembro de 2017 .



Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg (orientador)
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof.ª Dr.ª Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Instituição: Universidade de São Paulo - USP



Prof.ª Dr.ª Cintia Bernardo Gonçalves
Instituição: Universidade de São Paulo - USP



Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus nosso Senhor que cuidou de tudo desde o princípio e a Maria Santíssima, nossa mãe do céu.

À minha esposa Gisele que esteve ao meu lado por toda esta caminhada.

À minha família por sempre ser a minha “rocha firme”.

Ao meu orientador prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg pela extensa colaboração, orientação, paciência, pelos conhecimentos e experiências compartilhados, por todo o empenho e esforço dispendido em prol do programa de pós-graduação em engenharia química da Unifal.

À banca examinadora que se disponibilizou e deu valiosa atenção e colaboração ao trabalho.

Aos professores Rafael e Rodrigo que compartilharam de seus conhecimentos e auxiliaram este trabalho desde seu início.

À Unifal por propiciar condições para que esta pós-graduação pudesse existir, por toda a estrutura física disponibilizada.

À Unicamp e FAPESP (2012/05027-1) que disponibilizaram equipamentos do LEF por meio da prof.^a Mariana que com seu auxílio e atenção contribuiu enormemente para o trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios da Unifal: Alessandra, Cochise, Cristiano, Eveline, Guilherme, Luana, Marcel, Mansueto, Talita e Valéria pelo apoio e amizade. E também à Ana Paula por todo o incentivo dado no tempo que trabalhou comigo. À Denílza pela atenção prestada e agradável companhia diária.

Aos colegas do LEF, Juliana, Filipe, Rafael e Nathália pela ajuda essencial que recebi.

À secretária da pós-graduação, especialmente à Mayara pela paciência e auxílio prestado.

Aos professores da Unifal, que fizeram parte de minha formação acadêmica e que contribuíram com seus conhecimentos, sobretudo na pós-graduação.

Aos amigos e companheiros do mestrado, que acompanharam e sofreram junto comigo nesta gratificante caminhada: Josivan, Luan, Patrícia, Diego Nicola, Diego Valim, Bruno Remédio, Celso, Pedro, Leonardo, Marcela, Matheus, Sabrina e Rafaela.

Aos amigos do Joc, Elias, Wander, Samara, Matheus, Wallison, Webert, Duda, Karina, Bia, Paulinho, Léo, Cristian, Aline, Bella, Wesley, Henrique, Itamara, Tiago e padre Bruce pela amizade e companheirismo. Aos amigos Karla, Jéssica, João Gabriel, Pâmela, Paula, Mirabelle. Aos amigos do coração, Elder e João Paulo.

“Com efeito, de tal modo Deus amou o mundo, que lhe deu seu Filho único, para que todo o que nele crer não pereça, mas tenha a vida eterna. ”

(Evangelho de São João 3, 16)

RESUMO

Charles Hansen propôs descrever a solubilidade em três parâmetros: um de dispersão, um polar e outro de ligações de hidrogênio, que podem ser obtidos a partir dos parâmetros de solubilidade de outras substâncias de forma gráfica. Os parâmetros dos solventes, assumidos como coordenadas cartesianas, são analisados em um algoritmo computacional de ajuste de função para obter os parâmetros do soluto e uma esfera de solubilidade que engloba todos os solventes que solubilizam o soluto. Sabe-se que, variações de temperatura do sistema não afetam de forma relevante os valores dos parâmetros de solubilidade, mas também se sabe que um aumento de temperatura pode aumentar a quantidade solubilizada de um soluto e assim, solventes antes considerados maus podem se converter em bons solventes. Com isso, este trabalho visou avaliar os parâmetros de solubilidade de Hansen de dois solutos, ácido esteárico e palmítico, em 20 diferentes solventes puros e 10 misturas de solventes, por meio de sua metodologia, aprimorada com o uso da microscopia óptica com controle de temperatura. Tal modificação visou determinar a temperatura de saturação dos solutos em diferentes solventes e assim encontrar um patamar de temperatura ótimo de trabalho para se obter uma proporção igualitária entre bons e maus solventes que é uma condição que favorece a obtenção de parâmetros e raio de solubilidade mais precisos. Os resultados obtidos pela microscopia (ensaios dinâmicos) apresentaram bastante similaridade com a metodologia tradicional (ensaios estáticos). Ambos ensaios encontraram para o ácido palmítico que a uma temperatura de 22 °C obtém-se quantidades equilibradas de bons e maus solventes. Para o ácido esteárico, esta temperatura foi de 28 °C nos ensaios estáticos e 31 °C nos ensaios dinâmicos. Pode-se perceber que nestas condições as quantidades de bons e maus solventes foram próximas, o que propiciou um ajuste e obtenção de parâmetros de solubilidade mais precisos. Pode-se constatar o aumento do raio de solubilidade e uma diminuição do número de anomalias com o aumento da temperatura. Diante dos resultados obtidos, foi possível afirmar que o aprimoramento sugerido pode substituir os ensaios propostos pela metodologia de Hansen trazendo ganhos de tempo decorrido de análise e em precisão do ajuste. Portanto, sugere-se que a metodologia de Hansen seja executada nas temperaturas de 31 °C para o ácido esteárico e 22 °C para o ácido palmítico.

Palavras-chave: Metodologia de Hansen. Parâmetros de solubilidade. Microscopia óptica. Temperatura de saturação.

ABSTRACT

Charles Hansen proposed to describe the solubility in three parameters: a dispersion, a polar and another of hydrogen bonding parameters, which can be graphically obtained from the solubility parameters of other substances. The solvents parameters, assumed as Cartesian coordinates, are analyzed in a computational function adjustment algorithm and a solubility sphere that encompasses all solvents that solubilize the solute. Variations in temperature of the system do not significantly affect the values of the solubility parameters, but an increase in temperature can increase the solubilized amount of a solute. Consequently, solvents previously considered bad may become good solvents. The aim of this work was to evaluate the Hansen solubility parameters by means of its methodology in 20 different pure solvents and 10 solvent mixtures, improved with the use of optical microscopy with temperature control. The purpose of this modification was to determine the saturation temperature of the solute in different solvents and to find an optimum working temperature level to obtain similar amounts of good and bad solvents, which is a condition that favors the achievement of more precise parameters and solubility radius. The results obtained by the microscopy (dynamic tests) have presented great similarity with the traditional methodology (static tests). Both tests found that at 22 °C, balanced amounts of good and bad solvents are obtained for palmitic acid. For stearic acid, it was found this condition at 28 °C for static tests and 31 °C for dynamic tests. It could also be noticed that it is possible to find a temperature range in which the amounts of good and bad solvents are similar. It also allowed an adjustment and obtaining of parameters of more precise solubility. It was possible to verify the increase in solubility radius and decrease in the number of anomalies with increasing temperature. From the obtained results, it was possible to affirm that the suggested improvement can replace the tests proposed by the Hansen methodology, carrying time gains from analysis and accuracy of the adjustment performed in the computational stage. Therefore, it is suggested that Hansen methodology be performed at 31 °C for stearic acid and 22 °C for palmitic acid.

Keywords: Hansen methodology. Solubility parameters. Optical microscopy. Saturation temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Parâmetros de solubilidade da água vs. Temperatura.....	27
Figura 2 - Parâmetros de solubilidade da amônia vs. Temperatura.	28
Figura 3 - Representação dos parâmetros de solubilidade de Hansen em sistema de coordenadas.	31
Figura 4 - Parâmetros de solubilidade de Hansen de alguns solventes.	34
Figura 5 - Esfera de solubilidade.....	35
Figura 6 - Exemplo de gráfico bidimensional.	38
Figura 7 - Zona de solubilidade de possíveis misturas de solventes.	39
Figura 8 - Exemplo de gráfico ternário para parâmetros de solubilidade de Hansen.....	39
Figura 9 - Desenho esquemático de um microscópio de luz transmitida com polarização da luz.	42
Figura 10 - Microscópio de luz polarizada equipado com dispositivo <i>hot-stage</i> . Imagem do equipamento da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Campinas.	44
Figura 11 - Microscópio equipado com dispositivo <i>hot-stage</i>	50
Figura 12 - Sistema de agitação dos ensaios estáticos.....	53
Figura 13 - Frascos com misturas para análise de solubilidade.....	53
Figura 14 - Lâmina preparada com solução para microscopia.....	55
Figura 15 - Gráfico $\delta_P \times \delta_H$ da lista de solventes puros.....	60
Figura 16 - Gráfico $\delta_P \times \delta_H$ da lista de solventes puros e 10 misturas binárias.	60
Figura 17 - Gráfico ternário da lista de solventes puros e suas combinações com a lista de todas as substâncias disponibilizadas por Hansen (2007).....	61
Figura 18 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido esteárico, segundo os ensaios de solubilidade.	63
Figura 19 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido palmítico, segundo os ensaios de solubilidade.	63
Figura 20 - Imagens de microscopia <i>hot-stage</i> de rampa de aquecimento com taxa de 1 °C/min da mistura ácido esteárico/aldeído benzoico. a) 25,5 °C b) 35,5 °C c) 38,2 °C d) 40,8 °C.....	65
Figura 21 - Imagens de microscopia <i>hot-stage</i> de rampa de aquecimento com taxa de 1 °C/min da mistura ácido palmítico/nitrobenzeno. a) 33,1 °C b) 38,7 °C c) 41,0 °C d) 42,5°C.	65
Figura 22 - Fases cristalinas do ácido esteárico em acetato de etila/isopropanol 40/60 em três diferentes rampas de resfriamento a 5 °C/min a uma mesma temperatura.....	67
Figura 23 - Fases cristalinas do ácido palmítico em acetato de etila/ácido acético 60/40 em três diferentes rampas de resfriamento a 5 °C/min a uma mesma temperatura.....	67
Figura 24 - Taxa de aquecimento X temperatura de saturação do soluto para uma mistura de ácido esteárico/n-hexano.	68

Figura 25 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido esteárico, segundo método dinâmico por meio das temperaturas de saturação obtidas pela microscopia.....	71
Figura 26 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido palmítico, segundo método dinâmico por meio das temperaturas de saturação obtidas pela microscopia.....	71
Figura 27 - Representação $\delta_P \times \delta_H$ para os parâmetros calculados e valores da literatura citados por Hansen (2007) para o ácido esteárico.....	78
Figura 28 - Representação $\delta_P \times \delta_H$ para os parâmetros calculados e valores da literatura citados por Peña-Gil (2016) para o ácido palmítico.	79
Figura 29 - Representação tridimensional dos parâmetros do ácido esteárico obtidos por meio da microscopia e comparados com valores de Hansen (2007).	79
Figura 30 - Representação tridimensional dos parâmetros do ácido esteárico obtidos por meio da microscopia e comparados com valores de Peña-Gil (2016).....	80
Figura 31 - Variação dos parâmetros de solubilidade do ácido esteárico com a temperatura obtidos por meio da temperatura de saturação observada na microscopia.	82
Figura 32 - Variação dos parâmetros de solubilidade do ácido palmítico com a temperatura obtidos por meio da temperatura de saturação observada na microscopia.	82
Figura 33 - Variação do raio de solubilidade com a temperatura para o ácido esteárico.	83
Figura 34 - Variação do raio de solubilidade com a temperatura para o ácido palmítico.	83
Figura 35 - Relação entre número de anomalias, raio de solubilidade e a temperatura para o ácido esteárico.	84
Figura 36 - Relação entre número de anomalias, raio de solubilidade e a temperatura para o ácido palmítico.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para alguns solventes (MPa ^{1/2}).	32
Tabela 2 - Solutos utilizados nos ensaios de solubilidade.	48
Tabela 3 - Lista de solventes.	49
Tabela 4 - Lista de solventes utilizados nos ensaios.	58
Tabela 5 - Misturas de solventes selecionadas.	62
Tabela 6 - Temperaturas de saturação obtidas da análise de microscopia <i>hot-stage</i>	69
Tabela 7 - Comparação de valores obtidos por Brusantin (2000) e deste trabalho para polímeros.	74
Tabela 8 - Parâmetros, raios e anomalias obtidos pelo algoritmo, segundo ensaios de solubilidade estáticos.	76
Tabela 9 - Parâmetros, raios e anomalias obtidos pelo algoritmo para o ácido esteárico, segundo ensaios dinâmicos por meio da microscopia.	77
Tabela 10 - Parâmetros, raios e anomalias obtidos pelo algoritmo para o ácido palmítico, segundo ensaios dinâmicos por meio da microscopia.	77

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ΔG_m	- Energia de Gibbs de mistura
ΔH_m	- Variação de entalpia de mistura
T	- Temperatura do sistema
ΔS_m	- Variação de entropia de mistura
ΔU_m	- Variação de energia interna de mistura
ΔV_m	- Variação de volume de mistura
c	- Densidade de energia coesiva
$\Delta_{vap}u$	- Variação de energia de vaporização
v^L, v_i, v	- Volume molar
$u_{líquido}$	- Energia interna do líquido
$u_{gás ideal}$	- Energia interna de um gás ideal
x_i	- Fração molar
Φ_i	- Fração volumétrica
c_{11}, c_{22}, c_{12}	- Tipos de interações entre as moléculas 1 e 2
u^E	- Energia interna molar em excesso da mistura ou variação de energia interna molar de mistura
$\delta, \delta T$	- Parâmetro de solubilidade de Hildebrand ou parâmetro de solubilidade total
E	- Energia coesiva total
E_D	- Energia coesiva de dispersão
E_P	- Energia coesiva polar
E_H	- Energia coesiva de ligações de hidrogênio
δ_D	- Parâmetro de solubilidade de dispersão de Hansen
δ_P	- Parâmetro de solubilidade polar de Hansen
δ_H	- Parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio de Hansen
IR	- Índice de refração
μ	- Momento dipolar
DIPPR	- Design Institute for Physical Property Research
N	- Número de hidroxilas presentes na molécula
α	- Coeficiente de expansão térmica
R_a	- Distância entre o centro da esfera de solubilidade e o ponto do solvente
R_o	- Raio de solubilidade, raio da esfera de solubilidade
RED	- Diferença de energia relativa ao raio de solubilidade
n, n_{SF}	- Número de solventes
A_i	- Função de erro relativo à posição do solvente em relação ao soluto
$F1$	- Função de ajuste dos parâmetros de solubilidade do soluto e do raio de solubilidade
$F2$	- Função de minimização do número de anomalias

FOA₁	- Somatório das distâncias entre coordenadas dos não-solventes que estão dentro da esfera
FOA₂	- Somatório das distâncias entre coordenadas dos bons solventes que estão fora da esfera
FOA₃	- Somatório das distâncias entre coordenadas de solventes parciais num intervalo de $\pm 10\%$ do raio da esfera
f_D, f_P, f_H	- Parâmetro de solubilidade de Teas
AcE/Ac	- Acetato de Etila/Acetona
AcE/Is	- Acetato de Etila/Isopropanol
AcE/AA	- Acetato de Etila/Ácido Acético
TcC/AcE	- Tetracloreto de Carbono/Acetato de Etila
TcC/Ac	- Tetracloreto de Carbono/Acetona
TcC/AA	- Tetracloreto de Carbono/Ácido Acético
TcC/Is	- Tetracloreto de Carbono/Isopropanol
Et/Ac	- Etanol/Acetona
Et/Tea	- Etanol/Trietanolamina
Met/Dms	- Metanol/Dimetilsulfóxido
AE	- Ácido esteárico
AP	- Ácido palmítico
nBF	- Número de bons solventes fora da esfera
nND	- Número de não-solventes dentro da esfera
sBF	- Somatório das distâncias dos bons solventes fora da esfera
sND	- Somatório das distâncias dos não-solventes dentro da esfera

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	SOLUBILIDADE	17
3.2	TEORIA DAS SOLUÇÕES REGULARES	18
3.3	MODELO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE	20
3.4	PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN	22
3.4.1	Parâmetro de Solubilidade de Dispersão (δ_D)	24
3.4.2	Parâmetro de Solubilidade Polar (δ_P)	25
3.4.3	Parâmetro de Solubilidade de Hidrogênio (δ_H)	26
3.5	EFEITOS DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN	26
3.6	DIFERENTES FORMAS DE OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE	29
3.7	METODOLOGIA DE HANSEN.....	30
3.7.1	Ensaio Experimental de Solubilidade	35
3.7.2	Programa de Ajuste dos Parâmetros	36
3.7.3	Formas de Apresentação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen	38
3.7.4	Aplicações da Metodologia de Hansen	40
3.8	MICROSCOPIA.....	41
3.8.1	Microscopia <i>Hot-Stage</i>	43
3.9	ÁCIDOS ESTEÁRICO E PALMÍTICO.....	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1	MATERIAIS	48
4.2	MÉTODOS	51
4.2.1	Critérios para Escolha de Solventes	51
4.2.2	Ensaio de Solubilidade Estáticos	52
4.2.3	Ensaio de Solubilidade Dinâmicos	54
4.2.4	Ajuste dos Dados e Obtenção dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	LISTA DE SOLVENTES	58
5.2	ENSAIOS DE SOLUBILIDADE ESTÁTICOS	62
5.3	ENSAIOS DE SOLUBILIDADE DINÂMICOS	64
5.3.1	Microscopia Óptica com controle de temperatura	64
5.3.2	Obtenção de Dados para a Metodologia de Hansen	70
5.4	AJUSTE DOS PARÂMETROS	73
6	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SOLUBILIDADE ESTÁTICOS	93
	APÊNDICE B - ALGORITMOS DE AJUSTE DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE	97
	APÊNDICE C - RESULTADOS DOS AJUSTES ENCONTRADOS PARA OS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE PARA OS ÁCIDOS ESTEÁRICOS E PALMÍTICO, EM CADA TEMPERATURA.	99

1 INTRODUÇÃO

O estudo sobre a solubilidade de compostos em solventes ou a miscibilidade entre líquidos é primordial no desenvolvimento de tecnologias para processos de separação, pois tal propriedade é amplamente utilizada nos processos industriais ou mesmo em ambiente laboratorial, como é o caso da indústria de tintas e revestimentos, de petróleo e indústria farmacêutica (HANSEN, 2007).

Uma teoria pioneira desenvolvida na tentativa de descrever a solubilidade de um soluto em um certo solvente foi a teoria das Soluções Regulares proposta por Joel Hildebrand (1950), que relacionou as forças de coesão entre moléculas em um parâmetro chamado *parâmetro de energia coesiva*. Porém, a teoria não conseguia prever adequadamente a solubilidade mútua (PRAUSNITZ, 1999).

Diante disso, Charles Hansen propôs uma nova teoria baseada na teoria de Hildebrand em que a solubilidade poderia ser descrita por três parâmetros: forças de dispersão, forças polares e forças de hidrogênio, as quais poderiam prever o comportamento do soluto em um meio. No entanto, as correlações utilizadas por Hildebrand para obter teoricamente os valores destes parâmetros não abrangiam todos os tipos de espécies químicas. Com isso, Hansen precisou ir mais longe. Ele propôs uma metodologia capaz de determinar estes parâmetros de substâncias que não eram possíveis com os métodos e correlações existentes (HANSEN, 2007).

A premissa básica da metodologia consiste em realizar uma análise visual qualitativa de um determinado composto em uma série de solventes cujos parâmetros de solubilidade de dispersão, polar e de ligações de hidrogênio são previamente conhecidos. Tomando estes parâmetros como coordenadas de um gráfico, os solventes e solutos são representados como pontos. A teoria também indica que quanto mais próximas as coordenadas de um solvente estiverem das coordenadas do soluto, melhor solvente ele será para este soluto. Logo, é possível relacionar os parâmetros conhecidos dos solventes com as informações sobre solubilidade obtidas da análise visual da interação entre os solventes e o soluto. Utilizando-se de programas de ajuste de dados, obtém-se valores para os parâmetros de solubilidade do soluto analisado além de um raio crítico de solubilidade o qual produz uma esfera que visa englobar todos os bons solventes tendo como coordenadas de seu centro os parâmetros do soluto. Como pode-se perceber, esta é uma técnica simples e rápida, e é uma das metodologias mais utilizadas atualmente na estimativa de parâmetros de solubilidade (HANSEN, 2007).

Os parâmetros de solubilidade encontram uma larga aplicação no setor de desenvolvimento industrial, principalmente na área de fármacos, tintas e como metodologia para seleção prévia de solventes em processos químicos.

O principal desafio da técnica consiste em selecionar um conjunto de substâncias em que parte delas consiga solubilizar o soluto e que outra parte não consiga, de modo a se determinar com maior precisão a esfera de solubilidade. Como não se sabe previamente o comportamento do soluto, corre-se o risco de que grande parte das substâncias solubilize o composto avaliado ou até mesmo que grande parte não consiga solubilizar. Em qualquer um dos casos, a determinação dos parâmetros de Hansen seria prejudicada.

Hansen (2007) destaca que a técnica pode ser realizada à temperatura ambiente porque sua variação pouca influencia na determinação dos parâmetros de solubilidade. Em outras palavras, o autor afirma que estes parâmetros possuem seus valores muito pouco afetados caso a temperatura do sistema seja alterada. Contudo, sabe-se que aumentando a temperatura de um composto pouco solúvel, este pode ser totalmente solubilizado, o que afetaria os resultados da avaliação qualitativa de solubilidade e seu raio crítico. Diante desta observação, é possível afirmar que se alterando a temperatura na qual os ensaios de solubilidade são realizados consegue-se alterar a solubilidade de uma substância num dado solvente e, conseqüentemente, obter quantidades parecidas de bons e maus solventes, que é uma condição desejada para que se encontre parâmetros de solubilidade mais precisos.

Para avaliar a importância da variação da temperatura na determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen e do raio de solubilidade de um soluto, o presente trabalho visou avaliar a influência da temperatura utilizando novas técnicas para análise de solubilidade, e assim, propor possíveis melhorias na metodologia clássica. Nesta proposta, foi possível modificar o número de bons solventes alterando-se o valor de temperatura dos ensaios.

Nesta dissertação, será apresentada na seção 2 a revisão bibliográfica levantada para entender com maior profundidade o tema a ser abordado. Será visto um estudo termodinâmico relativo ao tema, uma introdução do conceito de parâmetro de solubilidade e suas implicações, a metodologia desenvolvida por Hansen em detalhes e por fim, será descrito um estudo básico da técnica de microscopia aplicada com controle de temperatura.

A seção 4 apresentará os materiais e equipamentos, bem como os métodos aplicados para os experimentos que foram necessários. Nesta seção, será descrito como foi executada a metodologia de Hansen, como foi realizada a modificação proposta através da microscopia com

controle de temperatura e com quais algoritmos foram realizados os cálculos para a obtenção dos parâmetros.

Na seção 5 serão apresentados os resultados e a discussão pertinente à proposta. Por fim, serão apresentadas as conclusões encontradas e todas as referências estudadas. Adicionalmente, esta dissertação contém três apêndices que trazem resultados dos experimentos e das simulações obtidas a partir dos dados da técnica de microscopia.

2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

GERAL: Avaliar os parâmetros de solubilidade de Hansen obtidos por meio da metodologia de Hansen aprimorada com o uso da microscopia óptica equipada com controle de temperatura.

ESPECÍFICOS:

- a) Selecionar um conjunto de solventes com representantes das principais funções químicas para aplicação da metodologia de Hansen.
- b) Estimar a solubilidade dos solutos ácido esteárico e ácido palmítico nos solventes selecionados utilizando a técnica de microscopia com controle de temperatura.
- c) Construir um algoritmo de ajuste e otimização dos parâmetros de solubilidade, adaptado aos resultados da microscopia.
- d) Determinar os parâmetros de Hansen com base nos dados experimentais obtidos pela microscopia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção trará o embasamento necessário para o estudo da metodologia de Hansen e dos parâmetros de solubilidade. A seção 3.1 descreverá inicialmente o conceito relativo ao fenômeno de solubilidade no qual está a origem da teoria. Em seguida, na seção 3.2 e 3.3, será apresentado o embasamento termodinâmico com vistas à origem do parâmetro de solubilidade. Posteriormente, na seção 3.4 e 3.5, os parâmetros propostos por Hansen serão introduzidos juntamente com suas formas possíveis de obtenção e suas relações com a temperatura, estudo este que possui relevante importância para este trabalho. Na seção 3.7, serão descritos todos os detalhes da metodologia criada por Hansen para se obter os parâmetros de solubilidade e por fim, serão apresentadas algumas definições e ideias do funcionamento da técnica de microscopia e sua vertente para a observação de substâncias com controle da temperatura, na seção 3.8. Em um último tópico, as características relevantes e as básicas dos ácidos graxos esteárico e palmítico serão descritas para um melhor entendimento e apresentação dos resultados obtidos.

3.1 SOLUBILIDADE

Solubilidade é definida como a máxima quantidade dissolvida de uma substância em um dado solvente. Este conceito é fundamental em vários campos de pesquisa da química, física, ciências farmacêuticas e biológicas, etc. Ela pode fornecer informações sobre propriedades das substâncias, sobre sua estrutura e sobre suas interações intermoleculares (GONG et al., 2007). Pela definição da IUPAC, solubilidade é a composição analítica de uma mistura ou solução que está saturada com um dos componentes da mistura ou solução, expressa em termos de proporção do componente escolhido da mistura ou solução (IUPAC, 2008).

A definição da solubilidade está relacionada com as ligações intermoleculares que os compostos possuem. Apesar de bastante conhecida, a regra primitiva que afirma que, “semelhante dissolve semelhante”, na qual compostos polares tendem a se solubilizar em substâncias polares, não descreve corretamente todas as misturas. Hansen (2007) cita que as forças intermoleculares presentes em compostos orgânicos são principalmente interações apolares, ou também chamadas de forças de dispersão e experimentos iniciais com estes compostos corroboram com a referida regra. Porém, existem muitos outros tipos de interações intermoleculares tais como, as de dipolo permanente, dipolo induzido, ligações metálicas,

interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, etc., que podem afetar a solubilidade em diferentes intensidades.

Portanto, o processo de solubilização, que pode ser o fenômeno de dissolução de um sólido ou líquido (soluto) em outro líquido (solvente), requer que a energia de atração entre as moléculas do soluto (interações soluto-soluto) seja superada pela energia de interação das moléculas do solvente com as do soluto (interações solvente-soluto). Quando isto ocorre, há o rompimento destas ligações intermoleculares do soluto, passando este a interagir mais fortemente com moléculas do solvente (MARTINS et al., 2013).

A determinação e obtenção de dados de solubilidade é importante, pois dá-se de forma indireta uma estimativa da intensidade das interações moleculares. Estes dados podem ser obtidos por vários métodos que variam de acordo com o tipo de aplicação. Dentre eles, pode-se citar o método visual de observação do último cristal presente na solução. Nele, um sistema preparado com agitação analisa o desaparecimento dos cristais de compostos em solução submetidos a um aquecimento. Similarmente, microscópios equipados com sistemas de aquecimento controlado utilizam o mesmo princípio. Outro método de obtenção da solubilidade é por meio da condutividade elétrica, propriedade esta que é medida após uma mistura atingir o equilíbrio. Por fim, pode-se encontrar técnicas termo analíticas utilizadas para obter dados de solubilidade. Dentro desta classe, tem-se as técnicas de entalpietria, criometria, dilatométrica, raios-X com temperatura variável, análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (COHEN-ADAD; COHEN-ADAD, 2003).

3.2 TEORIA DAS SOLUÇÕES REGULARES

A origem dos parâmetros de solubilidade baseou-se na Teoria das Soluções Regulares (PRAUSNITZ, 1999). Do ponto de vista da Termodinâmica, em uma mistura de dois componentes, a energia de Gibbs de mistura (ΔG_m), a temperatura e pressão constantes, deve ser menor ou igual a zero para que o processo de solubilidade seja espontâneo. A energia de Gibbs é composta por duas contribuições, uma entálpica (ΔH_m) e outra entrópica (ΔS_m), como pode-se verificar pela Equação 1.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Deste modo, é preciso que a contribuição entrópica (ΔS_m) seja sempre maior que a contribuição entálpica para ocorrer espontaneidade e assim, ocorrer a dissolução do soluto no solvente.

Estudando propriedades de mistura de fluidos, van Laar (1910) propôs duas simplificações: que a variação de volume desta mistura seria nula, e a variação de entropia seria correspondente a uma solução ideal, ou seja, $\Delta S_m = 0$. Sabendo que

$$\Delta H_m = \Delta U_m + P\Delta V_m \quad (2)$$

pode-se afirmar que $\Delta G_m = \Delta U_m + P\Delta V_m - T\Delta S_m$

$$\Delta G_m = \Delta U_m \quad (3)$$

Evidentemente, a Equação 3 indica o valor de energia necessário para que a solubilidade ocorra espontaneamente. ΔU_m pode ser entendida como a quantidade de energia necessária para superar as interações soluto-soluto, obtida diretamente pelo calor de vaporização.

Logo, para que se pudesse provar empiricamente sua proposição, van Laar construiu um ciclo termodinâmico de três passos. O primeiro passo foi condicionar duas substâncias ao estado de gás ideal. Em seguida, promoveu-se a mistura e, por fim, a pressão e temperatura normais foram reestabelecidas. Logo, a variação de energia de mistura ΔU_m pode ser obtida somando-se as porções de cada etapa do ciclo termodinâmico. O problema principal de sua formulação teórica não se deu nestas simplificações, mas sim nas propriedades volumétricas utilizadas, as quais foram baseadas nas equações de Vander Waals. Com isso, van Laar não obteve resultados experimentais condizentes com sua teoria (PRAUSNITZ et al., 1999).

Alguns anos depois, Joel Hildebrand (1929) trabalhou com soluções de iodeto em vários solventes apolares e constatou suas propriedades termodinâmicas seguiam as proposições de van Laar. A estas soluções, Hildebrand denominou “soluções regulares”. Mais tarde, foram definidas como soluções cuja mistura de componentes sem excesso de entropia não produz variação do volume de mistura (PRAUSNITZ et al., 1999).

3.3 MODELO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

Trabalhando separadamente e ao mesmo tempo, Hildebrand e Scatchard (1931) chegaram à mesma conclusão. Ambos perceberam que a teoria de van Laar, que tinha sua base nas equações de van Der Waals, poderia ser utilizada sem levar em conta estas equações. Para isso, definiu-se o parâmetro “c” como densidade de energia coesiva, conforme Equação 4, que indica a vaporização completa de um líquido saturado para o estado de gás ideal,

$$c \equiv \frac{\Delta_{vap}u}{v^L} \quad (4)$$

em que $\Delta_{vap}u$ é a energia de vaporização e v^L o volume molar do líquido. Após este passo, os autores escreveram esta equação para uma mistura binária, conforme Equação 5 e assumiram que a energia poderia ser escrita como uma função quadrática. Consequentemente, isto implicou que o volume da mistura não iria variar, podendo ser reescrito como uma média dos volumes das substâncias puras (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$-(u_{líquido} - u_{gás\ ideal})_{mistura} = \frac{c_{11}x_1^2v_1^2 + 2c_{12}x_1x_2v_1v_2 + c_{22}x_2^2v_2^2}{(x_1v_1 + x_2v_2)} \quad (5)$$

As constantes c_{11} , c_{12} e c_{22} referem-se às interações entre moléculas da espécie 1, entre as moléculas 1 e 2 e entre as moléculas da espécie 2, respectivamente e x_i e v_i são as frações molares e volumes molares das espécies. Para simplificar a equação, utilizou-se frações volumétricas, Φ_1 e Φ_2 , que são definidas pelas Equações 6 e 7, obtendo-se a Equação 8. Em seguida, Hildebrand e Scatchard obtiveram a variação de energia de mistura que é também a energia de mistura em excesso, u^E , e fizeram alguns rearranjos algébricos obtendo a Equação 9 (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$\Phi_1 \equiv \frac{(x_1v_1)}{(x_1v_1 + x_2v_2)} \quad (6)$$

$$\Phi_2 \equiv \frac{(x_2 v_2)}{(x_1 v_1 + x_2 v_2)} \quad (7)$$

$$-(u_{\text{líquido}} - u_{\text{gás ideal}})_{\text{mistura}} = (x_1 v_1 + x_2 v_2)[c_{11} \Phi_1^2 + 2c_{12} \Phi_1 \Phi_2 + c_{22} \Phi_2^2] \quad (8)$$

$$u^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \Phi_1 \Phi_2 (c_{11} - 2c_{12} + c_{22}) \quad (9)$$

Por fim, os autores levaram em conta que as forças de atração entre as moléculas se davam principalmente devido às forças de dispersão. Com isso, permitia dizer que as constantes c_{11} , c_{12} e c_{22} poderiam se relacionar por média geométrica (Equação 10) (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$c_{12} = (c_{11} c_{22})^{1/2} \quad (10)$$

Isto permitiu que a Equação 9 pudesse ser simplificada como demonstra a Equação 11. Nesta equação, aparece pela primeira vez o parâmetro “ δ ”, denominado por Hildebrand como *parâmetro de solubilidade*, que representam os termos definidos pelas Equações 12 e 13. Esta relação de energia por volume é dada comumente nas unidades de $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ ou $\text{MPa}^{1/2}$ (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$u^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11)$$

$$\delta_1 \equiv c_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v} \right)_1^{1/2} \quad (12)$$

$$\delta_2 \equiv c_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} u}{v} \right)_2^{1/2} \quad (13)$$

Avaliando-se a Equação 11, é possível dizer que quanto mais próximos forem os valores de δ_i menor será o valor de u^E . Por conseguinte, considerando as afirmações feitas por van Laar, as quais dizem ser nulas as variações de volume e entropia da mistura, sua variação de energia de Gibbs de mistura será dada pela Equação 3, e é possível afirmar que haverá miscibilidade no sistema (PRAUSNITZ et al., 1999).

Assumindo que as substâncias ao se vaporizarem são gases ideais, o parâmetro de solubilidade pode ser obtido diretamente a partir da entalpia de vaporização, $\Delta_{\text{vap}}h$, conforme Equação 14 (PRAUSNITZ et al., 1999).

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}h - RT}{v} \right)_i^{1/2} \quad (14)$$

3.4 PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

Hildebrand e Scatchard conseguiram prever o comportamento de algumas soluções apolares. Porém, tal teoria não foi suficiente para descrever outros tipos de soluções. O parâmetro de solubilidade definido por Hildebrand foi uma forma de se medir as forças coesivas totais de uma substância. A teoria diz que substâncias com parâmetros de solubilidade próximos apresentam solubilidade. Entretanto, em misturas, como por exemplo, etanol e nitrometano que apresentam valores de δ próximos (26,1 e 25,1 MPa^{1/2}, respectivamente), a solubilidade entre as substâncias não ocorre (HANSEN, 2007).

Tais inconsistências foram estudadas e houveram outras tentativas de se aplicar o conceito de parâmetro de solubilidade. Burrell (1955) verificou a inconsistência de δ em relação a solventes com ligações de hidrogênio. Isto o fez propor uma classificação de solventes baseados nos parâmetros de Hildebrand e também na intensidade das ligações de hidrogênio dos compostos (BRUSANTIN, 2000).

Blanks e Prausnitz, em 1964, propuseram que os parâmetros de Hildebrand fossem divididos em duas porções: uma contribuição polar e outra apolar. Já Crowley (1966), desenvolveu uma proposta que classificava os solventes de acordo com três parâmetros: o primeiro sendo o parâmetro de Hildebrand, o segundo um parâmetro ligado às ligações de hidrogênio e o terceiro sendo o momento dipolar (BRUSANTIN, 2000).

Charles Hansen baseou-se na teoria de Hildebrand e Scatchard e propôs uma nova visão, na qual as substâncias teriam três principais interações intermoleculares. Segundo Hansen (2007), dentre as diversas interações existentes, as três maiores são:

- Interações apolares: que derivam de forças atômicas. São também chamadas de interações de dispersão. Como todas as moléculas são constituídas por átomos, é correto dizer que qualquer substância possui forças de dispersão;
- Interações polares: que têm sua origem nas interações dipolo permanente-dipolo permanente. Este tipo de interação é devido à presença de polaridade na molécula. Estas interações também são usualmente encontradas na maioria dos compostos;
- Interações devido às ligações de hidrogênio: tais ligações têm grande influência nas forças de coesão entre as moléculas e, obviamente, existem em substâncias que as apresentam, como por exemplo, compostos álcoois, glicerois, ácidos carboxílicos, etc.

Hansen (2007) afirmou que não foi necessário levar em conta os outros tipos existentes, visto que as supracitadas são as três principais contribuições. Além disso, levou-se em conta que no parâmetro de ligações de hidrogênio há não somente a contribuição das referidas ligações, mas também de outros tipos não inclusos nos parâmetros polar e apolar. Com isso, todas as possíveis contribuições estariam contabilizadas em um dos três parâmetros.

Com isso, Hansen equacionou cada uma das contribuições nas forças de coesão entre moléculas, através da Equação 15.

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (15)$$

E_D representa a energia coesiva de dispersão, E_P a energia coesiva polar e E_H a energia coesiva de ligações de hidrogênio. Dividindo a Equação 15 pelo volume molar “ v ”, obtém-se a densidade de energia coesiva definida por Hildebrand, conforme Equação 16.

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (16)$$

Esta equação pode ser descrita em termos do parâmetro de solubilidade total (de Hildebrand), “ δ ”, como demonstrado pela Equação 17.

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (17)$$

Com isso, a Equação 17 define os parâmetros parciais denominados como *parâmetros de solubilidade de Hansen*. Ela permite dizer que o parâmetro de solubilidade total proposto por Hildebrand, “ δ ”, pode ser dividido em três contribuições: “ δ_D ” o parâmetro de dispersão, “ δ_P ” o parâmetro polar e “ δ_H ” o parâmetro de ligações de hidrogênio (HANSEN, 2007).

Brusantin (2000) cita que compostos que possuem parâmetros de solubilidade de Hansen semelhantes tendem a ser solúveis entre si. O mesmo não poderia ser dito em relação ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand, principalmente quando se trata de substâncias polares.

3.4.1 Parâmetro de Solubilidade de Dispersão (δ_D)

O parâmetro δ_D de dispersão pode ser calculado como proposto por Blanks¹ (1964 apud HANSEN, 2007). Segundo seus autores, é possível obter o parâmetro de solubilidade através de homomorfismo, analisando somente o tamanho e forma das moléculas. Se o homomorfo de uma molécula polar for uma molécula apolar que tem tamanho e forma muito próximos, é possível calcular sua energia de vaporização fazendo a diferença entre a energia de vaporização total determinada experimentalmente e a energia de vaporização deste homomorfo apolar, na mesma temperatura reduzida (BATISTA, 2014).

Outros autores obtiveram o parâmetro de dispersão através do Índice de Refração (IR). Koenhen e Smolder (1975) obtiveram-no pela Equação 18 para solventes polares. Já Keller e Snyder (1971), calcularam o parâmetro δ_D para líquidos apolares e ligeiramente polares pela

¹ BLANKS, R.F.; PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems, Ind. Eng. Chem. Fundam., V. 3, n. 1, p. 1–8, 1964.

Equações 19 e 20. Abbott e Hansen (2008) obtiveram a Equação 21 que calcula δ_D para todos os tipos de solventes.

$$\begin{array}{l} \text{Koenhan e Smolder} \\ \text{(1975)} \end{array} \quad \delta_D = 9,55 \cdot IR - 5,55 \quad (18)$$

$$\begin{array}{l} \text{Keller e Snyder} \\ \text{(1971)} \end{array} \quad \begin{array}{l} \delta_D = 62,8x \\ \delta_D = -4,58 + 108x - 119x^2 + 45x^3 \\ \text{sendo } x = \frac{IR^2-1}{IR^2+2} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{para } x \leq 0,28 \\ \text{para } x > 0,28 \end{array} \quad \begin{array}{l} (19) \\ (20) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Abbott e Hansen} \\ \text{(2008)} \end{array} \quad \delta_D = \frac{IR-0,784}{0,0395} \quad (21)$$

3.4.2 Parâmetro de Solubilidade Polar (δ_P)

A primeira tentativa de se encontrar este parâmetro foi realizada por Blanks e Prausnitz (1964). Porém, sua estimativa levava em conta forças atrativas polares e também de ligações de hidrogênio. Posteriormente, Hansen e Skaarup (1967) utilizaram a equação de Böttcher (1952), na qual requer valores de momento de dipolo, volume molar, índice de refração e constante dielétrica. Uma versão simplificada da equação foi desenvolvida mais tarde por Hansen e Beerbower (1971), tendo como dados de entrada somente o momento dipolar (μ) e o volume molar (v) (HANSEN, 2007).

$$\delta_P = 37,4 \frac{\mu}{(v)^{1/2}} \quad (22)$$

A constante 37,4 ajusta o parâmetro para a unidade $\text{MPa}^{1/2}$. A Equação 22 tem sido amplamente utilizada devido à sua confiabilidade. Banco de dados, como o *Design Institute for Physical Property Research* (DIPPR), guardam dados padrões de volume molar e momento dipolar. Na hipótese de não existir algum dado, este pode ser estimado por similaridade com outros compostos ou por método de contribuição de grupos (HANSEN, 2007).

3.4.3 Parâmetro de Solubilidade de Hidrogênio (δ_H)

A princípio, o parâmetro de hidrogênio era obtido subtraindo-se os valores de energia de vaporização dos outros parâmetros da energia de vaporização total. Este meio ainda é utilizado, porém, métodos de contribuição de grupos tem se mostrado confiáveis para muitos tipos de substâncias. É o caso da Equação 23, proposta por Hansen e Skaarup (1967) que apresentaram uma estimativa de 5000 cal/mol para a energia de ligação de hidrogênio em cada grupo OH contido na molécula, valor este sugerido por Pimentel (1960) (HANSEN, 2007).

$$\delta_H = \sqrt{\frac{5000 \cdot N}{v}} \quad (23)$$

N é número de grupos OH e v o volume molar.

3.5 EFEITOS DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

Segundo Hansen (2007), muitas tentativas de se calcular os parâmetros de solubilidade à altas temperaturas foram realizadas. Porém, percebeu-se que os valores obtidos à 25 °C são satisfatórios não sendo necessário calculá-los em temperaturas maiores. Diante disto, assumiu-se que os três parâmetros de solubilidade têm uma equivalente dependência da temperatura. De fato, isto não é verdade porque as ligações de hidrogênio são de forma particular, mais sensíveis à temperatura. Tendo em vista que um aumento de temperatura poderá romper ou enfraquecer algumas ligações de hidrogênio, é correto dizer que o parâmetro de solubilidade deste tipo de ligação irá decrescer mais rapidamente que outros.

Sabe-se que o momento de dipolo não é dependente da temperatura. Porém, o volume pode variar com mudança nesta variável. Consequentemente, a densidade de energia coesiva também irá mudar. As equações 24, 25 e 26 estimam as influências em cada um dos parâmetros de solubilidade utilizando o coeficiente de expansão térmica (α) (HANSEN, 2007).

$$d\delta_D/dT = -1.25\alpha\delta_D \quad (24)$$

$$d\delta_P/dT = -0,5\alpha\delta_P \quad (25)$$

$$d\delta_H/dT = -(1,22 \times 10^{-3} + 0,5\alpha)\delta_H \quad (26)$$

Um aumento de temperatura implica em um geral aumento da solubilidade, bem como em um aumento da esfera de solubilidade e pode-se dizer também que implica em uma diminuição dos valores dos parâmetros de solubilidade, como mostra as Equações 24 a 26. Para polímeros com baixa solubilidade, é possível dizer que álcoois, fenóis, glicóis e éteres de glicol serão melhores solventes. Mas nem sempre isto ocorre. Pode acontecer que um bom solvente que esteja na região próxima a interface da esfera de solubilidade se torne um não-solvente com um aumento de temperatura (HANSEN, 2007).

Hansen (2007) calculou os parâmetros de solubilidade da água para uma ampla faixa de temperatura e constatou que a principal contribuinte para o parâmetro de solubilidade total são as ligações de hidrogênio (δ_h), como pode-se perceber pela Figura 1, enquanto que para as outras contribuições, δ_d e δ_p , a variação foi mínima. A Figura 2 apresenta a variação dos parâmetros de solubilidade da amônia quando submetida à variação de temperatura. Neste caso, a influência sobre eles foi maior, porém ainda assim pode ser negligenciada.

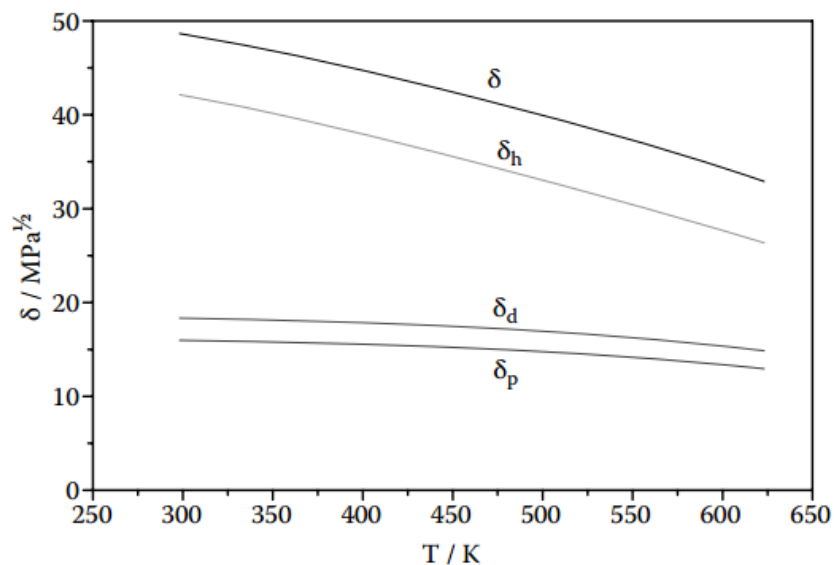


Figura 1 - Parâmetros de solubilidade da água vs. Temperatura.
Fonte: HANSEN, 2007.

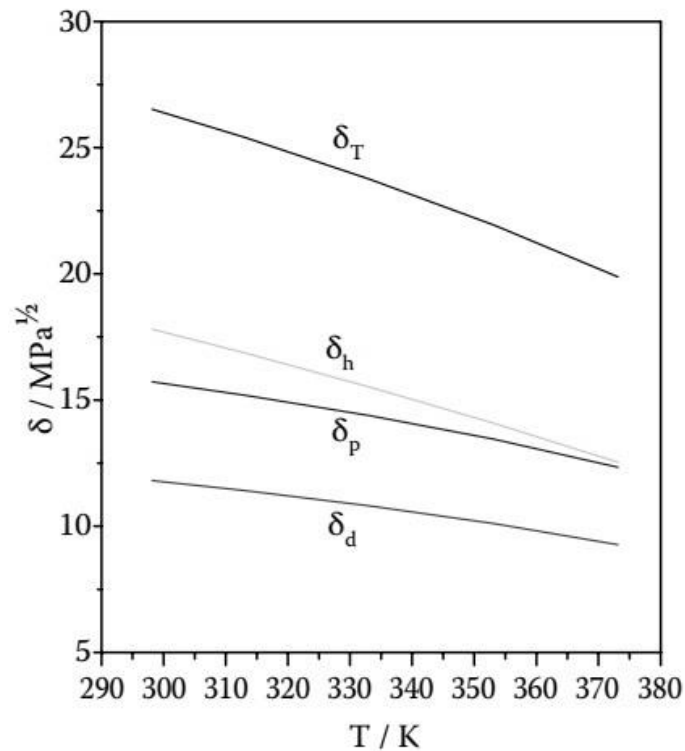


Figura 2 - Parâmetros de solubilidade da amônia vs. Temperatura.
Fonte: HANSEN, 2007.

Burrell² (1955 apud JAYASRI; YASEEN, 1979) avaliou o parâmetro de solubilidade total e disse que este, variando de 7,0 a 9,5, decrescia em média 0,014 para cada 1 °C aumentado. Com isso, afirmou que, embora este valor seja válido para apenas alguns tipos de compostos testados por ele, certamente a variação de δ com a temperatura não será significativa.

No estudo de Bagley et al.³ (1971 apud JAYASRI; YASEEN, 1979), analisou-se o efeito da temperatura nos parâmetros parciais de solubilidade de Hansen nas substâncias etanol, 1-propanol, 2-propanol, butanol e acetona. Variando-se a temperatura de 20 a 95 °C, encontrou-se que os parâmetros δ_D e δ_P sofrem variação desprezível, enquanto δ_H sofreu maior variação. Somente no caso da acetona a influência foi desprezível nos três parâmetros.

Chen et al. (2012) avaliou a influência da temperatura nos parâmetros de solubilidade. Foram utilizados programas que simulam as forças e interações moleculares e avaliou-se a influência da temperatura variando-a de 250 a 650 K em polímeros e comparou-se com valores experimentais para confirmar a acurácia do método. Observou-se que o volume específico, a energia coesiva, a densidade de energia coesiva e o parâmetro de solubilidade apresentaram

² BURRELL, H., Off. Dig., V. 27, n. 369, p. 726, 1955.

³ BAGLEY, E. B.; NELSON, T. P.; SCIGHANO, J. M., J. Paint Technol., V. 43, p. 35, 1971.

dependências da temperatura similares e uma mudança brusca em torno da temperatura de transição vítrea.

Portanto, é importante ressaltar que a variação de temperatura, embora influencie a solubilidade, não influencia, expressivamente, os parâmetros de solubilidade. Com isso, é possível determiná-los a temperatura ambiente e utilizar seus valores em sistemas com temperaturas maiores ou menores sem que haja prejuízo nos resultados, como afirma Hansen (2007).

3.6 DIFERENTES FORMAS DE OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

A metodologia desenvolvida por Hansen buscou obter os parâmetros de solubilidade parciais, δ_D , δ_P e δ_H , de forma prática e rápida a fim de ser utilizada por indústrias em seus laboratórios. Diante do amplo campo de aplicação destes parâmetros, outros autores buscaram obtê-los por formas e métodos alternativos.

Stefanis e Panayiotou (2008) desenvolveram um método que estima os parâmetros de solubilidade de Hansen para compostos orgânicos puros, por meio da teoria de contribuição de grupos. Nesta teoria, as predições são baseadas na estrutura molecular dos compostos e não é necessário nenhum dado experimental. Seus resultados foram bastante satisfatórios e sua técnica é atualmente muito utilizada para se ter uma estimativa dos valores dos parâmetros de solubilidade.

Adamska et al. (2008) propuseram um método baseado no procedimento de Lindvig et al. (2002), o qual utiliza o parâmetro de interação de Flory-Huggins relacionado com os parâmetros de solubilidade de Hansen. Juntamente com este procedimento, eles também utilizaram a cromatografia gasosa inversa que foi útil para se determinar o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

Eslamimanesh e Esmailzadeh (2010) obtiveram o parâmetro de solubilidade total de Hansen (parâmetro de Hildebrand) por meio de equação de estado proposta por eles. Seus resultados apresentaram os menores erros quando comparados com outras equações cúbicas como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, para mais de 250 substâncias.

Carvalho et al. (2013) determinaram o parâmetro de solubilidade de Hildebrand por microcalorimetria (μ DSC), espectroscopia ultravioleta e por meio da viscosidade intrínseca. As

substâncias poliestireno e poliestireno sulfurado tiveram seus parâmetros de solubilidade determinados por meio da viscosidade intrínseca (η). Os autores utilizaram tolueno e isopropanol como solventes e testaram as misturas com diferentes proporções. Estas misturas foram então colocadas em viscosímetro capilar e foram determinadas suas viscosidades intrínsecas, admitindo os parâmetros de solubilidade da mistura com maior viscosidade intrínseca como sendo os parâmetros de solubilidade dos solutos. De modo similar, a espectroscopia UV-vis foi utilizada para obter tais parâmetros, considerando os parâmetros do sistema que obteve a maior absorbância como sendo os mesmos para os solutos.

Segarceanu e Leca⁴ (1997 apud HANSEN, 2007) idealizaram um método que calcula os parâmetros de solubilidade de um polímero a partir de dados de viscosidade intrínseca deste polímero em diferentes solventes. A viscosidade intrínseca será maior para os melhores solventes para o polímero por causa da maior interação e maior extensão da cadeia polimérica.

3.7 METODOLOGIA DE HANSEN

Tendo como ponto de partida as equações 12 e 13 sugeridas por Hildebrand, na seção 3.3, o parâmetro de solubilidade é obtido por meio da energia de vaporização que é apresentada por sua vez através da completa vaporização da substância. Tomando como exemplo um polímero que está no estado sólido na temperatura ambiente, a obtenção desta energia de vaporização se torna mais difícil porque este composto tende a se degradar em temperaturas elevadas antes que se alcance sua vaporização. Por consequência, não é possível a obtenção dos parâmetros de solubilidade. A utilização das equações apresentadas na seção 3.4 para o cálculo dos três parâmetros de solubilidade é possível, porém, por se tratar de equações baseadas em um conjunto de dados, podem não encontrar o valor correto. Para isso, foi necessário utilizar métodos que pudessem basear-se em dados experimentais para obter os parâmetros de solubilidade. Hansen (2007) propôs uma metodologia para este fim com vistas para a indústria de tintas. Posteriormente, ampliou-se a aplicação deste método para diferentes tipos de materiais.

Esta metodologia define que os três parâmetros de solubilidade de Hansen podem ser relacionados como um sistema de coordenadas tridimensional. Assim, uma substância com seus

⁴ SEGARCEANU, O.; LECA, M. Improved method to calculate Hansen solubility parameters of a polymer, Prog. Org. Coat., V. 31, n. 4, p. 307–310, 1997.

três parâmetros definidos é representada como um ponto neste sistema tridimensional, como demonstra a Figura 3.

Esta forma gráfica de se avaliar os solventes é uma ferramenta muito útil, do ponto de vista prático. Neste método é possível verificar como seria a miscibilidade entre compostos avaliando apenas a semelhança entre cada um dos parâmetros de solubilidade. Conseqüentemente, estes compostos dispostos como pontos tridimensionais indicariam a miscibilidade caso estivessem próximos.

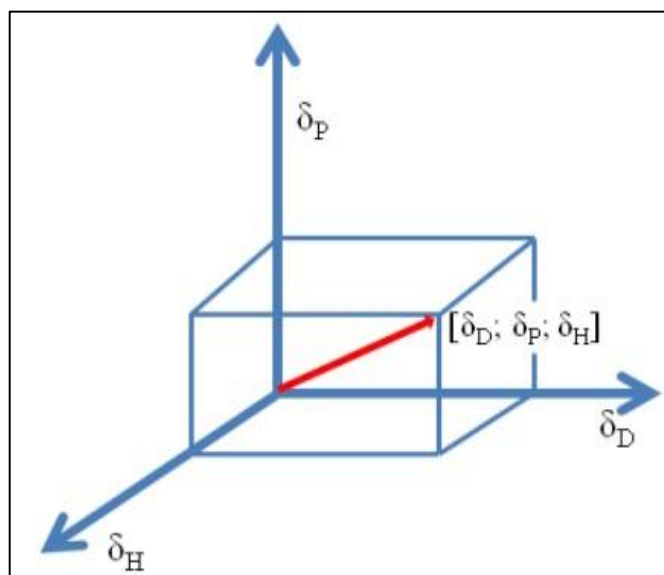


Figura 3 - Representação dos parâmetros de solubilidade de Hansen em sistema de coordenadas.

Fonte: BATISTA, 2010.

Batista (2014) mencionou que este sistema funciona bem para compostos com estruturas moleculares semelhantes a hidrocarbonetos e que não possuem valores significativos de polaridade ou ligações de hidrogênio. Já cetonas possuem estrutura de dipolo parcial por causa de sua carbonila (C=O). Isto lhe conferirá um maior valor no parâmetro de solubilidade polar.

Compostos álcoois e éteres de glicol possuem ligações de hidrogênio entre suas moléculas. Conseqüentemente, seu parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio será maior. Por outro lado, se o número de átomos de carbono aumentar, isto lhe causará uma diminuição deste parâmetro de hidrogênio, como observado na Tabela 1 (BATISTA, 2014).

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para alguns solventes (MPa^{1/2}).

(continua)

Solvente	δ_T	δ_D	δ_P	δ_H
Hidrocarbonetos alifáticos				
Propano	13,4	13,4	0,0	0,0
Butano	14,1	14,1	0,0	0,0
Pentano	14,5	14,5	0,0	0,0
Hexano	14,9	14,9	0,0	0,0
Heptano	15,3	15,3	0,0	0,0
Octano	15,5	15,5	0,0	0,0
Nonano	15,7	15,7	0,0	0,0
Hidrocarbonetos aromáticos				
Benzeno	18,5	18,4	0,0	2,0
Tolueno	18,2	18,0	1,4	2,0
Naftaleno	20,2	19,2	2,0	5,9
Hidrocarbonetos aromáticos				
Etil benzeno	17,9	17,8	0,6	1,4
Álcoois				
Metanol	29,6	15,1	12,3	22,3
Etanol	26,5	15,8	8,8	19,4
Propan-1-ol	24,6	16,0	6,8	17,4
Propan-2-ol	23,6	15,8	6,1	16,4
Butan-1-ol	23,2	16,0	5,7	15,8
Butan-2-ol	22,2	15,8	5,7	14,5
Pentan-2-ol	21,5	15,6	6,4	13,3
Ciclohexanol	22,4	17,4	4,1	13,5
Ésteres				
Acetato de metila	18,7	15,5	7,2	7,6
Acetato de etila	18,2	15,8	5,3	7,2
Acetato de n-propila	17,6	15,3	4,3	7,6
Acetato de n-butila	17,4	15,8	3,7	6,3
Acetato de pentila	17,3	15,8	3,3	6,1
Acetato de hexila	17,1	15,8	2,9	5,9
Acetato de heptila	17,0	15,8	2,9	5,5
Éteres				
Metóxi-metano	16,7	14,7	4,9	6,2
Etóxi-etano	15,6	14,5	2,9	5,1
1,1-Dietóxi-etano	15,9	15,0	3,4	4,0
1,1-Dimetóxi-etano	16,6	15,1	4,9	4,9
1,2-Dietóxi-etano	17,1	15,4	5,4	5,2
1,2-Dimetóxi-etano	17,6	15,4	6,0	6,0
Cetonas				
Propan-2-ona	19,9	15,5	10,4	7,0
Butan-2-ona	19,1	16,0	9,0	5,1
Pentan-2-ona	18,3	16,0	7,6	4,7
Hexan-2-ona	17,0	15,3	6,1	4,1
Heptan-2-ona	17,7	16,2	5,7	4,1
Heptan-3-ona	17,4	16,2	5,0	4,1
Heptan-4-ona	17,5	15,8	5,7	4,9

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade de Hansen para alguns solventes (MPa^{1/2}).
(conclusão)

Solvente	δ_T	δ_D	δ_P	δ_H
Ácidos carboxílicos				
Ácido fórmico	24,9	14,3	11,9	16,6
Ácido acético	21,4	14,5	8,0	13,5
Ácido butanoico ^(a)	21,6	16,0	6,5	12,9
Ácido pentanoico ^(a)	20,8	16,0	6,0	11,9
Ácido hexanoico ^(a)	20,3	16,1	5,5	11,1
Ácido heptanoico ^(a)	19,8	16,1	5,2	10,3
Ácido octanoico ^(a)	19,4	16,1	5,1	9,5
Ácido palmítico ^(a)	17,7	16,3	3,4	6,0
Ácido esteárico ^(a)	17,5	16,3	3,3	5,5

Fonte: HANSEN, 2007; (a) PEÑA-GIL, 2016.

Para ilustrar, a Figura 4 reúne alguns dos principais solventes de cada função orgânica. Nela, também é possível visualizar a abrangência de cada função e isto pode ser útil para ajudar a compor uma lista de solventes representativa para determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de um dado soluto.

Nesta determinação, são realizados ensaios experimentais de solubilidade nos quais uma pequena quantidade de soluto é colocada com diferentes solventes com o intuito de se observar e encontrar, visualmente, os bons solventes e os não-solventes. Nesta experimentação, espera-se que os bons solventes tenham parâmetros de solubilidade semelhantes ao do soluto. Por consequência, a representação deste soluto no sistema tridimensional estará próximo aos bons solventes.

Hansen (2007), então, propôs que seria possível obter os parâmetros de solubilidade através dos parâmetros dos solventes de forma gráfica, com o auxílio de técnicas computacionais. Sua ideia foi de determinar uma *esfera de solubilidade* que englobasse todos os bons solventes, deixando os não-solventes de fora. Por fim, determinou-se o centro desta esfera, cujas coordenadas correspondiam aos parâmetros de solubilidade.

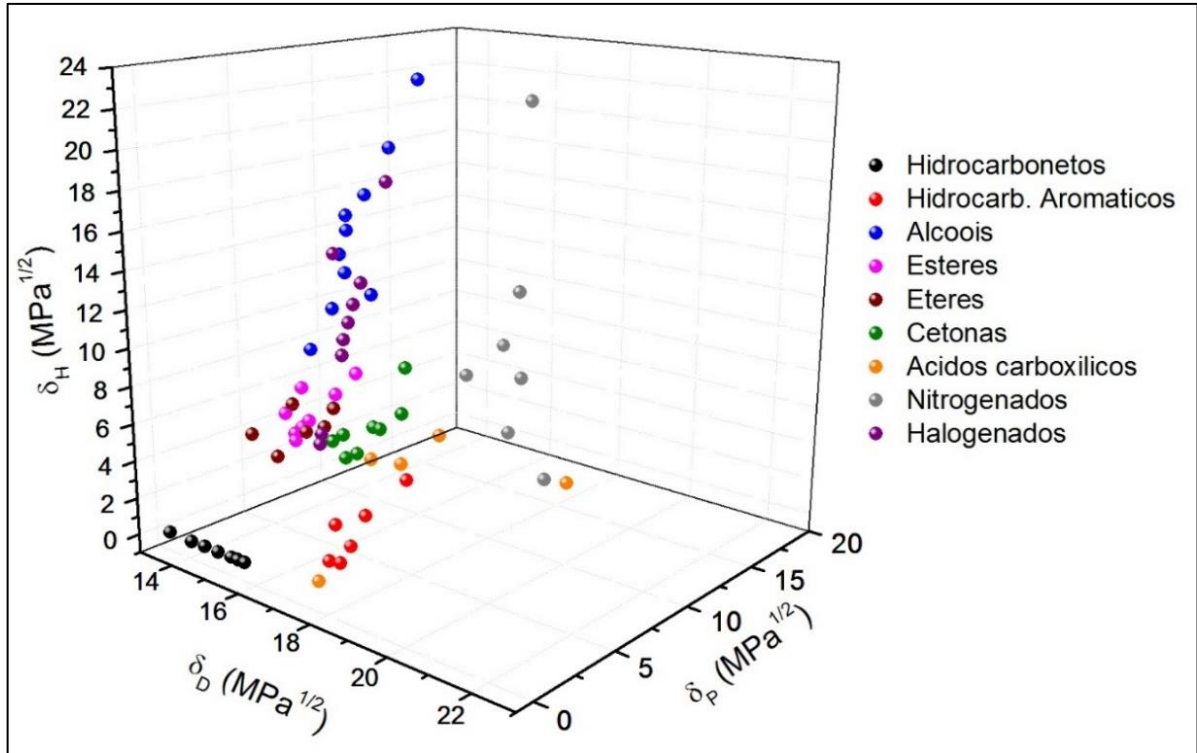


Figura 4 - Parâmetros de solubilidade de Hansen de alguns solventes.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A determinação desta esfera de solubilidade é realizada com o auxílio da Equação 27 que calcula a distância (R_a) entre o centro da esfera e o ponto do solvente. Se este solvente for caracterizado como bom solvente, seu valor de “ R_a ” será menor que o *Raio de solubilidade* (R_o), já que deve se encontrar dentro da esfera.

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (27)$$

Hansen (2007) explica que na determinação desta esfera de solubilidade, é conveniente que o parâmetro de dispersão (δ_D) tenha seu valor dobrado para que o resultado gráfico tenha a forma esférica, segundo comprovado por ele em mais de 1000 ensaios experimentais. Além disso, este valor foi confirmado pela teoria dos estados correspondentes de Prigogine para soluções poliméricas. Por isso, dá-se a presença da constante “4”.

O parâmetro RED indica a diferença de energia relativa ao raio de solubilidade e é dado pela Equação 28.

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (28)$$

Como pode-se perceber, valores de RED próximos de 0 indicam que os parâmetros de solubilidade do solvente estão muito próximos dos parâmetros do soluto e são ótimos solventes já que estão dentro da esfera. Valores de RED menores e próximos de 1 indicam que o solvente está perto da interface da esfera de solubilidade, mas ainda consegue solubilizar o soluto. Valores de RED maiores que 1 indicam que a substância é um não-solvente e, obviamente, está fora da esfera (BATISTA, 2014). A Figura 5 ilustra bons solventes e os não-solventes.

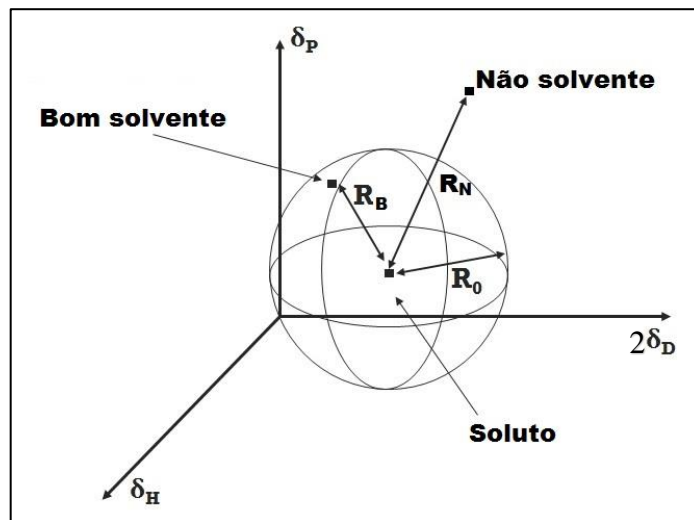


Figura 5 - Esfera de solubilidade.
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7.1 Ensaio Experimental de Solubilidade

Para encontrar a esfera de solubilidade e, conseqüentemente, os parâmetros de solubilidade do soluto, ensaios de solubilidade são necessários. Nestes ensaios, Hansen (2007) propõe que o soluto seja adicionado a diferentes solventes a uma composição de 10% (em massa) ficando sob agitação durante 24 horas. Batista (2014) utilizou 10% v/v como composição. Brusantin (2000) efetuou os ensaios utilizando 10% m/v e Azevedo (2013) utilizou 10% m/m. A agitação é necessária para proporcionar a melhor interação das moléculas do soluto com as dos solventes e ela não deve ser vigorosa pois o objetivo é avaliar a intensidade destas interações sem grandes influências externas. Posteriormente, as misturas ficam em

repouso durante 6 dias, tempo mais que necessário para que elas atinjam o equilíbrio termodinâmico (BATISTA, 2010).

Em seguida é feita análise visual da solubilidade das misturas, na qual se avalia se houve a solubilização do soluto nos solventes. Estes são classificados com bons solventes ou não-solventes. Os bons solventes são caracterizados pela existência de uma única fase, livre de turbidez e sem que tenha ocorrido reação entre as espécies. Os não-solventes são bem definidos pela presença de mais de uma fase. Outras características como mudança de cor, liberação de gases e o aparecimento de turbidez na solução indicam que houve reação entre as espécies químicas. Posteriormente, os dados de solubilidade e insolubilidade são processados em programas de regressão de dados.

3.7.2 Programa de Ajuste dos Parâmetros

Hansen (2007) desenvolveu em seus estudos o *software* SPHERE, o qual realiza a regressão dos dados e estimativa da esfera de solubilidade e consequente determinação dos parâmetros de solubilidade. O programa recebe os dados de entrada, que são os parâmetros de solubilidade dos solventes, e também quais deles são os bons (discriminados pelo dígito 1) e quais são os maus solventes (discriminados por 0). Então o programa executará uma função denominada de *desirability function*, que tenha sua forma descrita pela Equação 29.

$$\text{Ajuste de Dados} = (A_1 * A_2 * A_3 * \dots * A_n)^n \quad (29)$$

A variável “n” indica o número de solventes em que se realizou os ensaios de solubilidade. O quociente A_i indica qual posição tem um dado solvente, se bom ou não-solvente. Se A_i for um bom solvente localizado dentro da esfera ou se for um não-solvente fora da esfera, este assumirá o valor “1”. Se o solvente for um bom solvente localizado fora da esfera ou se for um não-solvente localizado dentro da esfera, o quociente A_i assumirá o valor de uma função de erro. Sendo R_o , o raio da esfera de solubilidade e R_a , a distância entre o ponto do solvente e o centro da esfera, os quocientes A_i são dados por:

$$A_i = e^{+(R_o - R_a)} \quad \text{para bons solventes fora da esfera} \quad (30)$$

$$A_i = e^{+(Ra-Ro)} \quad \text{para não solventes dentro da esfera} \quad (31)$$

O *start* do programa assume que os parâmetros do soluto a ser determinado são as médias de cada um dos parâmetros de solubilidade dos solventes considerados bons. Em seguida, ele busca ajustar estas coordenadas a fim de minimizar os erros apresentados nas Equações 30 e 31 (HANSEN, 2007).

Brusantin (2000) utilizou um algoritmo baseado na ideia do programa de Hansen, porém, com duas funções objetivos a serem minimizadas. A primeira função (Equação 32) ajusta os parâmetros de solubilidade de Hansen do soluto e seu raio de solubilidade e busca minimizar o número de bons solventes fora da esfera. Conseqüentemente, pode ocorrer que não-solventes se encontrem dentro deste raio. A segunda função objetivo (Equação 33) busca minimizar o número de anomalias (bons solventes fora da esfera ou não-solventes dentro) ajustando apenas o raio da esfera.

$$F1 = (n_{SF} \cdot FOA_2) + \text{Raio} \quad (32)$$

$$F2 = FOA_1 + FOA_2 + FOA_3 + \text{Raio} \quad (33)$$

n_{SF} é o número de bons solventes, FOA_1 é o somatório das distâncias entre as coordenadas dos não-solventes que estão dentro da esfera, FOA_2 é o somatório das distâncias entre as coordenadas dos bons solventes que estão fora da esfera e FOA_3 é o somatório das distâncias de solventes parciais num intervalo de $\pm 10\%$ do raio da esfera. O método de minimização das funções é o Simplex.

Gharagheizi et al. (2006) avaliou a influência dos métodos de otimização para calcular os parâmetros de solubilidade de Hansen e percebeu que isto é um fator importante que deve ser levado em conta. Ele propôs um programa que utiliza o algoritmo de Nelder-Mead para minimizar a função objetivo.

Ma e Zhou (2012) calculou os parâmetros de solubilidade para compósitos de polímeros com nano tubos de carbono, utilizando o princípio do algoritmo de cálculo proposto por Hansen.

Seu programa apresentou cálculo mais preciso que o programa clássico de Hansen com raio de solubilidade menor.

3.7.3 Formas de Apresentação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Além da figura tridimensional, os parâmetros podem ser apresentados por gráficos bidimensionais. Segundo Batista (2014), há uma perda de precisão, porém, ilustra muito bem de forma fácil e clara as posições relativas dos materiais.

Estas formas de apresentação eram utilizadas antes da existência de implementações computacionais capazes de graficar a forma tridimensional. Há três tipos de apresentações com duas coordenadas: δ_D vs. δ_P , δ_D vs. δ_H e δ_P vs. δ_H . Esta última é a mais comumente utilizada, exemplificada na Figura 6 (HANSEN, 2007).

Esta forma de apresentar os parâmetros de solubilidade de Hansen tem outra vantagem. Com ela é possível estimar misturas de solventes que solubilizam o soluto. Pela Figura 7, é possível obter várias proporções de três solventes A, B e C que separados, são não-solventes, enquanto suas misturas se comportam como bons solventes. A relação dada por Archer⁵ (1996 apud BATISTA, 2014) determina quais as proporções destas misturas. A Equação 34 relaciona os parâmetros de solubilidade δ_i de cada substância com suas frações volumétricas ϕ_i .

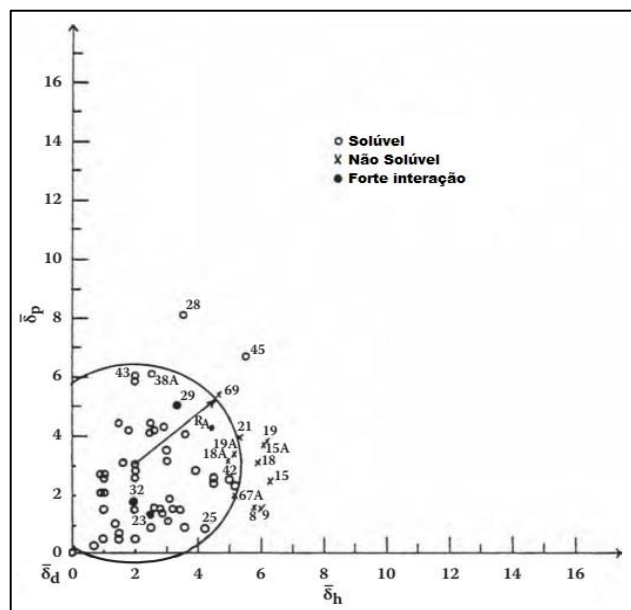


Figura 6 - Exemplo de gráfico bidimensional.
Fonte: HANSEN, 2007.

⁵ ARCHER, W. L. Industrial solvents Handbook. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.

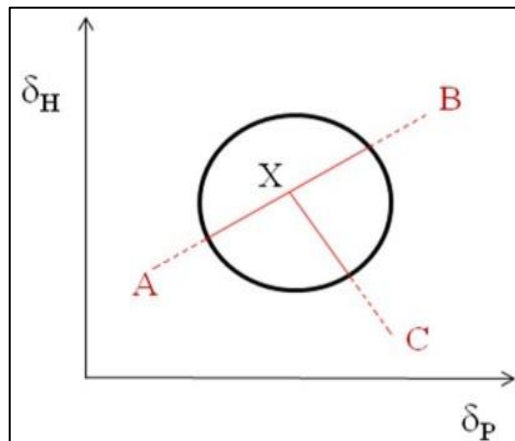


Figura 7 - Zona de solubilidade de possíveis misturas de solventes.
Fonte: BATISTA, 2014.

$$\delta_{\text{mistura}} = \delta_1\phi_1 + \delta_2\phi_2 + \delta_3\phi_3 \dots \delta_n\phi_n \quad (34)$$

Outra apresentação gráfica encontrada é a que foi proposta por Teas (1968), cuja proposta prevê o uso dos parâmetros de solubilidade como se vê nos diagramas ternários. Nela, os parâmetros de solubilidade de Hansen são normalizados por uma soma dos três e plotados com as frações de cada contribuição (f_D , f_P e f_H), seguindo as Equações 35, 36 e 37. A Figura 8 exemplifica o uso deste tipo de apresentação.

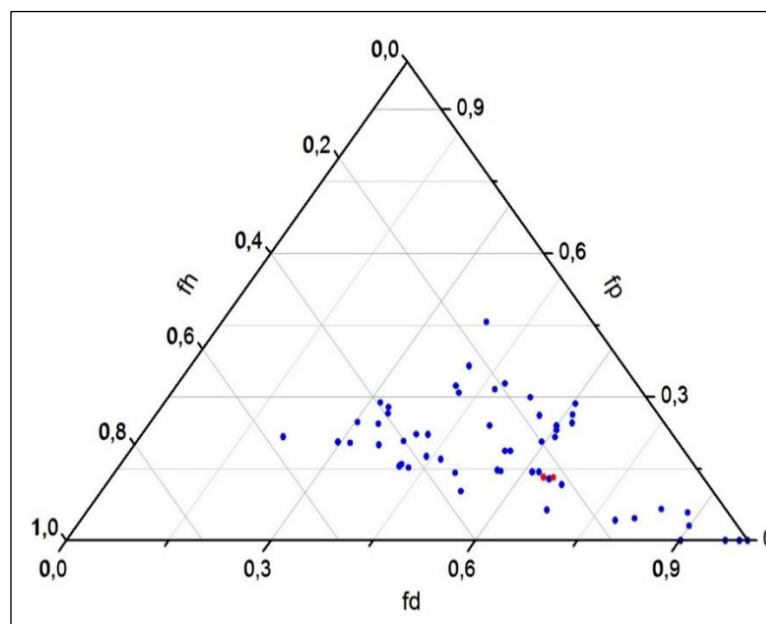


Figura 8 - Exemplo de gráfico ternário para parâmetros de solubilidade de Hansen.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$f_D = 100. \frac{\delta_D}{(\delta_D + \delta_P + \delta_H)} \quad (35)$$

$$f_P = 100. \frac{\delta_P}{(\delta_D + \delta_P + \delta_H)} \quad (36)$$

$$f_H = 100. \frac{\delta_H}{(\delta_D + \delta_P + \delta_H)} \quad (37)$$

3.7.4 Aplicações da Metodologia de Hansen

A utilização dos parâmetros de solubilidade de Hansen, a princípio, era para a aplicação na produção de tintas e revestimentos, visto que este tipo de indústria faz uso de diversos tipos de solventes para a solubilização de polímeros. Mas a metodologia se mostrou útil em diversos tipos de indústrias, tais como análise de petróleo, produção de materiais resistentes à ação química e análise de materiais biológicos (HANSEN, 2007).

Nos estudos sobre pesticidas, Frisch (1996) utilizou a metodologia de Hansen para determinar qual solvente era mais viável para compor a formulação de um novo pesticida criado por uma empresa e que, apesar de solúvel em água, não era estável. Villa et al. (2011) utilizou a referida metodologia para substituir solventes de pesticidas organoclorados que são nocivos ao meio ambiente, como o diclorometano. As misturas de solventes testadas foram hexano/diclorometano (7:3 v/v), hexano/acetonitrila (1:1 v/v), hexano/acetona (1:1 v/v) e hexano puro.

Em compostos fármacos, Bustamante et al. (1998) determinaram os parâmetros de solubilidade de Hansen de dois fármacos anti-inflamatórios não-esteroidais Naproxeno e Diclofenaco de sódio. Azevedo (2013) avaliou os parâmetros de solubilidade para paracetamol e os comparou com os obtidos por Hansen. Realizada a validação, determinou-se os parâmetros de solubilidade dos óleos essenciais *Aniba duckei* Kostermans e *Pimenta dióica* Lindl.

Novo (2012) buscou utilizar a metodologia de Hansen para determinar os melhores solventes para extração de compostos como lignina do bagaço de cana de açúcar, processo

denominado como dislignificação organossolve. Em seu trabalho, buscou-se avaliar os solventes: acetona, acetonitrila, 2-butanol, ciclohexano, 1,4-dioxano, etanol, isopropanol, metanol, metil-etil-cetona, 1-butanol, tetraidrofurano e tolueno, com o objetivo de fazer a separação de fragmentos de lignina destinados à produção de etanol de segunda geração.

Batista (2010) determinou os parâmetros de solubilidade de Hansen de ésteres etílicos, que são a composição do biodiesel, com vistas a ajudar na caracterização e produção deste combustível. A determinação foi feita por meio da técnica descrita por Hansen e também pelo método de contribuição de grupos. Peña-Gil et al. (2016) buscaram calcular os parâmetros de solubilidade utilizando de misturas de triacilgliceróis (TAG's) por meio dos parâmetros de ácidos graxos. Seus resultados não corresponderam com os valores encontrados pelo método de contribuição de grupos.

3.8 MICROSCOPIA

A microscopia é uma técnica amplamente utilizada e bastante versátil. Com ela, é possível obter resultados rapidamente utilizando formas frequentemente não destrutivas. Geralmente pequenas quantidades de amostra são necessárias e consegue-se determinar diversas propriedades físico-químicas como: forma e tamanho de partícula, propriedades ópticas, cristalografia, propriedades de superfícies, cristalinidade, cristalização, comportamento da dissolução e comportamento térmico. Trata-se de uma técnica que é utilizada para investigar e entender as propriedades dos materiais. Dentro da área farmacêutica, ela é amplamente utilizada em combinação com outras técnicas analíticas para determinar as características de substâncias sólidas (NICHOLS et al., 2011).

Segundo Kulkarni (2014), a microscopia pode ser utilizada para visualizar objetos e microrganismos que não podem ser vistos a olho nu. A técnica permite também estudar propriedade morfológicas de tamanho que variam do micro até a escala nano, além de permitir o estudo células vivas e reações químicas.

O uso desta técnica não se restringe a encontrar resultados de forma direta, mas também pode servir como um guia para se avaliar qual outra técnica trará os melhores resultados ou aqueles que se deseja investigar. Além disso, é importante saber qual tipo de microscópio deve-se utilizar, frente aos diversos tipos existentes. Por exemplo, o microscópio de luz transmitida é recomendado para determinações de propriedades ópticas, características internas de cristais, formas e tamanhos de partícula. Quando o objetivo for analisar a superfícies dos cristais e

medições em pequenas partículas, o recomendado é usar a microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica (NICHOLS et al., 2011).

Carlton (2011) relata que a microscopia é muito utilizada no desenvolvimento farmacêutico em análises primárias de sólidos. O campo de aplicações é amplo, desde simples análises de imagens a uma cristalografia completa. A gama de utilidade aumenta com a luz polarizada que permite extrair informações cristalográficas a partir de pequenos cristais observados individualmente. A luz polarizada sempre foi usada para examinar as propriedades cristalinas de minerais e compostos inorgânicos e orgânicos.

O microscópio de luz transmitida com polarização da luz, cujo desenho esquemático é apresentado na Figura 9, é amplamente utilizado como uma ferramenta rápida para se determinar as propriedades de substâncias com diferentes fases cristalinas. Estes cristais são diferenciados determinando-se sua cor, índice de refração, ângulo de extinção e dispersão óptica. O uso da luz polarizada ajuda também a observar a geminação de cristais, a distribuição de tamanhos de partícula, variações do hábito cristalino, bem como avaliar a solubilidade de cristais em diferentes solventes, fenômenos de sublimação e mesomorfismo (NICHOLS et al., 2011).

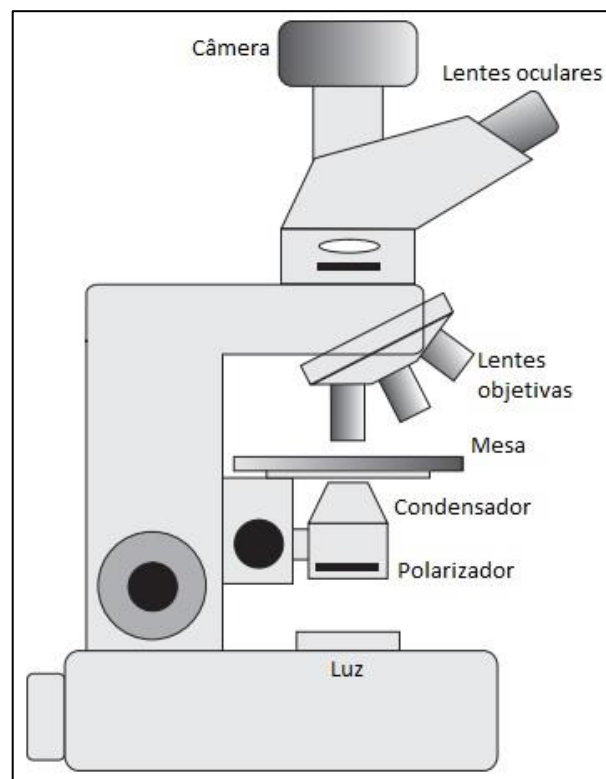


Figura 9 - Desenho esquemático de um microscópio de luz transmitida com polarização da luz.

Fonte: Adaptado de NICHOLS et al., 2011.

3.8.1 Microscopia *Hot-Stage*

A termomicroscopia deriva da técnica clássica e visa analisar os efeitos da variação de temperatura numa amostra. Logo, esta técnica conta com um sistema de aquecimento e também de resfriamento controlado. Também conhecida como *microscopia hot-stage*, é utilizada para fazer determinações de ponto de fusão, investigar evidências de decomposição, avaliar pureza, desolvatação e sublimação, bem como obter rapidamente uma maneira de relacionar polimorfos metaestáveis. A associação com outras técnicas é geralmente empregada possibilitando diversas determinações. Dentre as combinações, tem-se a difração de raios-X, microscopia eletrônica, espectroscopia no ultravioleta e infravermelho, ressonância magnética e análises térmicas com calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (NICHOLS et al., 2011; WIEDEMANN; FELDER-CASAGRANDE, 1998).

O microscópio *hot-stage* foi inventado por Otto Lehman (1888) cujo projeto contava com o microscópio e um aquecedor com um banho de óleo. Posteriormente, surgiram novos modelos que aperfeiçoaram a técnica acoplando outros instrumentos. São classificados de acordo com sua faixa de temperatura. Os *cold-stage* trabalham de -50 a 25 °C, os *hot-stage* de 25 a 350 °C e os *high temperature stage* de 25 a 2700 °C. O resfriamento geralmente é realizado por gases liquefeitos tais como: dióxido de carbono (-78,5 °C), nitrogênio líquido (-195,8 °C), hidrogênio líquido (-252,9 °C) ou hélio líquido (-268,9 °C) (WIEDEMANN; FELDER-CASAGRANDE, 1998).

Kofler e Kofler (1954) e Kuhnert-Brandstatter (1971) aprimoraram a técnica como se vê atualmente. Através de seus desenvolvimentos, pode-se solucionar problemas do estado sólido, estudar o comportamento da fusão de materiais fármacos, avaliar transições de fase do tipo sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-líquido-sólido, etc., e entender com mais detalhes o polimorfismo das formas cristalinas (CARLTON, 2011). A Figura 10 apresenta um microscópio equipado com dispositivo *hot-stage*, o qual tem controle de aquecimento e também de resfriamento, este último por meio do uso de nitrogênio líquido.

Segundo Chadha (2012), a microscopia *hot-stage* pode ser utilizada para estudar uma vasta variedade de eventos que são importantes para a indústria farmacêutica. Dentre eles, destaca-se: investigação da morfologia do cristal, processo de cristalização, processos de desolvatação, determinação de transições de fase, investigação de polimorfismo, investigação de sistemas multicomponentes, comportamento térmico de cristais líquidos, dissolução de um

componente em outro, processos de sublimação e evaporação, determinação de pontos de fusão e ebulição, ponto de nuvem, etc.

Yang et al. (2011) estudaram a solubilidade do acetoaminofeno em óxido de polietileno por meio de métodos reológico, térmico e microscópico. Utilizou-se um reômetro para se determinar a variação de viscosidade da mistura binária em diferentes concentrações e em diferentes temperaturas. Igualmente se fez com um microscópio *hot-stage* que avaliou a solubilidade do acetoaminofeno e com um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC), o qual também encontrou valores de solubilidade para o mesmo. Os resultados encontrados pelo método reológico foram confirmados pela termomicroscopia e DSC, e eles podem ser utilizados para se obter dados termodinâmicos de misturas de fármacos e polímeros.



Figura 10 - Microscópio de luz polarizada equipado com dispositivo *hot-stage*. Imagem do equipamento da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Campinas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Romero et al. (2004) avaliaram os perfis de dissolução e solubilidade dos ácidos oxolínico, pipemídico e nalidíxico em diferentes solventes e misturas de solventes. O objetivo destes experimentos foi detectar possíveis modificações cristalinas bem como transições polimórficas que podem alterar a estabilidade ou a solubilidade destes solutos. DSC,

microscopia *hot-stage*, espectroscopia infravermelho e difração de raios-X foram combinadas para se investigar as propriedades dos sólidos em estudo. As medidas de solubilidade foram realizadas pelo método clássico, na qual as misturas binárias são colocadas sob temperatura controlada até o equilíbrio e o soluto não dissolvido é removido por filtração e quantificado.

Dentre suas aplicações, a microscopia *hot-stage* pode também ser utilizada para fazer determinações relacionadas à solubilidade de um composto em certo solvente, que caracteriza a obtenção de valores de um equilíbrio sólido-líquido. Cohen-Adad e Cohen-Adad (2003) confirmam que é possível utilizar a técnica para estimar a solubilidade de compostos através da observação do ponto de fusão do último cristal do soluto presente na solução, quando esta é submetida a um aquecimento controlado. O aquecimento é preferível porque os efeitos cinéticos da mudança de fase com a temperatura são maiores no resfriamento, o que causa um atraso na determinação da temperatura em que a mudança ocorre.

Andrews et al. (2009) avaliaram a solubilidade do anti-inflamatório não-esteroidal ácido mefenâmico em dispersões sólidas com polioxietileno e polioxipropileno. Avaliou-se o equilíbrio das dispersões na temperatura de 65 °C em diferentes frações de tempo. Ghanekar e Jones (1976) apresentaram o primeiro trabalho que utiliza a termomicroscopia para fins de determinação de solubilidade de sistemas sólido-líquido. O método até então mais utilizado contava com uma etapa de filtração e o tempo de análise era extenso. Buscou-se determinar a solubilidade e entalpias de solução do composto 2,4-dinitro-4-hidroxidifenilamina em solução aquosa do agente tensoativo Lissapol LS em temperaturas diferentes com intervalo de 5 °C e seus resultados foram comparados com dados da literatura.

3.9 ÁCIDOS ESTEÁRICO E PALMÍTICO

Os lipídios são um dos principais nutrientes da alimentação humana. Além de servirem para geração de energia celular, são compostos base da estrutura celular. Estas substâncias são compostas por ácidos graxos, ácidos carboxílicos de cadeia longa (ORSAVOVA et al., 2015).

Estima-se que se conheça mais de 1000 tipos de ácidos graxos. Porém, cerca de 20 ou menos são de maior importância comercial, destacando-se os compostos com 16 a 20 carbonos. Os ácidos graxos possuem estrutura básica na qual é constituída por uma parte hidrofóbica composta de uma cadeia de hidrocarbonetos e uma parte hidrofílica polar composta pela carboxila. As propriedades físicas dos ácidos graxos dependem principalmente do comprimento da cadeia principal (número de carbonos) e do grau de insaturação (número de duplas ligações).

O ponto de fusão aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e o aumento do número de insaturações provoca a diminuição desta propriedade (SCRIMGEOUR, 2005).

Os ácidos graxos saturados de cadeia curta são comumente encontrados no leite e sementes. O leite bovino por exemplo, contém ácido butanoico. Já o leite de ovelha e de cabra contém o ácido decanoico em maiores proporções. Ácidos graxos de cadeias maiores como o ácido láurico e mirístico são os principais componentes das sementes da família *Lauraceae* e *Myristiceae*. O ácido palmítico é o principal constituinte de gorduras do peixe, do leite e gorduras de mamíferos e o ácido esteárico é um componente minoritário de gorduras vegetais e maioritário no sebo de ruminantes (CHOW, 2008).

As fontes mais ricas em ácido palmítico são o óleo de dendê (30-50%), banha e sebo (20-30%), gordura de cacau (25%) e gordura do leite (25-40%). Já o ácido esteárico, ocorre na maioria dos óleos vegetais, com proporções que variam entre 1 e 5%. As fontes mais ricas são a banha (10%), a gordura de leite (12%), sebo (20%) e manteiga de cacau (35%). Geralmente, as matérias graxas gordurosas que possuem grandes quantidades de ácido palmítico e/ou esteárico, se encontram no estado sólido e seus pontos de fusão são relativamente altos, na casa dos 60 °C (VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996). Segundo Lima (2009), o ácido palmítico é o ácido graxo mais abundante da natureza, dentre os ácidos saturados, podendo ser encontrado nos tecidos lipídicos de plantas, animais e organismos inferiores. Nos animais, sua quantidade está entre 20 e 30% e entre 10 e 40% em óleos de sementes. Mas a principal fonte comercial deste ácido está no óleo de palma que concentra pelo menos 40% de sua composição neste composto. Já o ácido esteárico, é o subsequente do supracitado na ordem de abundância na natureza e é encontrado em maiores proporções em lipídios de origem animal. (LIMA, 2009).

Os ácidos graxos apresentam diferentes fases cristalinas. E, apesar de elas terem a mesma composição, apresentam estruturas e propriedades diferentes, consequência dos diferentes arranjos atômicos presentes (ALMEIDA, 2014).

Com relação a esta característica, o ácido esteárico apresenta três formas distintas de cristalização: A, B e C. As formas polimórficas B e C são facilmente obtidas e seus cristais têm a forma de pastilhas finas. Já a forma A é caracterizada pela formação de cristais em forma de agulhas, porém, não é tão comum. Acima de 40 °C o polimorfo C é mais estável, enquanto que abaixo desta, a forma B é mais estável (BECKMANN et al., 1984). Já segundo Sato et al. (1988), o ácido esteárico possui 4 diferentes formas de se cristalizar. Além da forma triclinica A, monoclinicas B e C, o composto pode se cristalizar também na forma E, que é a mais

incomum, sendo obtida abaixo da temperatura de 10 °C. Este polimorfismo causado pelas diferentes conformações das moléculas e empacotamento ocasiona diferentes formas cristalinas tridimensionais. Sato e Okada (1977) afirmam que as fases cristalinas do ácido esteárico são A (triclínico), B (monoclínico e ortorrômbico), C (monoclínico) e E (monoclínico e ortorrômbico).

Sobre as fases cristalinas do ácido palmítico, Moreno et al. (2006) afirmam que este ácido pode se cristalizar nas fases A (triclínico), B (monoclínico e ortorrômbico), C (monoclínico) e E (monoclínico e ortorrômbico). Porém, ao aquecê-lo, este composto tende a se transformar na forma C, monoclinica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados, primeiramente, os reagentes que foram utilizados como soluto e também as substâncias listadas como os solventes dos experimentos. Informações sobre os equipamentos também estão nesta seção inicial. Na seção 4.2, serão descritos em detalhes os métodos e procedimentos utilizados nos ensaios e quais critérios foram levados em conta para a criação da lista de solventes. Nas seções 4.2.2 e 4.2.3 serão apresentados os procedimentos adotados para os ensaios de solubilidade estáticos e dinâmicos. Os estáticos são os ensaios utilizados tradicionalmente pela metodologia de Hansen e os dinâmicos são a modificação proposta por este trabalho. Nela buscou-se utilizar um microscópio com controle de temperatura para se determinar a temperatura de saturação do soluto em cada mistura. Na última seção, 4.3.4, serão descritos quais critérios foram levados em conta para se obter o algoritmo de minimização, responsável pelo ajuste dos parâmetros e obtenção do raio de solubilidade.

4.1 MATERIAIS

A metodologia de Hansen tradicional e a modificação proposta por este trabalho foram aplicadas para os solutos apresentados na Tabela 2. A escolha destes compostos se deve à sua importância perante à classe dos ácidos graxos, visto que são os dois maiores em matéria de abundância na natureza. Além disso, são substâncias orgânicas com capacidade de interação com os solventes, na sua maioria também orgânicos, com baixas probabilidades de reações químicas entre eles.

Tabela 2 - Solutos utilizados nos ensaios de solubilidade.

	Ácido Esteárico	Ácido Palmítico
Nome IUPAC	Ácido Octadecanoico	Ácido Hexadecanoico
Fórmula Molecular	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Massa Molar	284,48 g.mol ⁻¹	256,42 g.mol ⁻¹
Marca	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Pureza	≥ 95%	≥ 98%
Ponto de Fusão	69,3 °C	62,5 °C
Ponto de Ebulição	361 °C	271,5 °C
Densidade	0,845 g.mL ⁻¹	0,852 g.mL ⁻¹

Fonte: SIGMA-ALDRICH, 2016.

A pesagem dos solutos foi realizada utilizando balança analítica (Digimed®, modelo DG-500), precisão de 0,001 g. Para abrigar as misturas, utilizou-se frascos de 10 mL de vidro

transparente contendo batoque e tampa com rosca para que não houvesse perdas por volatilização. Para o controle de temperatura, utilizou-se um banho de água ultratermostatizado com refrigeração (Marconi®, modelo MA-184), auxiliado por agitador mecânico (Fisaton®, modelo 713D), adaptado para a agitação dos frascos.

Os solventes utilizados estão relacionados na Tabela 3 da qual contém informações sobre o grau de pureza e fabricante.

Tabela 3 - Lista de solventes.

	Solventes	Marca	Pureza
Hidrocarbonetos			
1	Hexano	Dinâmica	98,5%
2	Heptano	Synth	99,0%
3	Tolueno	Synth	99,5%
4	Ciclohexano	Dinâmica	99,0%
Álcoois			
5	Metanol	Cromus	99,8%
6	Etanol	ProQuímios	99,0%
7	Isopropanol	Dinâmica	99,5%
8	1-Butanol	Isofar	99,4%
9	Etilenoglicol	Dinâmica	99,5%
10	Glicerol	ProQuímios	99,5%
Cetona			
11	Acetona	ProQuímios	99,5%
Aldeído			
12	Aldeído Benzoico	ProQuímios	98,0%
Anidrido			
13	Anidrido Acético	ProQuímios	97,0%
Ácido Carboxílico			
14	Ácido Acético	ProQuímios	99,8%
Éster			
15	Acetato de Etila	Alphatec	99,5%
Halogenado			
16	Tetracloroeto de Carbono	Dinâmica	99,5%
Nitrogenados			
17	Nitrobenzeno	Isofar	98,0%
18	Trietanolamina	Vetec	99,0%
Sulfurado			
19	Dimetilsulfóxido	Merck	>99,9%
Inorgânico			
20	Água	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as análises de microscopia, utilizou o microscópio Leica®, modelo DM 2700 M, equipado com um dispositivo *hot-stage*, da Linkam®, modelo LTS420, que realiza rampas de

controle de temperatura tanto de aquecimento quanto de resfriamento. Este último, é realizado por fluxo de nitrogênio líquido. Para a captura das imagens, o microscópio conta com uma câmera controlada pelo *software* da Linkam®, Linksys32, o qual também é o responsável por controlar as rampas de temperatura (Figura 11).

O microscópio equipado com o controle de temperatura e detalhado acima, foi gentilmente cedido a este trabalho e está localizado no Laboratório de Equilíbrio de Fases da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas (financiado por FAPESP – 2012/05027-1), em Campinas-SP. Portanto, as análises microscópicas foram realizadas na instituição citada e o restante do trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Ciências das Engenharias do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfnas (UNIFAL), em Poços de Caldas (MG).

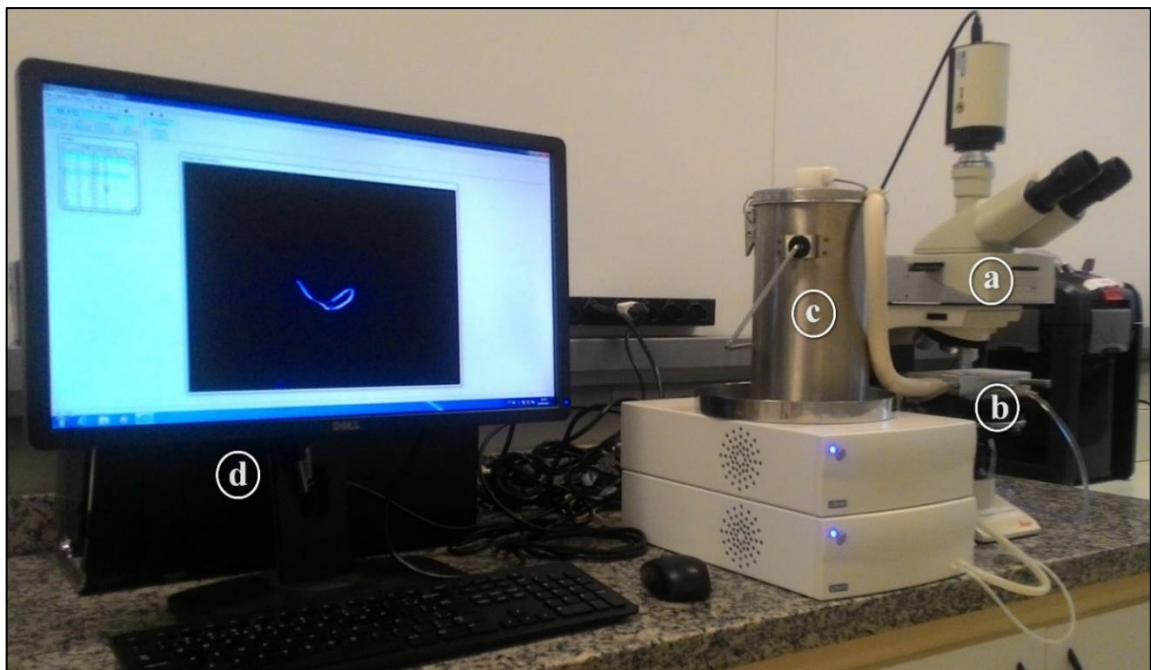


Figura 11 - Microscópio equipado com dispositivo *hot-stage*.

- a) Microscópio;
- b) Dispositivo *hot-stage* preparado para realizar rampas de aquecimento e resfriamento;
- c) Sistema de resfriamento, composto por reservatório de nitrogênio líquido e bombas peristálticas;
- d) Computador equipado com software controlador da temperatura e de captura de imagens. Imagem referente ao microscópio da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Campinas-SP.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Critérios para Escolha de Solventes

Na metodologia de Hansen, é importante pensar em quais solventes serão utilizados nos ensaios de solubilidade, visto que uma lista que não representa todo o espaço tridimensional dos parâmetros de solubilidade poderá afetar o resultado da regressão de dados que determina os parâmetros de solubilidade do soluto, bem como o raio de solubilidade. Para que isto não aconteça, a lista de solventes deve representar todo este espaço, como igualmente se faz no campo da estatística. É importante que esta lista tenha representantes das mais variadas funções orgânicas, o que torna a metodologia mais confiável e quanto maior o número de solventes, melhor será o resultado. Por outro lado, uma lista com muitos solventes também acarretaria em excesso de experimentos.

Brusantin (2000) descreveu seus critérios utilizados para criar uma lista de solventes pequena, mas representativa do todo. A partir de uma lista de 118 solventes, ele construiu gráficos bidimensionais com os parâmetros dos solventes e selecionou 30 deles que representassem cada região. Além disso, não considerou solventes halogenados, explosivos, ácidos e aldeídos.

A escolha dos solventes utilizados seguiu os critérios descritos por Brusantin (2000). Porém, optou por adicionar representantes de cada uma das classes de hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, aldeídos, anidridos, ésteres, ácidos carboxílicos, halogenados, nitrogenados, sulfurados e inorgânicos, restringindo-se às substâncias disponíveis para o trabalho.

Outro importante critério foi levar em conta os pontos de fusão e de ebulição dos solventes como limites de trabalho para a variação de temperatura durante ensaios na microscopia *hot-stage* porque, além de ser um cuidado do ponto de vista da segurança do trabalho, o preparo das lâminas contendo a mistura não deve sofrer variações em suas quantidades preservando as concentrações e gerando resultados mais confiáveis, já que algumas substâncias possuem alta volatilidade nas condições atmosféricas, como é o caso do pentano que possui ponto de ebulição em 36,3 °C e evapora-se rapidamente.

4.2.2 Ensaio de Solubilidade Estáticos

Ensaio de solubilidade foram necessários para obter informações de bons e maus solventes. Neste trabalho foram realizados ensaios estáticos e dinâmicos. Os resultados obtidos na microscopia foram obtidos de forma dinâmica, na qual se avaliou a solubilidade das misturas através da dissolução dos cristais de soluto durante um aquecimento constante. Para verificar se estes resultados estavam coerentes, buscou-se realizar ensaios em temperaturas fixas conforme adotado tradicionalmente na metodologia de Hansen, que aqui estão denominados como ensaios estáticos. Foram definidas 7 diferentes temperaturas para a determinação da solubilidade por este método: 15, 19, 22, 25, 28, 31 e 34 °C. O controle da temperatura nestes valores foi realizado pelo banho maria e um termômetro de mercúrio foi utilizado para aferir a medição feita pelo equipamento. A escolha destes valores foi realizada de forma que uma faixa de temperatura fosse estudada, tomando o cuidado de escolher valores acima dos pontos de fusão dos solventes e abaixo de seus pontos de ebulição. O intervalo de 3 °C (com exceção do primeiro que foi de 4 °C) foi arbitrário visando a redução de análises.

A metodologia de Hansen, que se inicia com os ensaios de solubilidade, foi aplicada para determinação dos parâmetros de solubilidade do ácido esteárico e ácido palmítico, utilizando os solventes descritos na Tabela 3. As misturas foram preparadas na composição de 5% (m/m). Embora a composição recomendada seja de 10% (m/m), este trabalho optou por usar a composição de 5%, inicialmente nos testes preliminares para avaliar o comportamento das misturas, e posteriormente com vistas à redução do consumo de reagentes com consequente redução de resíduos gerados. Pesou-se 0,250 g do soluto nos frascos de 10 mL e adicionou-se 4,75 g de solvente. Como os solventes são todos líquidos nas CNTP, levou-se em conta suas massas específicas para se obter os volumes referentes a massa de 4,75 g. As misturas foram mantidas sob agitação durante 24 horas. Neste processo, os frascos com as misturas foram colocados em estante e imersos em banho termostatizado. A agitação foi realizada por meio de um agitador mecânico, cuja hélice foi conectada a um sistema adaptado para promover uma agitação branda (Figura 12). Posteriormente, elas foram colocadas em repouso, na mesma temperatura, por outras 24 horas para se atingir o equilíbrio. A temperatura foi mantida constante durante todo o tempo de agitação e posterior repouso, como recomenda a metodologia, ou seja, a determinação dos parâmetros de solubilidade foi realizada de modo estático, no que se refere à temperatura. Esses resultados foram utilizados para validar os dados de temperatura de saturação obtidos pela técnica de microscopia.

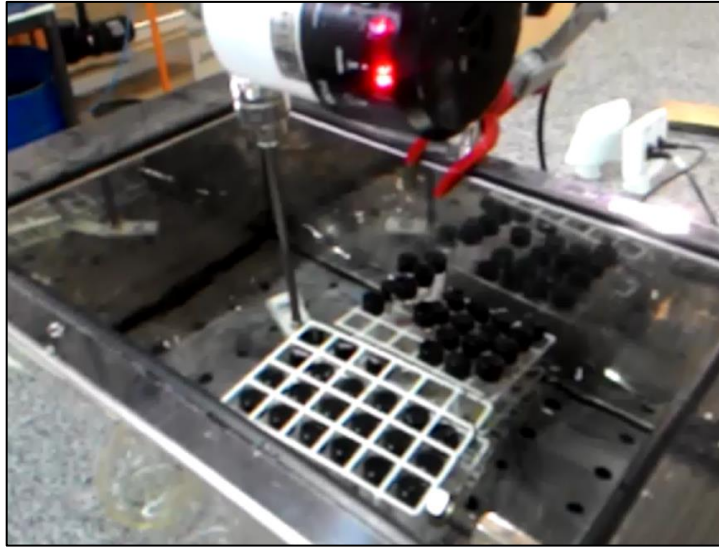


Figura 12 - Sistema de agitação dos ensaios estáticos.
Fonte: Elaborado pelo autor.

O ensaio de solubilidade estático conta com uma análise visual da mistura, na qual constata-se se houve a solubilidade ou não. Considerou-se solubilizado, o soluto que se dissolveu totalmente na solução, obtendo assim, a presença de uma única fase e o solvente foi chamado de “bom solvente”. Para os casos nos quais detectou-se a presença de mais de uma fase, considerou-se que não houve a solubilização completa e o solvente foi denominado “não-solvente” ou “mau solvente”. Buscou-se avaliar também se houve reação entre as substâncias. Mudanças de cor, liberação de gases ou aparecimento de turbidez são alguns dos indícios de que uma reação química ocorreu. Com isso, os solventes foram classificados de acordo com o resultado da análise visual sobre o soluto, afirmando se ele é solúvel (1) ou insolúvel (0), ou seja, bons solventes com o índice “1” e não/maus solventes com o índice “0”, como demonstra a Figura 13. Misturas com ocorrência de reação foram desconsideradas.

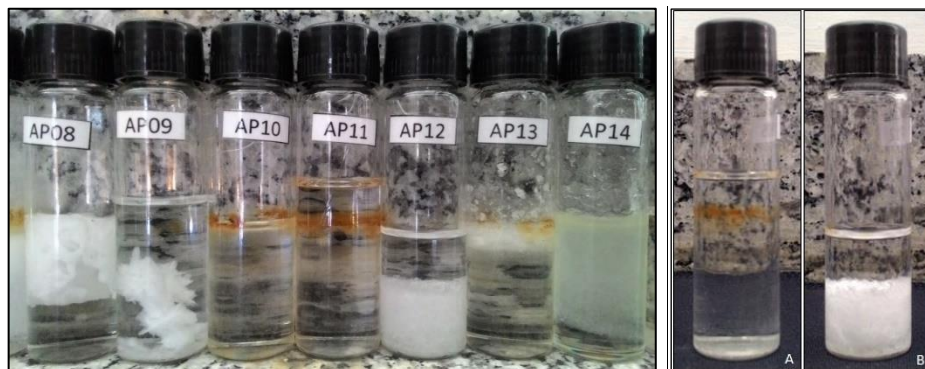


Figura 13 - Frascos com misturas para análise de solubilidade.
a) Exemplo de bom solvente (A) e não/mau solvente (B).
b) Misturas de ácido palmítico com alguns solventes puros.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Ensaios de Solubilidade Dinâmicos

Nestes ensaios, a análise da solubilidade necessária para a metodologia foi realizada por meio da microscopia óptica equipada com um estágio que visa controlar a temperatura da amostra. A seguir, tem-se um descritivo detalhado de como as misturas foram analisadas no equipamento desde seu preparo até a configuração utilizada para as observações.

4.2.3.1 Preparo da Amostra

As amostras preparadas para os ensaios de solubilidade foram novamente utilizadas neste procedimento. Os frascos de vidro de 10 mL com misturas na composição de 5% (m/m) que foram utilizados nos ensaios estáticos, foram colocados em banho maria na temperatura de 45 °C para que todo o soluto se dissolvesse, visto que o preparo das lâminas a serem observadas no microscópio necessita de misturas solubilizadas. Com isso, é possível garantir que a composição do frasco e da alíquota retirada para a lâmina sejam as mesmas. A temperatura foi limitada pelas características dos solventes de modo a não ser maior que o maior ponto de ebulição entre os solventes. A partir dos ensaios estáticos, pode-se estimar quais misturas não haveria solubilidade, mesmo a temperaturas com valores maiores, como é o caso da água, etilenoglicol, nitrobenzeno e trietanolamina, que foram então definidos neste trabalho como não-solventes. Diante disso, não foram necessários ensaios de microscopia com estes solventes.

Após sua dissolução, preparou-se uma lâmina e uma lamínula com a mistura. Neste procedimento, utilizou-se lâminas de vidro com cavidade para microscopia, ou também chamada de lâminas escavadas, as quais abrigam um volume aproximado de 0,05 mL. As lamínulas, que possuem formato circular, foram utilizadas para cobrir a cavidade da lâmina com a solução a fim de evitar perdas de solvente por volatilização. A Figura 14 apresenta uma lâmina preparada para análise no microscópio. Embora seja um procedimento simples, encontrou-se dificuldades ao montar a lâmina porque, muitas vezes o solvente se volatilizava durante a transferência para a lâmina, ou após a adição da alíquota num curto espaço de tempo.

Esta dificuldade evidencia uma limitação da técnica, que indica que somente solventes líquidos nas CNTP com baixa volatilização são adequados para se realizar tal procedimento. Solventes com ponto de fusão próximo às condições ambiente, foram previamente aquecidos em banho maria para sua liquefação, antes de se adicionar ao frasco contendo os solutos.

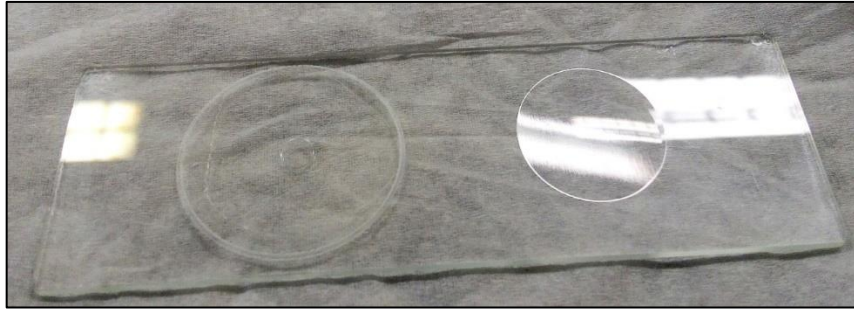


Figura 14 - Lâmina preparada com solução para microscopia.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.2 Análise de Microscopia

O microscópio foi ajustado para obter um aumento de 50 vezes, 10 vezes pela lente ocular e 5 vezes pela lente objetiva, o que foi suficiente para analisar a amostra. Através do software Linksys32, ajustou-se a frequência de captura das imagens para 1 imagem a cada 5 segundos. O foco das imagens foi controlado constantemente para que se gerasse capturas com boa definição e nitidez. Com relação configuração da luz do equipamento, utilizou-se o polarizador porque isto facilitou e melhorou a visualização da dissolução do último cristal de soluto. Em outras palavras, as imagens cuja a solução não continha cristais de soluto se apresentavam sem qualquer visualização, com o fundo da imagem todo escuro. Nas soluções com soluto cristalizado, as imagens também tinham o fundo negro, porém, os cristais eram revelados pela luz por eles desviada para direções diferentes.

Geralmente, ao montar a lâmina, foi comum a formação de bolhas de ar com a amostra, como apresentado na Figura 14. E percebeu-se que a observação dos cristais foi mais confiável o mais distante possível das extremidades da cavidade da lâmina e também das bolhas.

Antes da observação relevante ao trabalho, foi necessário realizar uma rampa de resfriamento, a uma taxa de 5 °C/min. Inicialmente as amostras estavam na temperatura do banho, o qual propiciou a total dissolução dos cristais. Posteriormente, realizou-se o resfriamento até que houvesse a completa cristalização do soluto. Após este passo, realizou-se o aquecimento para a dissolução dos cristais, também a uma taxa de 5 °C/min, no início, e depois alterada para 1 °C/min até o fim da dissolução. Buscou-se observar a temperatura na qual houve o desaparecimento do último cristal presente no campo de visão estudado. A rampa de resfriamento e posterior aquecimento foi realizada por pelo menos 3 vezes a fim de se obter

reprodutibilidade e também para que as diferentes formas cristalinas presentes tanto no ácido esteárico quanto no ácido palmítico não influenciassem na obtenção dos dados.

Por meio deste procedimento, obteve-se a temperatura de saturação da solução, informação necessária para ser possível a determinação proposta pelo trabalho. As imagens coletadas foram analisadas e determinou-se a temperatura de saturação do ácido esteárico e do ácido palmítico em cada uma de suas misturas com solventes puros e misturas de solventes. Por fim, buscou-se prever a solubilidade em cada mistura, para que através destas informações, pudessem ser gerados dados de solubilidade e insolubilidade tais como os obtidos pela metodologia descrita por Hansen. Consequentemente, foi possível prever a proporção de bons e maus solventes em diferentes valores de temperatura e determinou-se os parâmetros e raio de solubilidade dos dois solutos estudados em cada cenário.

4.2.4 Ajuste dos Dados e Obtenção dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen

O ajuste dos dados obtidos pelos ensaios de solubilidade que objetiva encontrar valores adequados para os parâmetros de solubilidade do soluto (parâmetros de Hansen e raio de solubilidade), foi realizado por meio de ferramenta de otimização e resolução de equações implementadas em planilha eletrônica. O algoritmo utilizado para ajustar os valores foi similar ao apresentado por Brusantini (2000). Inicialmente, o algoritmo recebe os dados de entrada, que são os parâmetros dos solventes já conhecidos e obtidos em Hansen (2007) e também as informações de solubilidade e insolubilidade observadas nos experimentos. Como estimativa inicial, atribui-se aos parâmetros do soluto a média aritmética dos parâmetros de solubilidade dos bons solventes. Em seguida, calcula-se as distâncias $R_{a(i)}$, que são as distâncias entre os pontos dos solventes e o soluto. Por fim, busca-se recalcular os parâmetros do soluto e o raio de solubilidade até que as funções de ajuste atinjam os menores valores possíveis.

Outra estimativa necessária foi atribuir um valor inicial ao raio de solubilidade. Para isso, assumiu-se que ele tivesse o valor da maior distância entre os bons solventes e o soluto. Em consequência disso, todos os bons solventes foram inicialmente colocados dentro da esfera com o bom solvente mais distante do centro localizado no limite da esfera. A partir disso, as funções foram ajustadas para o menor valor possível alterando os valores dos parâmetros do soluto.

Com isso, obteve-se valores dos parâmetros de solubilidade do soluto, seu raio de solubilidade e também as distâncias entre o centro da esfera e cada um dos solventes. Com base na Equação 28, os valores de RED, densidade de energia relativa, foram calculados para cada solvente. Estes são úteis para identificar rapidamente a posição relativa do solvente em relação ao centro da esfera. Valores menores que 1 indicam $R_{a(i)}$'s menores que o raio R_o e valores acima de 1, entende-se que estes solventes estão fora da esfera.

Quando o ajuste do raio de solubilidade e parâmetros não se adequam perfeitamente aos resultados experimentais dos ensaios de solubilidade, ocorrem as chamadas anomalias. Este nome é dado quando os resultados dos testes de solubilidade não coincidem com os resultados encontrados pelo programa de ajuste. A metodologia de Hansen cita este problema como passível de ocorrer, visto que a técnica busca estimar os parâmetros de solubilidade de forma simples e rápida. Porém, desde que o número de anomalias não seja excessivo, é possível estimar os parâmetros com boa precisão. Brusantin (2000) encontrou em seu trabalho uma média de 4 anomalias em 30 solventes estudados e considerou satisfatório visto que outros trabalhos encontraram valores proporcionalmente próximos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão detalhados os resultados provenientes das análises realizadas. Na seção 5.1 serão descritos todos os critérios levados em conta para a escolha dos solventes que foram utilizados nos ensaios de solubilidade. Na seção 5.2, serão apresentados os resultados obtidos dos ensaios estáticos que foram realizados conforme a metodologia tradicional de Hansen. Tais ensaios foram necessários para validar a proposta deste trabalho que foi utilizar a microscopia óptica com controle de temperatura para obter temperaturas de saturação dos solutos em cada mistura estudada. Os resultados referentes à técnica de microscopia serão apresentados na seção 5.3, que aborda também a conversão destas informações em dados úteis para serem aplicados na metodologia de Hansen. Por fim, serão apresentados na seção 5.4 os resultados obtidos para a parte computacional da metodologia de Hansen, na qual determina-se os parâmetros de solubilidade dos solutos por meio de algoritmos de minimização. Em todos os tópicos buscou-se discutir todas as informações relevantes no intuito de comparar as duas diferentes técnicas e ressaltar tanto pontos positivos quanto os negativos de cada uma.

5.1 LISTA DE SOLVENTES

Os critérios utilizados para a escolha de solventes e a disponibilidade encontrada para este trabalho gerou uma lista de 20 solventes, listados na Tabela 4, que relaciona as substâncias com seus parâmetros de solubilidade de Hansen.

Tabela 4 - Lista de solventes utilizados nos ensaios.

Solventes		(continua)		
		Parâmetros de solubilidade (MPa ^{1/2})		
Hidrocarbonetos		δ_D	δ_P	δ_H
1	Hexano	14,93	0,00	0,00
2	Heptano	15,34	0,00	0,00
3	Tolueno	18,00	1,43	2,05
4	Ciclohexano	16,80	0,00	0,20
Álcoois				
5	Metanol	15,14	12,27	22,30
6	Etanol	15,75	8,80	19,43
7	Isopropanol	15,80	6,10	16,40
8	1-Butanol	16,00	5,70	15,80
9	Etilenoglicol	16,98	11,05	25,77
10	Glicerol	17,39	12,07	29,25

Tabela 4 - Lista de solventes utilizados nos ensaios.

Solventes	(conclusão)		
	Parâmetros de solubilidade (MPa ^{1/2})		
Cetona			
11 Acetona	15,55	10,43	6,95
Aldeído			
12 Aldeído Benzoico	19,40	7,40	5,30
Anidrido			
13 Anidrido Acético	16,00	11,70	10,20
Ácido Carboxílico			
14 Ácido Acético	14,50	8,00	13,50
Éster			
15 Acetato de Etila	15,80	5,32	7,20
Halogenado			
16 Tetracloreto de Carbono	17,80	0,00	0,60
Nitrogenados			
17 Nitrobenzeno	20,00	8,60	4,10
18 Trietanolamina	17,30	22,40	23,30
Sulfurado			
19 Dimetilsulfóxido	18,40	16,40	10,20
Inorgânico			
20 Água	15,55	15,95	42,34

Fonte: Elaborado pelo autor.

Um gráfico bidimensional do tipo $\delta_P \times \delta_H$ foi construído com o objetivo de avaliar a representatividade da lista de solvente o qual está apresentado pela Figura 15. Com ele foi possível analisar quais regiões do gráfico não estavam sendo representadas e para sanar este problema, elaborou-se misturas de solventes, de modo a se obter uma nova solução cujos parâmetros foram determinados pela Equação 34 (seção 3.7.3). Dessa forma, 10 novos “solventes”, na verdade soluções formadas pelas misturas de solventes puros, foram gerados totalizando 10 combinações de pares de solventes, a fim de obter uma melhor representação para as regiões com baixa representatividade. As proporções foram estimadas graficamente através da regra da alavanca entre os pontos dos pares escolhidos de solventes. A Figura 16 apresenta os solventes puros e suas misturas obtidas.

De um outro ponto de vista, os parâmetros f_D , f_P e f_H foram calculados pelas Equações 35, 36 e 37 (Seção 3.9.3) para se construir um gráfico ternário, apresentado na Figura 17. Diferentemente da apresentação bidimensional $\delta_P \times \delta_H$, a Figura 17 relaciona também o parâmetro de dispersão δ_D e revelou que algumas misturas de solventes não se mostraram representativas bem como, algumas regiões do gráfico não ficaram representadas.

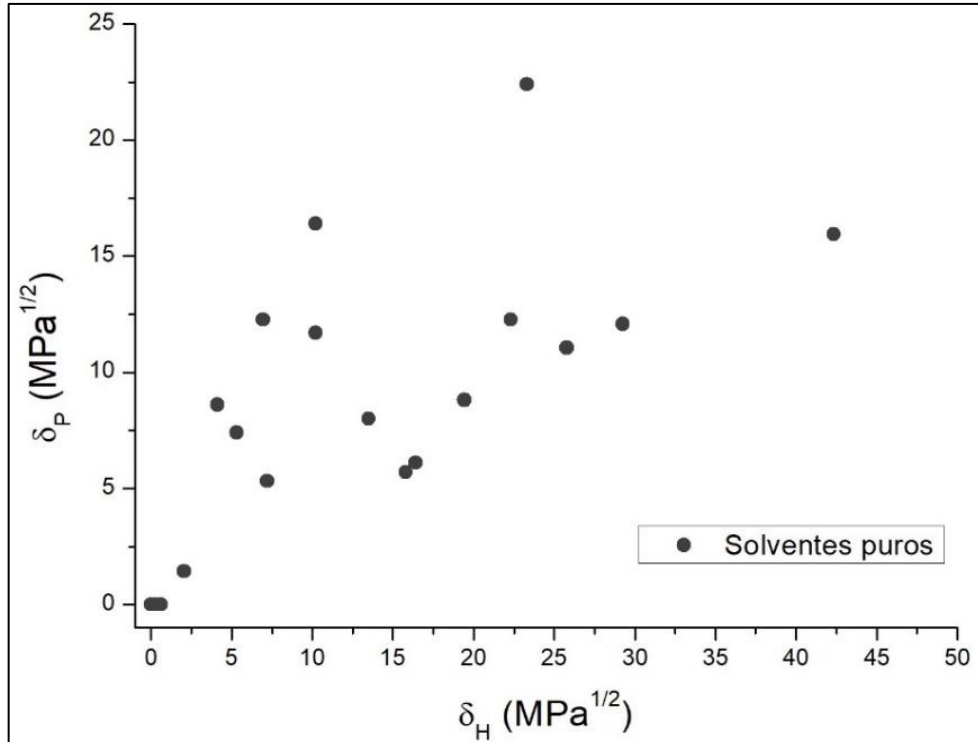


Figura 15 - Gráfico δ_P x δ_H da lista de solventes puros.
Fonte: Elaborado pelo autor.

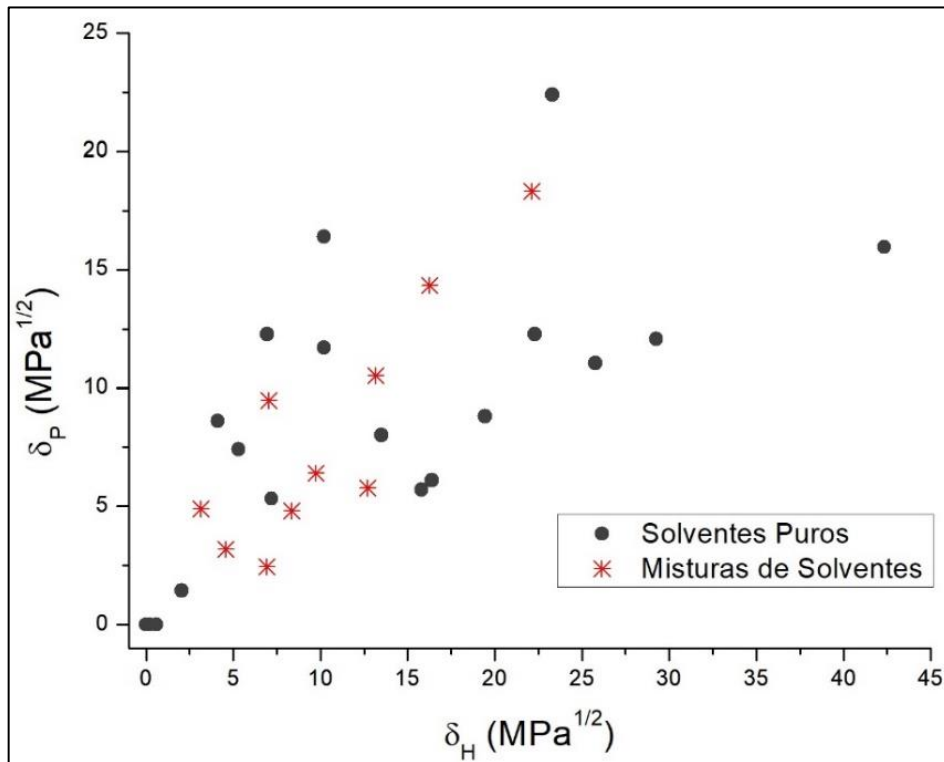


Figura 16 - Gráfico δ_P x δ_H da lista de solventes puros e 10 misturas binárias.
Fonte: Elaborado pelo autor.

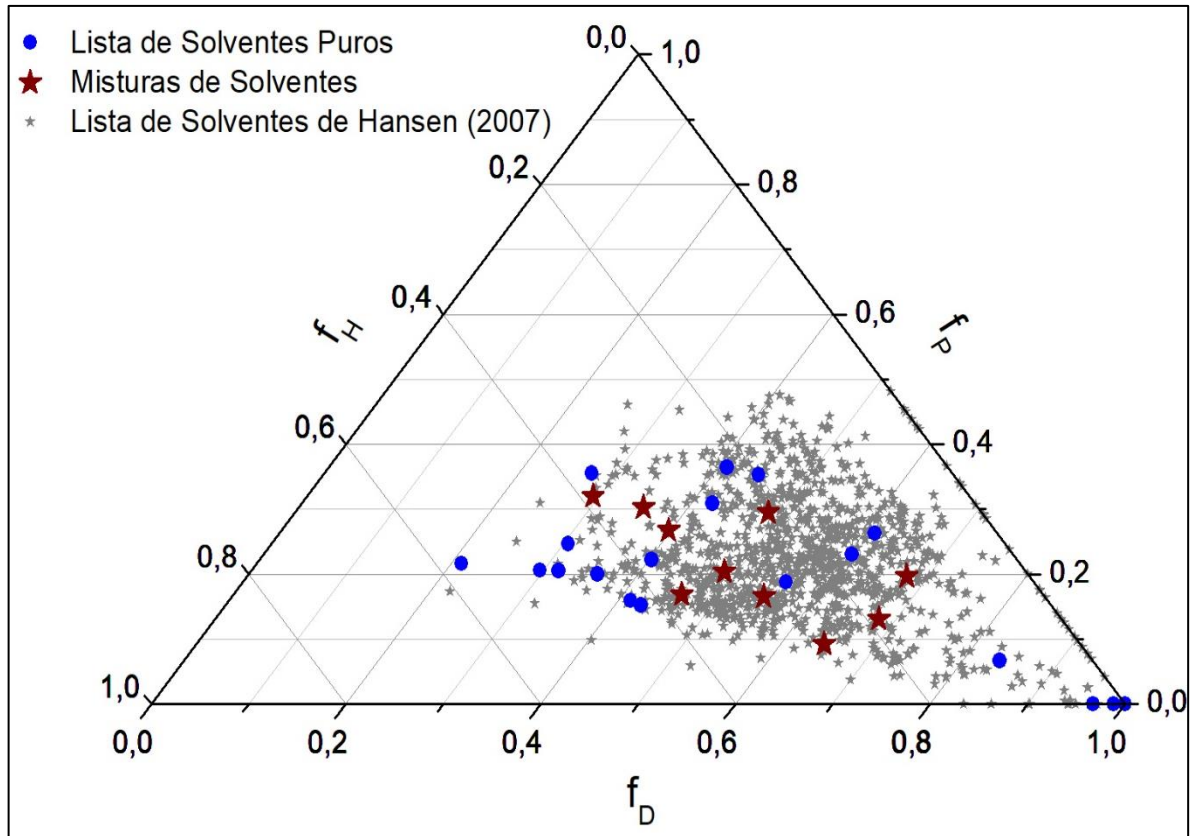


Figura 17 - Gráfico ternário da lista de solventes puros e suas combinações com a lista de todas as substâncias disponibilizadas por Hansen (2007).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Buscou-se utilizar ao menos um solvente de cada classe química. Embora haja regiões que não foram representadas, os solventes escolhidos abrangeram grande parte do espaço dos solventes de Hansen (2007). O número total de solventes puros escolhidos foi de 20 substâncias e selecionou-se 10 combinações destes em pares, para complementar a lista e torná-la mais representativa. Suas proporções foram determinadas com base na Figura 15 e estão apresentadas na Tabela 5. Portanto, o trabalho obteve uma lista de solventes final com 30 opções. Este número está coerente com outros autores, cujos trabalhos também utilizaram quantidades similares, como é o caso de Brusantín (2000) com 30 solventes, Rasmussen e Walmström⁶ (1994, apud BRUSANTIN, 2000) com 32 e Wu⁷ (1985, apud BRUSANTIN, 2000) com 34.

⁶ RASMUSSEN, D.; WALMSTRÖM, E. HSP - Solubility Parameter: a Tool for Development of New Products, Surface Coatings International, V. 8, p. 323-333, 1994.

⁷ WU, D.T.; VAN DYK, J.W.; FRISCH, H.L. Solubility, Solvency and Solubility Parameters, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., V. 24, p. 473-478, 1985.

Tabela 5 - Misturas de solventes selecionadas.

N	Misturas de Solventes	Parâmetros de solubilidade (MPa ^{1/2})		
		δ_D	δ_P	δ_H
1	Acetato de Etila/Acetona 40/60 (AcE/Ac)	15,65	8,39	7,05
2	Acetato de Etila/Isopropanol 40/60 (AcE/Is)	15,80	5,79	12,72
3	Acetato de Etila/Ácido Acético 60/40 (AcE/AA)	15,28	6,39	9,72
4	Tetracloroeto de Carbono/Acetato de Etila 40/60 (TcC/AcE)	16,60	3,19	4,56
5	Tetracloroeto de Carbono/Acetona 60/40 (TcC/Ac)	16,90	4,17	3,14
6	Tetracloroeto de Carbono/Ácido Acético 40/60 (TcC/AA)	15,82	4,80	8,34
7	Tetracloroeto de Carbono/Isopropanol 60/40 (TcC/Is)	17,00	2,44	6,92
8	Etanol/Acetona 50/50 (Et/Ac)	15,65	9,62	13,19
9	Etanol/Trietanolamina 30/70 (Et/Tea)	16,84	18,32	22,14
10	Metanol/Dimetilsulfóxido 50/50 (Met/Dms)	16,77	14,34	16,25

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 ENSAIOS DE SOLUBILIDADE ESTÁTICOS

Os ensaios de solubilidade dos solutos, ácidos esteárico e palmítico, foram realizados conforme a metodologia de Hansen com os 20 solventes puros além de 10 “solventes” mistos (misturas de pares de solventes em proporções determinadas), totalizando assim, 30 misturas binárias com cada soluto. Os resultados estão apresentados na Tabela A1 para o ácido esteárico e A2 para o ácido palmítico, no Apêndice A. Como já mencionado, a metodologia de Hansen é tradicionalmente executada somente na temperatura de 25 °C e optou-se por realizar tais ensaios estáticos em 7 diferentes temperaturas: 15, 19, 22, 25, 28, 31 e 34 °C.

A solubilidade dos solutos apresentou aumento com a elevação da temperatura, evidenciada na alteração do diagnóstico da análise visual na maioria das soluções. Como exemplo, a mistura hexano/ácido palmítico (Tabela A2) apresentou insolubilidade do soluto nas temperaturas 15, 19, 22 e 25 °C. A partir da temperatura de 28 °C, o ácido palmítico se tornou solúvel em hexano. Estes ensaios a temperatura controlada não só auxiliaram na comprovação dos resultados, mas também serviram de base para os ensaios de microscopia para se estimar em qual faixa de temperatura ocorreria a solubilidade e foram úteis para identificar quais combinações teriam condições de serem analisadas na microscopia *hot-stage*. Por exemplo, a água é um solvente que não solubiliza os solutos deste trabalho. Por ter parâmetros de solubilidade bastante diferentes dos solutos, a água não pode ser um bom solvente numa grande faixa de temperatura. Ralston e Hoerr (1942) encontraram que a solubilidade em 100 g de água é 0,0005 g e 0,0012 g para o ácido esteárico e palmítico, respectivamente, na temperatura de 60 °C. Portanto, mesmo com o aumento da temperatura, alguns solventes não

se tornariam bons solventes em nenhuma das condições avaliadas neste trabalho e não foi preciso avaliá-los na microscopia, reduzindo o tempo de análise.

Do ponto de vista geral, observou-se o aumento do número de bons solventes com o aumento da temperatura, o que era esperado. As Figuras 18 e 19 facilitam a compreensão desta observação para os solutos em estudo. As informações contidas nestas figuras estão também descritas com mais detalhes no Apêndice A. Avaliando-se as referidas figuras, é possível perceber que nestes ensaios as quantidades de bons e maus solventes estiveram mais próximas na temperatura de 28 °C para o ácido esteárico e 22 °C para o ácido palmítico. Em uma situação hipotética, se a metodologia de Hansen fosse executada para se obter os parâmetros de solubilidade dos ácidos esteárico e palmítico e a temperatura ambiente estivesse em 22 °C, utilizando esta lista de solventes, as quantidades de bons e maus solventes estariam equilibradas (16 bons e 14 maus solventes) para o ácido palmítico e desequilibradas para o ácido esteárico (4 bons e 26 maus solventes).

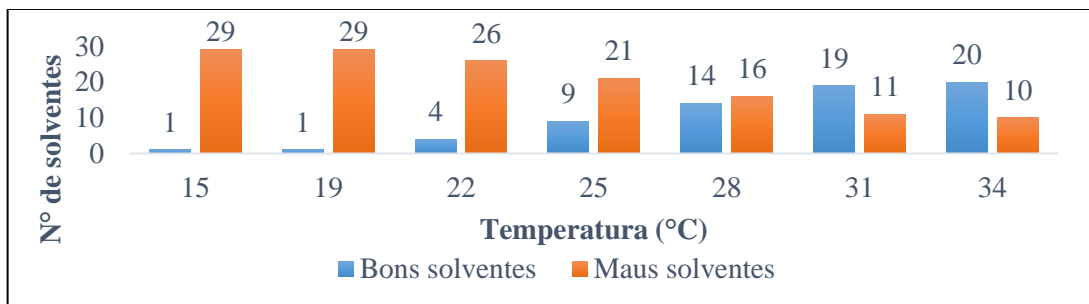


Figura 18 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido esteárico, segundo os ensaios de solubilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

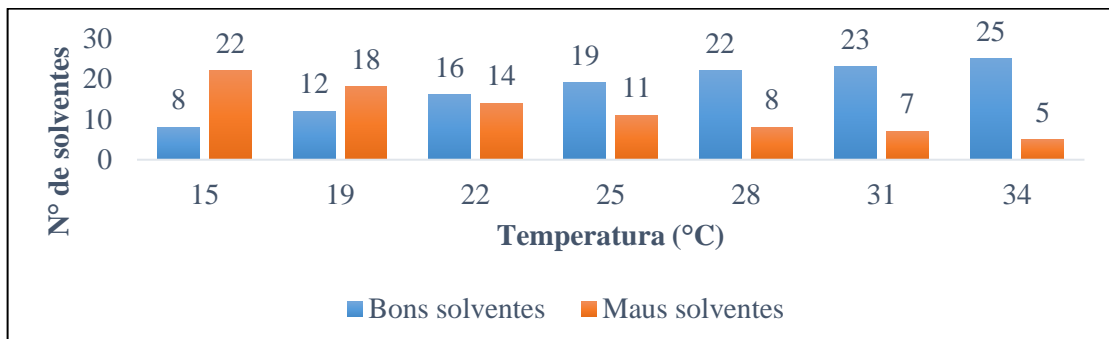


Figura 19 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido palmítico, segundo os ensaios de solubilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com isso, pode-se afirmar que a quantidade de bons solventes pode variar sensivelmente dependendo da região em que os ensaios são realizados. Por exemplo, um analista que executa tais ensaios no inverno europeu obterá um número de bons solventes diferente de uma analista que faz os mesmos procedimentos no inverno brasileiro, considerando que ambos estão em na temperatura ambiente local.

5.3 ENSAIOS DE SOLUBILIDADE DINÂMICOS

5.3.1 Microscopia Óptica com controle de temperatura

A técnica de microscopia realizada neste trabalho, buscou obter as temperaturas de saturação dos solutos em cada um dos solventes, que foi determinada através da observação do desaparecimento do último cristal de soluto na solução, durante uma rampa de aquecimento. As Figuras 20 e 21 apresentam algumas capturas das imagens do microscópio nos momentos em que o fenômeno ocorre. Tal característica revela a possibilidade de identificar quando se obterá bons e maus solventes. Sabendo-se a temperatura de saturação do soluto em cada solvente, pode-se afirmar que o sistema estando em certa temperatura, o soluto estaria solubilizado ou não. Para entender melhor esta afirmação, o ácido palmítico possui temperatura de saturação de 18,6 °C em tolueno puro, segundo Tabela 6, ou seja, este soluto se torna completamente solúvel nesta temperatura. Com isso, se a temperatura do sistema estiver menor que 18,6 °C, será considerado não haver solubilidade total, caso ela esteja maior que este valor, ocorrerá a dissolução completa do ácido palmítico em tolueno. Por consequência desta afirmação, é possível encontrar um valor para a temperatura dos ensaios nos quais se obterá quantidades parecidas de bons e maus solventes. Tal configuração é desejada para a metodologia de Hansen para que se consiga gerar parâmetros de solubilidade e raio mais precisos.

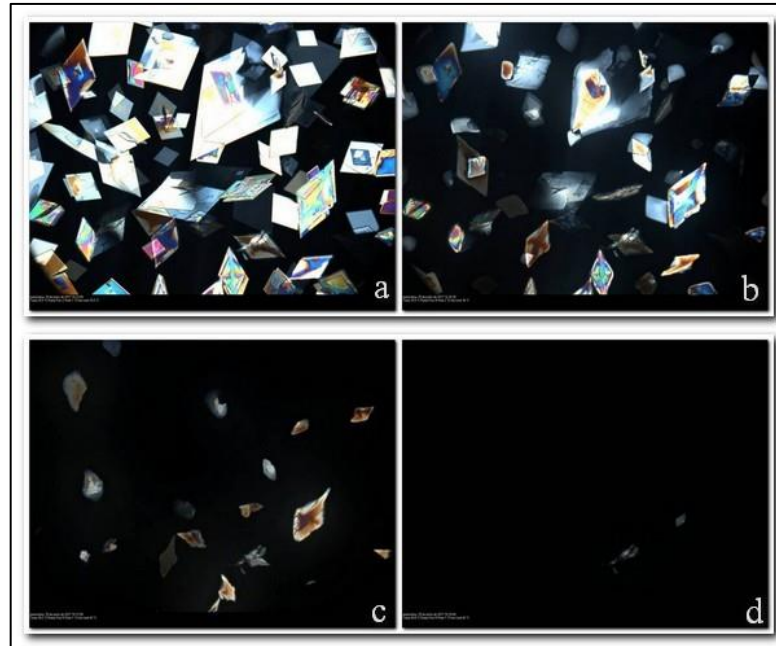


Figura 20 - Imagens de microscopia *hot-stage* de rampa de aquecimento com taxa de 1 °C/min da mistura ácido esteárico/aldeído benzoico. a) 25,5 °C b) 35,5 °C c) 38,2 °C d) 40,8 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

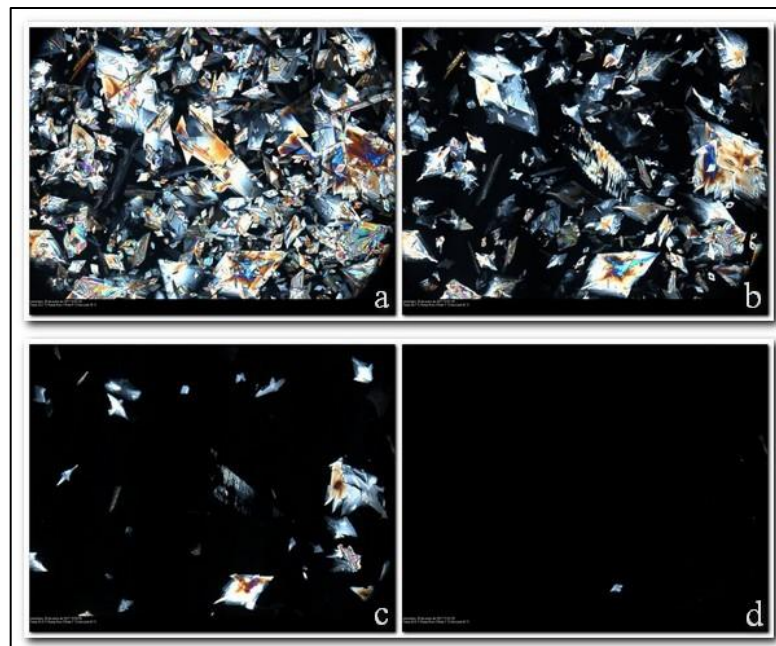


Figura 21 - Imagens de microscopia *hot-stage* de rampa de aquecimento com taxa de 1 °C/min da mistura ácido palmítico/nitrobenzeno. a) 33,1 °C b) 38,7 °C c) 41,0 °C d) 42,5°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com relação à forma proposta de análise, foram encontradas dificuldades práticas ao preparar as lâminas. A propriedade que está associada com a volatilidade de uma substância é

a pressão de vapor. Misturas contendo solventes muito voláteis possuem uma pressão de vapor elevada e conseqüente baixo ponto de ebulição. A técnica proposta neste trabalho utiliza lâminas com uma cavidade na qual é inserida a mistura para ser analisada. Juntamente com estas lâminas, é necessário fechar a concavidade com uma lamínula, que até certo ponto, estabiliza as condições dentro do sistema. Para solventes cujo ponto de ebulição é alto, o preparo das lâminas foi obtido com facilidade. Porém, para substâncias cujo ponto é menor, foi verificada a evaporação de parte do solvente, mesmo tentando-se fechar o sistema com a lamínula sobre a lâmina. Trata-se, portanto, de uma limitação da técnica, visto que não é possível fechar totalmente o sistema para que se evite a transferência de massa por evaporação, tendo como base as ferramentas utilizadas para isso. A princípio, a solução para este problema seria utilizar tipos de lâminas com vedação destinadas a analisar substâncias líquidas e que possuam formas de se evitar perdas de massa.

Esta limitação também evidencia possíveis erros de medida causados por variação da composição. A mistura, mesmo estabilizada na lâmina, não garante que sua concentração seja a original da solução estoque. Para reduzir tais imprecisões, buscou-se realizar o preparo das lâminas e análise no microscópio por mais de uma vez para cada mistura estudada. Com isso, foi possível analisar criticamente se os valores encontrados tinham repetibilidade. Adicionalmente, os conjuntos de valores obtidos para cada mistura foram tratados estatisticamente e excluiu-se aqueles distantes da média dos resultados.

Outra observação relevante e que merece observação foi com relação aos cristais obtidos durante o resfriamento controlado. As Figuras 22 e 23 apresentam imagens dos solutos cristalizados a uma mesma temperatura, porém, em diferentes rampas de resfriamento. Nestas figuras percebe-se visualmente duas formas cristalinas parecidas e uma diferente. Percebeu-se que as geometrias dos cristais tiveram variações. Ambos os ácidos podem assumir as fases cristalinas A, B, C e E, como relatado por Sato e Okada (1977) e Moreno et al. (2006). Porém, estas fases não puderam ser determinadas nem foi preciso tal identificação para o objetivo deste trabalho. Além disso, esta caracterização não poderia ser feita somente por observação visual através da microscopia, mas seria necessário confirmar as observações por outras técnicas mais específicas tais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, como realizado por Sato e Okada (1977) e Garti et al. (1980).

A morfologia dos cristais dos dois ácidos, embora dispensado de detalhes neste trabalho, pode influenciar nas determinações realizadas de temperatura de saturação. Isto porque a conformação das moléculas em geometrias diferentes pode ser obtida dependendo, dentre

algumas das razões, do solvente em que estes solutos se encontram, da taxa de resfriamento utilizada para o crescimento dos cristais e do número de carbonos de molécula (MORENO, 2006). Para que as medições não tivessem tais influências, buscou-se realizar uma avaliação dos valores encontrados associada com a geometria observada no microscópio. Com isso, foram consideradas somente as medições cuja geometria era similar. A observação através da microscopia revela somente uma visão macroscópica dos cristais. Um estudo mais aprofundado utilizando técnicas apropriadas seria preciso caso a identificação das fases cristalinas fosse necessária a este trabalho. Percebeu-se que geralmente na primeira medição os cristais obtidos eram diferentes dos cristais das medições posteriores. Isto porque pode ter ocorrido que a fase cristalina obtida não era a mais estável, o que ocorreu em novas cristalizações, como citado por Moreno et al. (2006), e a forma C é provavelmente a forma mais estável. No intuito de eliminar diferenças de medição causadas pelas diferentes formas cristalinas, optou-se por manter somente medições com características similares. Como exemplo, avaliando-se a Figura 22, observa-se a presença de 2 fases cristalinas diferentes, uma na primeira imagem e outra nas imagens seguintes. Com isso, a medição da temperatura de saturação relativa à primeira imagem foi descartada.



Figura 22 - Fases cristalinas do ácido esteárico em acetato de etila/isopropanol 40/60 em três diferentes rampas de resfriamento a 5 °C/min a uma mesma temperatura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

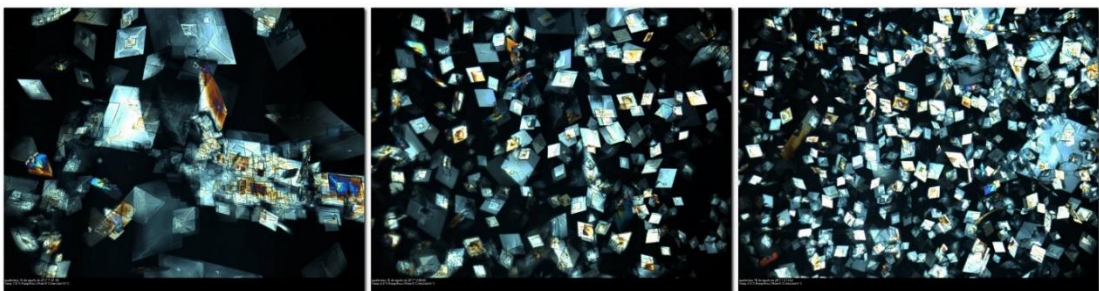


Figura 23 - Fases cristalinas do ácido palmítico em acetato de etila/ácido acético 60/40 em três diferentes rampas de resfriamento a 5 °C/min a uma mesma temperatura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para se obter medidas tais como a solubilidade, o equilíbrio termodinâmico deve ser atingido para se chegar a valores precisos. Nesta técnica, o dispositivo *hot-stage* promove um aquecimento controlado a uma taxa fixa, ou seja, a determinação da solubilidade é feita de forma dinâmica. Rolemberg (2002) explica que desta forma, obviamente, o equilíbrio não é alcançado, porém, é correto afirmar que as condições podem se aproximar das condições de equilíbrio desde que o aquecimento seja o mais lento possível. Com isso, assume-se um erro na medida cujo valor diminui à medida que a taxa de aquecimento se reduz. Para se verificar esta afirmação, obteve-se uma relação entre a taxa de aquecimento e a temperatura de saturação encontrada. Neste ensaio, utilizou-se uma mistura de ácido esteárico/n-hexano que estava nas mesmas condições das amostras. A Figura 24 apresenta a relação citada, com a taxa de aquecimento variando de 0,2 °C/min até 15 °C/min.

Analisando a Figura 24, pode-se perceber uma tendência linear entre a taxa de aquecimento e a medida obtida para temperatura de saturação. Tomando a taxa de aquecimento como mínima e seguindo a tendência apresentada, a temperatura de saturação se aproximaria do coeficiente linear 34,989. E com isso, seria possível dizer que este valor está próximo ao valor obtido à uma taxa de 1 °C/min, 35 °C. Portanto, pode-se afirmar que a taxa de aquecimento de 1 °C/min foi satisfatória para este trabalho, mesmo assumindo esta pequena imprecisão na medida. A taxa de 0,2 °C/min foi também avaliada, porém, o tempo gasto para a leitura foi muito maior. Além disso, percebeu-se um desvio na tendência da medida para esta taxa, que pode ter sido causado pela evaporação de solvente, já que a lâmina de análise não consegue manter suas condições iniciais por grandes períodos. Portanto, a taxa de aquecimento de 1 °C/min, utilizada neste trabalho, foi considerada satisfatória para sua aplicação, tanto do ponto de vista estatístico quanto do tempo gasto para análise.

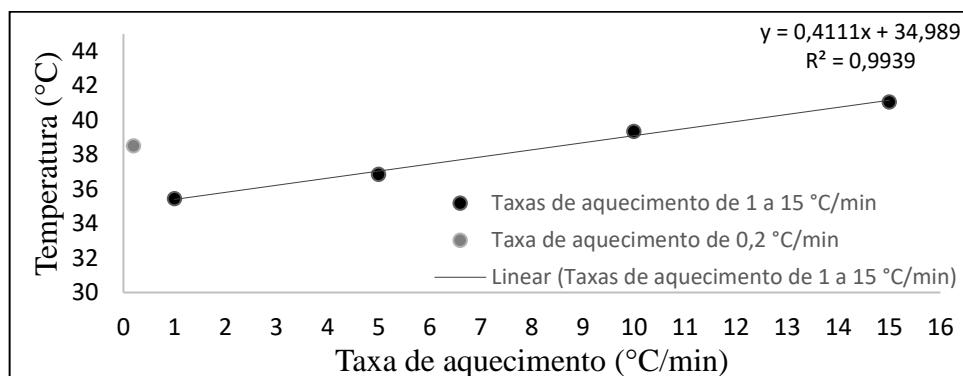


Figura 24 - Taxa de aquecimento X temperatura de saturação do soluto para uma mistura de ácido esteárico/n-hexano.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos procedimentos citados, chegou-se a um valor de temperatura de saturação do soluto em cada umas das substâncias solventes, com seus respectivos desvios-padrão, conforme estão apresentados na Tabela 6, para ambos os ácidos esteárico e palmítico.

Tabela 6 - Temperaturas de saturação obtidas da análise de microscopia *hot-stage*.

N	Solvente	Ácido esteárico		Ácido palmítico	
		Temperatura de saturação (°C)	Desvio padrão	Temperatura de saturação (°C)	Desvio padrão
1	Hexano	35,5	±0,6	25,1	±0,1
2	Heptano	35,8	±0,3	26,3	±0,1
3	Tolueno	26,4	±0,1	18,6	±0,1
4	Ciclohexano	27,0	±0,1	16,7	±0,3
5	Metanol	38,8	±0,3	25,3	±0,1
6	Etanol	28,1	±0,2	16,0	±0,4
7	Isopropanol	24,6	±0,1	14,3	±0,2
8	1-Butanol	24,2	±0,1	14,6	±0,6
9	Etilenoglicol	--	--	--	--
10	Glicerina	--	--	--	--
11	Acetona	32,8	±0,5	21,6	±0,1
12	Aldeído Benzoico	40,5	±0,5	31,9	±0,1
13	Anidrido Acético	--	--	--	--
14	Ácido Acético	39,9	±0,3	27,7	±0,0
15	Acetato de Etila	29,6	±0,4	22,4	±0,3
16	Tetracloroeto de carbono	28,6	±0,3	20,0	±0,7
17	Nitrobenzeno	--	--	42,4	±0,5
18	Trietanolamina	--	--	--	--
19	Dimetilsulfóxido	29,9	±0,4	15,0	±0,3
20	Água	--	--	--	--
21	AcE/Ac 40/60	30,8	±0,4	21,9	±0,0
22	AcE/Is 40/60	20,6	±0,3	9,5	±0,1
23	AcE/AA 60/40	31,7	±0,6	22,7	±0,3
24	TcC/AcE 40/60	27,9	±0,2	19,6	±0,3
25	TcC/Ac 60/40	19,8	±0,0	12,3	±0,2
26	TcC/AA 40/60	22,8	±0,2	12,4	±0,7
27	TcC/Is 60/40	22,9	±0,2	4,1	±0,2
28	Et/Ac 50/50	13,6	±0,4	13,6	±0,4
29	Et/Tea 30/70	--	--	38,7	±0,2
30	Met/Dms 50/50	32,6	±0,1	20,2	±0,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores obtidos se concentraram entre 13 e 40 °C para o ácido esteárico e entre 4 e 42 °C para o ácido palmítico. A solubilidade não foi alcançada para os solventes puros etilenoglicol, glicerina, água, trietanolamina e anidrido acético em nenhum dos solutos e para

o nitrobenzeno e etanol/trietanolamina 30/70 obteve-se solubilidade somente com o ácido palmítico. Os maiores desvios obtidos foram no valor de $\pm 0,7$ nas misturas de tetracloreto de carbono e tetracloreto de carbono/ácido acético 40/60, ambas com ácido palmítico. As medições foram consideradas satisfatórias em vista de sua aplicação, apesar das limitações destacadas anteriormente.

Pode-se perceber também que em todas as determinações, o ácido palmítico se solubilizou com temperaturas menores do que o ácido esteárico. Esta observação era também esperada, visto que a molécula do ácido esteárico contém 18 carbonos, contra 16 do ácido palmítico. No trabalho de Ralston e Hoerr (1942) no qual estudou-se a solubilidade de diferentes ácidos graxos, percebe-se esta tendência de que quanto maior a cadeia carbônica, menor é a solubilidade do ácido graxo. Hansen (2007) cita que além das ligações intermoleculares presentes, a solubilidade é também influenciada pelo tamanho da molécula, o qual quanto maior esta for, menor será miscibilidade entre o soluto e solvente. Hansen até cogitou considerar o volume molar como sendo um quarto parâmetro de solubilidade, porém, preferiu manter os três iniciais.

Portanto, pode-se dizer que a utilização da microscopia equipada com controle de temperatura pode ser aplicada à metodologia de Hansen. Pode-se dizer ainda que a técnica ajudou a encontrar experimentalmente uma condição “ideal” na qual, nesta temperatura, as quantidades de bons e maus solventes são parecidas. Esta informação tem relevante importância porque a obtenção de parâmetros de solubilidade e raio mais precisos é favorecida quando se consegue alcançar esta configuração.

5.3.2 Obtenção de Dados para a Metodologia de Hansen

Por meio das temperaturas de saturação obtidas pelas análises de microscopia e apresentadas pela Tabela 6, foi possível construir os gráficos dados pelas Figuras 25 e 26, que contabilizam as quantidades de bons e maus solventes em diferentes temperaturas. Tabelas com maiores detalhes sobre quais foram os bons e os maus solventes, segundo a microscopia, estão apresentadas nas Tabelas A3 e A4 do Apêndice A. A forma como se construiu estas tabelas foi como dito anteriormente. Atribuindo-se um valor fictício da temperatura do sistema, é possível prever quantos serão os bons e quantos serão os maus solventes, a partir das temperaturas de saturação. Para o ácido esteárico, variou-se esta temperatura de 20 até 40 °C e para o ácido palmítico, a variação foi de 10 até 42 °C. Valores de temperatura maiores que os apresentados

não foram analisados porque todos os solventes se tornaram bons, com exceção das substâncias cuja solubilidade não iria ser alcançada.

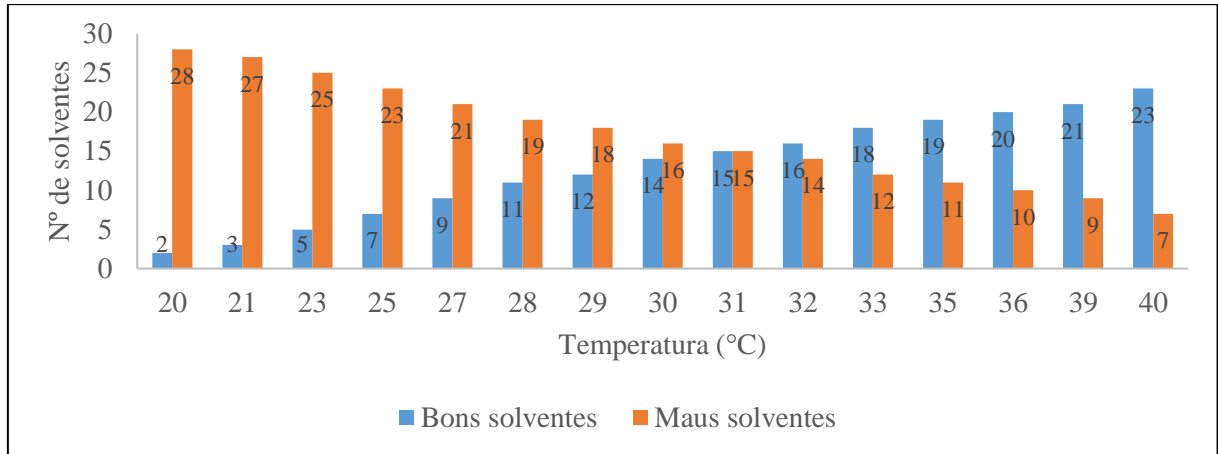


Figura 25 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido esteárico, segundo método dinâmico por meio das temperaturas de saturação obtidas pela microscopia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

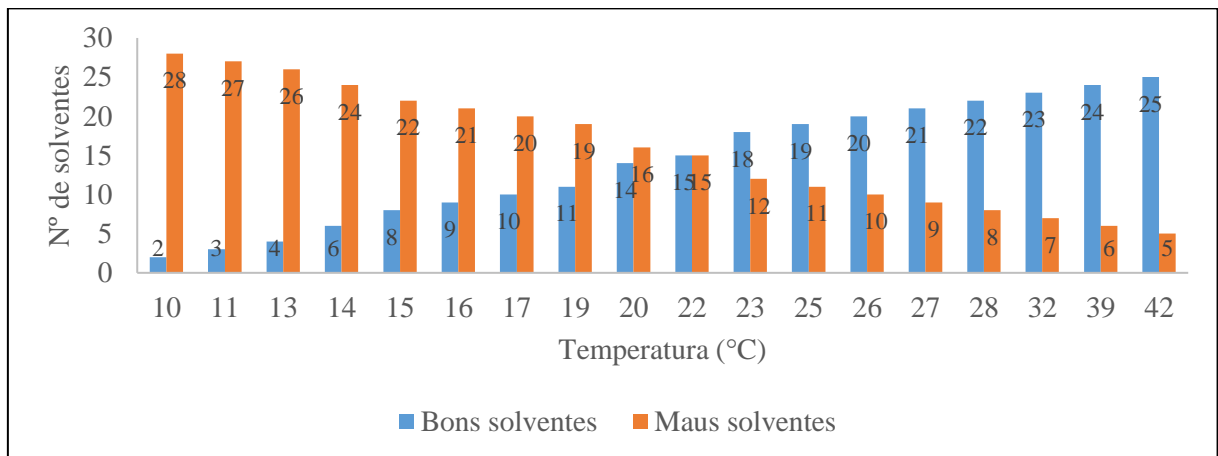


Figura 26 - Número de bons e maus solventes em cada temperatura para o ácido palmítico, segundo método dinâmico por meio das temperaturas de saturação obtidas pela microscopia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliando-se a temperatura em busca do valor em que ocorre equivalência ou valores próximos entre o número de bons e maus solventes, pode-se afirmar que houve algumas diferenças quando comparados com os ensaios estáticos. Para o ácido esteárico, o número de bons solventes se tornou próximo do número de maus solventes a uma temperatura próxima a 28 °C para os ensaios estáticos, enquanto que ao se observar os resultados obtidos pelos ensaios dinâmicos, isto ocorreu a uma temperatura de 31 °C, como pode-se perceber pelas Figuras 18 e 25. Já para o ácido palmítico, observou-se maior similaridade entre os dois métodos estudados.

Segundo as Figuras 19 e 26, a equivalência ou proximidade das quantidades de bons e maus solventes ocorreu a 22 °C.

As duas formas de se obter dados de solubilidade e insolubilidade apresentaram, em sua maioria, similaridade de resultados. Porém, obteve-se casos em que ocorreram divergências. Como exemplo, a acetona, segundo Tabela 6, se torna um bom solvente para ácido esteárico a uma temperatura de 32,8 °C. Este valor diverge do obtido nos ensaios de solubilidade estáticos nos quais obteve-se solubilidade para esta mistura a 31 °C (Apêndice A). Outro problema observado foi com as misturas etanol/trietanolamina 30/70 com ácido esteárico e anidrido acético com ácido palmítico, nas quais não se conseguiu torná-la miscível para observá-la no microscópio. Ao contrário, conseguiu-se observar a total miscibilidade desta mistura no ensaio de solubilidade estático. Esta situação pode ser explicada pela cinética da dissolução dos cristais, a qual pode ter sido diferente entre os ensaios dinâmicos e estáticos. Enquanto nos ensaios estáticos o tempo gasto para a dissolução foi de pelo menos 24 horas, nos ensaios dinâmicos buscou-se dissolver os solutos em menos tempo por causa das análises de microscopia que precisavam ser realizadas em série e em um tempo limitado, por conta do deslocamento para a cidade de Campinas. Portanto, pode-se dizer que o tempo de dissolução do soluto não foi o suficiente para obter a total solubilidade para os ensaios dinâmicos.

As diferenças observadas evidenciaram a maior precisão da técnica de microscopia, o que era esperado, pois a metodologia clássica busca obter dados de solubilidade a partir da observação visual. A microscopia, por sua vez, propiciou o aumento da imagem observada associada à incidência de luz que tornou os cristais de soluto mais visíveis.

Com relação ao tempo gasto de análise, pode-se afirmar que a microscopia possui vantagem, visto que na metodologia executada da forma tradicional, é necessário cerca de 3 dias, para cada valor de temperatura, para analisar uma lista de misturas tal qual este trabalho utilizou, ou seja, considerando 7 diferentes valores de temperatura, gasta-se cerca de 21 dias para análise. Na microscopia, conseguiu-se analisar todas as combinações estudadas entre os solutos e solventes em cerca de 7 a 9 dias, considerando uma rotina diária de trabalho de 8 horas. No entanto, deve-se sempre lembrar que o controle de temperatura foi uma proposta do trabalho e que o método proposto por Hansen é executado a 25 °C.

Por outro lado, a modificação da metodologia aqui apresentada demandou de maior recurso financeiro. Enquanto a forma estática utilizou somente um banho maria para o controle de temperatura, no método dinâmico foi necessário a utilização de um microscópio equipado

com dispositivo *hot-stage*, que realiza aquecimentos e resfriamentos controlados. A aquisição de um equipamento deste tipo demanda de maiores recursos para a compra e também para sua operação, pois ele necessita de um computador e também de um sistema de resfriamento alimentado por uma gás liquefeito, tal como o nitrogênio líquido. O gasto de reagentes foi similar em ambos os métodos.

Portanto, pode-se dizer que os ensaios dinâmicos, cuja execução busca determinar as temperaturas de saturação por meio da microscopia óptica, chegaram a resultados bastante similares aos encontrados pelos ensaios estáticos, o que indica sua possibilidade de ser aplicada à metodologia de Hansen.

5.4 AJUSTE DOS PARÂMETROS

Os parâmetros de solubilidade foram obtidos por meio de um algoritmo de ajuste implementado em planilha eletrônica com ferramenta de otimização e resolução de equações. O programa recebe as informações iniciais e calcula as distâncias $R_{a(i)}$, que são as distâncias entre os pontos representados pelos solventes e o soluto, e por meio delas, obtém-se o raio de solubilidade, que é estimado a fim de que os bons solventes sempre estejam dentro da esfera e que os não-solventes fiquem fora dela.

Posteriormente, o ajuste dos parâmetros é feito até se atingir o menor valor para as funções F1 e F2, descritas pelas Equações 38 e 39. O algoritmo que esquematiza o ajuste realizado está descrito no Apêndice B. A função F1 ajusta os três parâmetros, δ_D , δ_P e δ_H , reduzindo o número de bons solventes fora da esfera e o raio. Já a função F2 ajusta o valor do raio de solubilidade a fim de reduzir o número de anomalias, que podem ser bons solventes fora da esfera ou não-solventes localizados dentro da esfera.

Para o cálculo e ajuste dos parâmetros obtidos pelas estimativas obtidas pela microscopia, foi necessário fazer modificações no algoritmo de cálculo, o qual ao invés de receber informações de solubilidade e insolubilidade, recebeu as temperaturas de saturação dos solutos em cada uma das misturas trabalhadas, descritas pela Tabela 6. Este algoritmo modificado também está descrito no Apêndice B. Para o algoritmo que recebeu diretamente os dados de solubilidade, foi necessário alterar estas informações em cada valor de temperatura estudado, o que demandou certo tempo. No segundo algoritmo, bastava-se alterar o valor de temperatura e todas as informações de solubilidade e insolubilidade eram atualizadas de acordo com as temperaturas de saturação obtidas.

$$F1 = (nBF \cdot sBF) + Ro \quad (38)$$

$$F2 = sBF + sND + Ro \quad (39)$$

onde nBF é o número de bons solventes fora da esfera, sBF o somatório das distâncias entre o soluto e os bons solventes que estão situados fora da esfera, sND o somatório das distâncias entre o soluto e os não-solventes (maus solventes) que estão situados dentro da esfera de solubilidade e Ro é o raio de solubilidade.

Para validar o programa de ajuste, buscou-se comparar os resultados obtidos por este trabalho com os resultados obtidos por Brusantin (2000), obtidos por meio do método estático. Para isso, utilizou-se a lista de solventes e os resultados dos ensaios de solubilidade realizados por ele no algoritmo proposto. Brusantin buscou determinar os parâmetros de solubilidade de 4 diferentes polímeros: resina epóxi, polimetacrilato de metila (PMMA), polióxido de etileno (PEO) e polimetacrilato de etila (PEMA). A Tabela 7 apresenta os valores obtidos por ambos trabalhos para fins comparação.

Tabela 7 - Comparação de valores obtidos por Brusantin (2000) e deste trabalho para polímeros.

Composto	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Ro (MPa ^{1/2})	Anomalias
EPOXI ^a	17,1	8,3	10,3	8,5	4
EPOXI ^b	17,2	9,9	8,4	7,1	0
PMMA ^a	16,8	8,7	6,4	9,8	5
PMMA ^b	16,6	8,8	5,8	9,6	4
PEO ^a	19,6	8,3	5,3	1,5	1
PEO ^b	18,7	8,1	9,6	6,1	5
PEMA ^a	16,4	6,7	13,2	13,6	6
PEMA ^b	16,9	9,1	5,6	9,7	2

^a Parâmetros calculados por Brusantin. ^b Parâmetros calculados por este trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se afirmar que o ajuste realizado por este trabalho chegou a valores mais satisfatórios, ao analisar os valores do raio de solubilidade e número de anomalias. Para a resina epóxi, PMMA e PEMA houve redução do raio de solubilidade e do número de anomalias. Somente para o polímero PEO, o resultado apresentou raio e número de anomalias piores. O parâmetro δ_D foi aproximadamente similar nas quatro determinações enquanto que os parâmetros δ_P e δ_H obtiveram maior variação. Hansen (2000) cita que estes dois parâmetros geralmente sofrem maiores influências, principalmente o parâmetro relacionado às ligações de

hidrogênio. É importante mencionar também que este polímero se solubilizou somente em 2 solventes de 30 utilizados, fato que desfavorece a precisão. Nesta situação, o ajuste dos parâmetros fica prejudicado porque o número de bons solventes é pequeno e os valores encontrados podem ficar mais distantes dos valores corretos para estarem mais próximos dos bons solventes.

As diferenças encontradas podem ser explicadas pela forma como os algoritmos trabalham. Enquanto o algoritmo de Brusantin (2000) buscou reduzir o número de anomalias, o algoritmo deste trabalho priorizou manter todos os bons solventes dentro da esfera. Conseqüentemente, alguns não-solventes também ficaram em seu interior. O ajuste feito por Brusantin baseou-se no algoritmo de minimização de Nelder-Mead e apesar das diferenças, os resultados foram considerados satisfatórios. Pode-se afirmar também que o uso de planilhas eletrônicas foi satisfatório, embora, existam programas fechados com alto potencial de cálculo e otimização, tais como Matlab® e HSPiP®.

Com isso, chegou-se a valores dos parâmetros de solubilidade para os solutos e seus respectivos raios de solubilidade. A Tabela 8 relaciona os valores obtidos pelo ajuste para os ácidos esteárico e palmítico a partir dos resultados dos ensaios de solubilidade, realizados para fins de comparação e verificação dos resultados obtidos pela microscopia. Para as temperaturas de 15 e 19 °C, não se obteve ajuste para o ácido esteárico porque, nesta temperatura, ocorreu somente 1 bom solvente. Já as Tabelas 9 e 10 relacionam os resultados provenientes das análises microscópicas.

Os valores de temperatura para criar as simulações baseadas nas informações da microscopia foram escolhidos arbitrariamente, os quais assumiram somente valores inteiros. Buscou-se determinar os parâmetros com o número mínimo de bons solventes (2 substâncias) até o número máximo possível (23 para o ácido esteárico e 25 substâncias para o ácido palmítico). Portanto, buscou-se obter os parâmetros de solubilidade a cada nova conversão de não-solvente para bom. Com isso, obteve-se 15 temperaturas resultando 15 simulações diferentes para o ácido esteárico e 18 valores de temperatura com 18 simulações para o ácido palmítico.

Nas Tabelas 8 a 10 está em destaque o ajuste no qual há quantidades próximas de bons solventes e maus solventes. Nestes destaques apresenta-se mais uma vez o valor de temperatura mais interessante para que as condições de equivalência entre os solventes aconteçam. Vale destacar que para o ácido palmítico os valores e condições encontrados foram bastante

similares, comprovando a confiabilidade das informações obtidas da microscopia. Os valores encontrados para o ácido esteárico foram mais discrepantes por causa das maiores distorções observadas entre os ensaios de solubilidade e as temperaturas encontradas na microscopia. Estas diferenças se devem a diferentes fatores como a cinética de dissolução dos cristais e erros de medição por conta da visão humana que podem ter influenciado nas determinações. Embora a técnica de microscopia para o fim proposto tenha limitações, é possível dizer que ela é uma técnica que possui maior precisão, visto que os recursos de um microscópio têm melhor precisão que a visão humana, que além de variar dependendo do analista, pode também não detectar minúsculos cristais de soluto que já são sinais da insolubilidade.

Tabela 8 - Parâmetros, raios e anomalias obtidos pelo algoritmo, segundo ensaios de solubilidade estáticos.

Temperatura (°C)	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	Raio de solubilidade R _o (MPa ^{1/2})	Anomalias
Ácido esteárico					
22	16,35	5,37	7,93	4,93	4
25	16,33	5,47	9,77	6,74	5
28	16,36	4,40	9,83	10,62	6
31	15,99	6,59	8,61	11,04	5
34	15,91	6,68	8,58	11,05	4
Ácido palmítico					
15	17,05	9,12	9,67	7,78	7
19	16,63	6,23	9,05	10,82	9
22	16,56	6,28	9,02	10,82	6
25	16,20	6,06	11,36	12,74	4
28	15,80	6,46	10,94	12,82	3
31	15,80	6,53	10,90	12,82	2
34	15,80	9,18	11,08	14,48	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 - Parâmetros, raios e anomalias obtidos pelo algoritmo para o ácido esteárico, segundo ensaios dinâmicos por meio da microscopia.

Temperatura (°C)	δ_D (MPa^{1/2})	δ_P (MPa^{1/2})	δ_H (MPa^{1/2})	Raio de solubilidade Ro (MPa^{1/2})	Anomalias
20	16,28	7,72	8,17	5,89	9
21	16,28	7,72	8,16	5,89	8
23	16,27	7,72	8,17	5,89	6
25	16,35	5,50	9,77	6,74	7
27	16,28	3,55	8,11	8,72	8
28	16,27	4,40	9,81	10,62	8
29	16,36	4,49	9,80	10,62	8
30	16,72	6,16	9,10	10,82	7
31	16,66	6,21	9,07	10,82	6
32	16,66	6,21	9,07	10,82	5
33	16,64	6,24	9,05	10,82	4
35	15,99	6,59	8,61	11,04	5
36	15,91	6,68	8,58	11,05	4
39	15,80	6,04	11,18	12,81	4
40	15,80	6,53	10,90	12,82	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Parâmetros, raios e anomalias obtidos pelo algoritmo para o ácido palmítico, segundo ensaios dinâmicos por meio da microscopia.

Temperatura (°C)	δ_D (MPa^{1/2})	δ_P (MPa^{1/2})	δ_H (MPa^{1/2})	Raio de solubilidade Ro (MPa^{1/2})	Anomalias
10	16,40	4,11	9,82	3,55	3
12	16,41	4,15	9,81	3,55	2
13	16,35	5,37	7,93	4,93	4
14	16,43	5,57	9,45	6,41	7
15	17,05	9,12	9,67	7,78	7
16	16,69	8,49	11,00	8,64	9
17	16,81	6,09	9,15	10,82	11
19	16,69	6,18	9,09	10,82	10
20	16,56	6,28	9,02	10,82	8
22	16,50	6,31	9,00	10,84	6
23	16,64	6,24	9,05	10,82	4
25	15,99	6,59	8,61	11,04	5
26	15,80	6,06	11,16	12,81	5
27	15,80	6,04	11,18	12,81	4
28	15,80	6,46	10,94	12,82	3
32	15,80	6,53	10,90	12,82	2
39	15,80	9,18	11,08	14,48	2
42	15,88	9,15	11,08	14,48	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

As observações destacadas, quanto a similaridade dos resultados, podem ser vistas nas Figuras 27 e 28, que evidenciam graficamente a semelhança dos resultados. Adicionalmente, fez-se uma comparação com os valores tabelados por Hansen (2007) e Peña-Gil (2016) para o ácido esteárico e palmítico, respectivamente. Esta mesma comparação é feita nas Figuras 29 e 30 que apresentam a representação tridimensional dos parâmetros. Em todas estas figuras, destacou-se também os parâmetros calculados para a condição em que há quantidades próximas de bons e maus solventes.

As diferenças apresentadas entre os resultados e os valores da literatura possuem algumas razões que podem ser citadas. Primeiramente, recorda-se que a metodologia de Hansen tem como principal objetivo, calcular os parâmetros de solubilidade de forma fácil e rápida e obter informações úteis para se alcançar a solubilização de uma substância. Logo, a metodologia consegue estimar tais parâmetros com satisfatória precisão. Pode-se afirmar também que os resultados obtidos pelo ajuste podem sofrer desvios dependendo da quantidade e de quais substâncias estão presentes na lista de solventes.

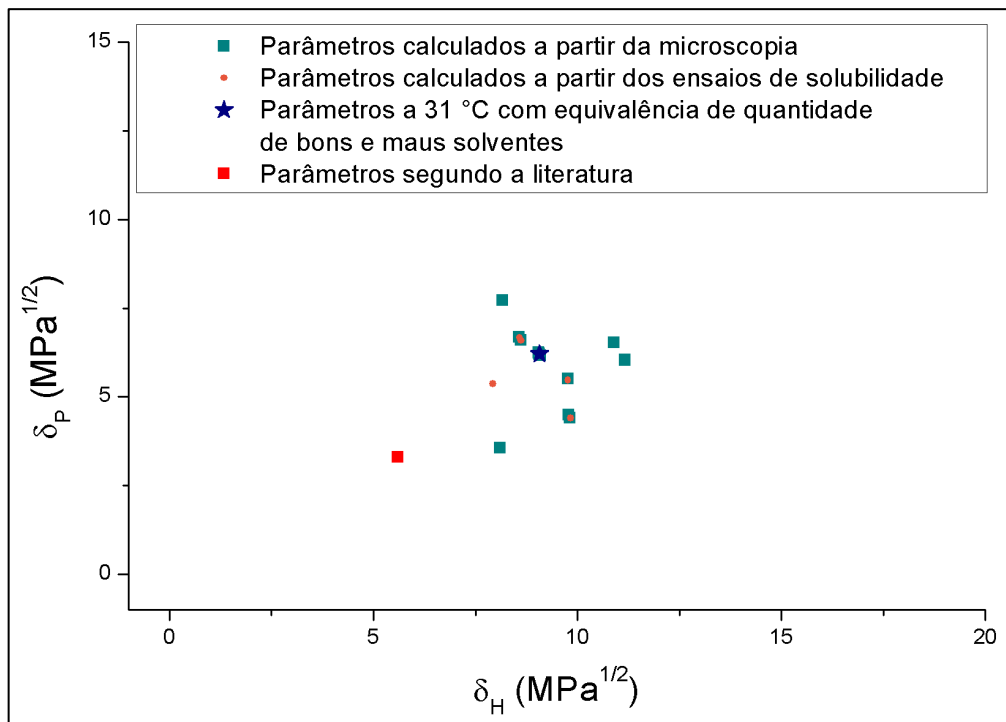


Figura 27 - Representação δ_P x δ_H para os parâmetros calculados e valores da literatura citados por Hansen (2007) para o ácido esteárico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

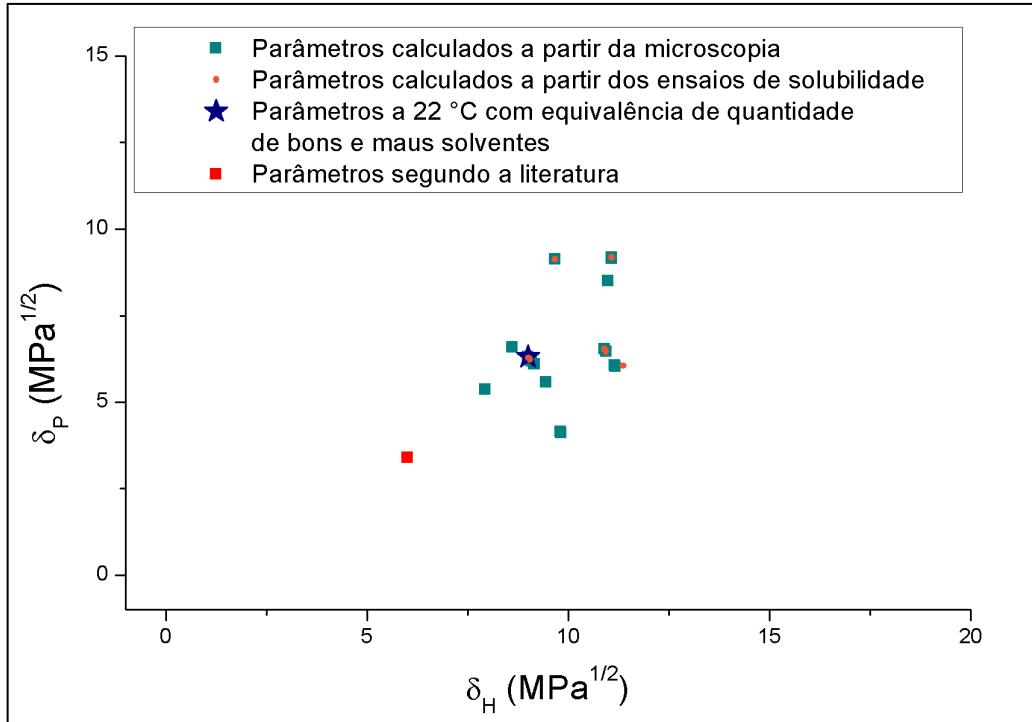


Figura 28 - Representação δ_P x δ_H para os parâmetros calculados e valores da literatura citados por Peña-Gil (2016) para o ácido palmítico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

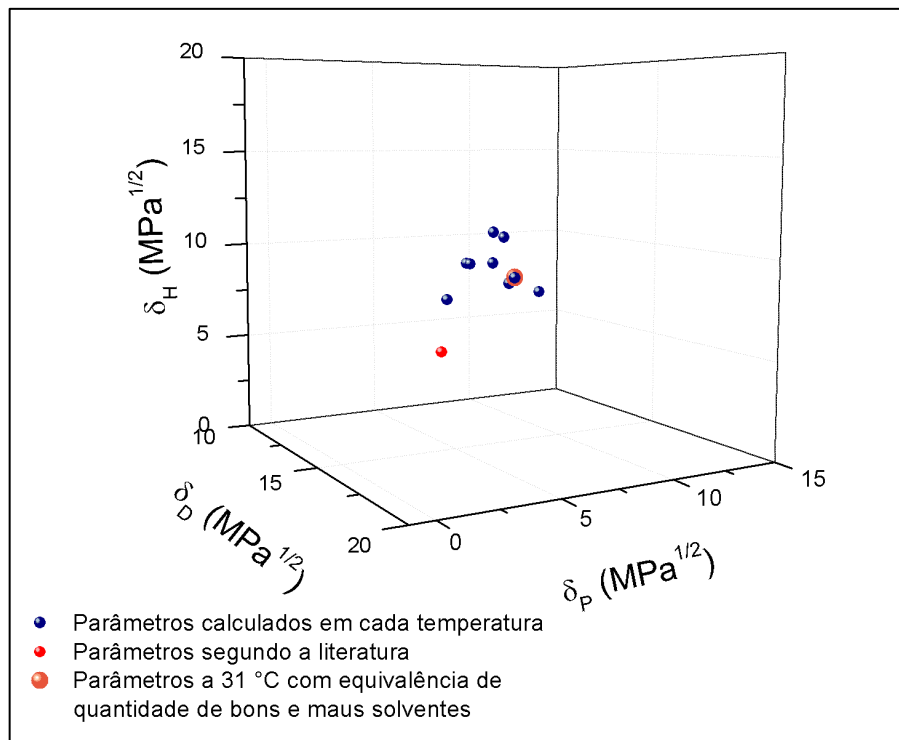


Figura 29 - Representação tridimensional dos parâmetros do ácido esteárico obtidos por meio da microscopia e comparados com valores de Hansen (2007).

Fonte: Elaborado pelo autor.

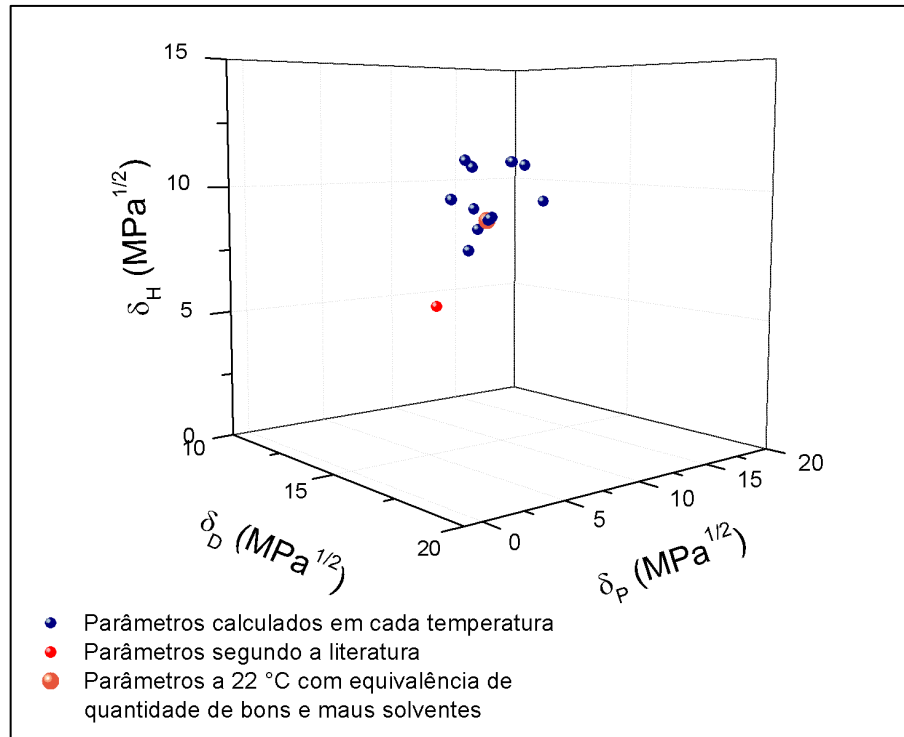


Figura 30 - Representação tridimensional dos parâmetros do ácido esteárico obtidos por meio da microscopia e comparados com valores de Peña-Gil (2016).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Hansen (1967) realizou, em seu trabalho original, a determinação dos parâmetros de 33 polímeros utilizando uma lista de solventes com 87 substâncias. Este trabalho propôs uma lista contendo 20 solventes puros e 10 combinações destes, o que totalizou 30 diferentes solventes. Em comparação com Hansen, pode-se dizer que sua lista é mais representativa por possuir maior número de substâncias e este fato pode também indicar maior precisão na obtenção dos parâmetros. Com isso, é possível afirmar que o número de solventes pode afetar a precisão dos resultados do ajuste, mas ainda assim, é possível obter boas estimativas dos valores dos parâmetros.

Outra informação apresentada por Hansen (2007) é com relação à influência do tamanho da molécula na solubilidade. Constatou-se que geralmente compostos com volumes molares menores, tais como, metanol, acetona, nitrometano, quase sempre solubilizavam os solutos. Conseqüentemente, estes apareciam em alguns casos como bons solventes fora da esfera, ou seja, sua distância com relação ao soluto era maior que o valor do raio de solubilidade. Alguns dos compostos da lista proposta por este trabalho possuem baixos valores de volume molar e de fato, são solventes mais eficazes que os de maior volume molar. Tal característica pode ser percebida porque várias substâncias dadas como bons solventes possuem valores altos para os

parâmetros polar (δ_P) e ligações de hidrogênio (δ_D), fato que pode ter contribuído para o maior valor destes parâmetros em relação à literatura. Portanto, este ponto pode também ser considerado como possível fonte de erro e pode levar o ajuste a encontrar valores diferentes dos verdadeiros. Por consequência deste ajuste, não-solventes podem situar-se dentro da esfera.

Outro ponto que deve ser destacado é que os resultados foram obtidos para uma faixa de temperatura, fato este que altera sensivelmente as quantidades de bons e maus solventes. Obviamente, é de se esperar que os resultados sofram flutuações devido às condições em que as misturas se encontram. Tendo em vista verificar este comportamento, buscou-se avaliar a variação dos parâmetros de solubilidade com a variação da temperatura, o que pode ser observado nas Figuras 31 e 32, para os dois solutos analisados. A princípio, é possível confirmar a afirmação feita por Hansen (2007), que diz que os parâmetros de solubilidade são muito pouco influenciados pela variação de temperatura. Observa-se nitidamente pelas figuras o comportamento constante dos três parâmetros de solubilidade. Após esta análise, é possível também observar que os gráficos possuem uma faixa limitada de temperatura na qual há uma maior constância dos valores dos três parâmetros. Mais especificamente, há na Figura 31, para o ácido esteárico, uma maior linearidade entre 30 e 36 °C e entre 19 e 27 °C para o ácido palmítico, na Figura 32. Mas o que levou este intervalo a assumir parâmetros próximos foi o fato de que o ajuste realizado pelo programa buscou um valor mínimo para o raio e este valor se manteve constante mesmo com o aumento do número de bons solventes. Este ponto de vista fica melhor explicado adiante com a análise da variação do raio de solubilidade e número de anomalias.

A constância dos valores dos parâmetros em diferentes temperaturas evidencia também que pode haver uma condição mais adequada para que os ensaios de solubilidade sejam executados. Esta observação vem de encontro com a proposição deste trabalho que visou encontrar o valor de temperatura na qual haviam quantidades equivalentes de bons e maus solventes. Uma lista de substâncias contendo poucos bons solventes tende a gerar resultados menos precisos e tendenciosos, o que também acontece se há muitos bons solventes e poucos maus solventes. De fato, os parâmetros de solubilidade não variam ou são pouco influenciados pela variação da temperatura. Porém, a solubilidade das substâncias pode variar bastante, fato que se torna interessante para se obter uma condição de proporcionalidade entre bons e maus solventes.

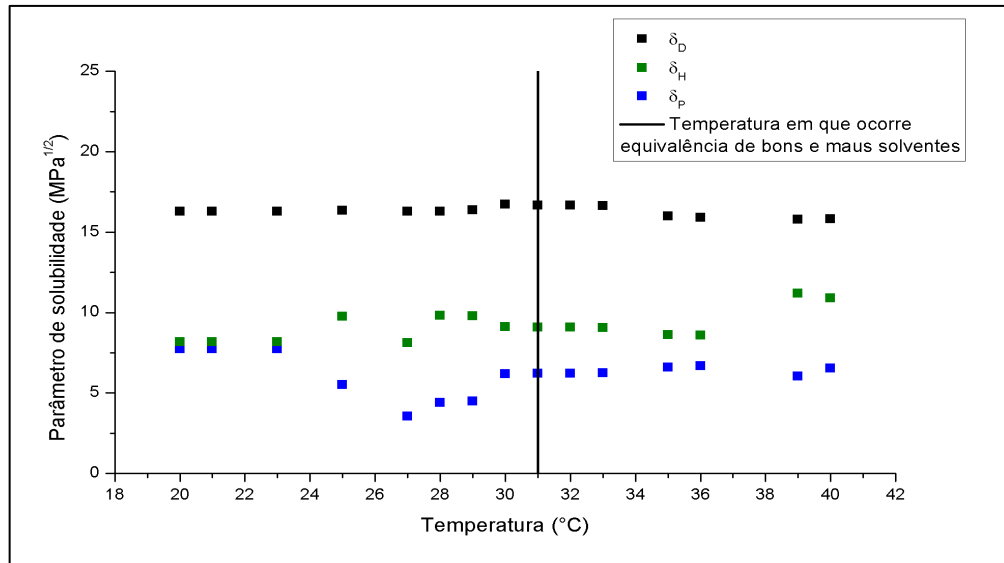


Figura 31 - Variação dos parâmetros de solubilidade do ácido esteárico com a temperatura obtidos por meio da temperatura de saturação observada na microscopia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

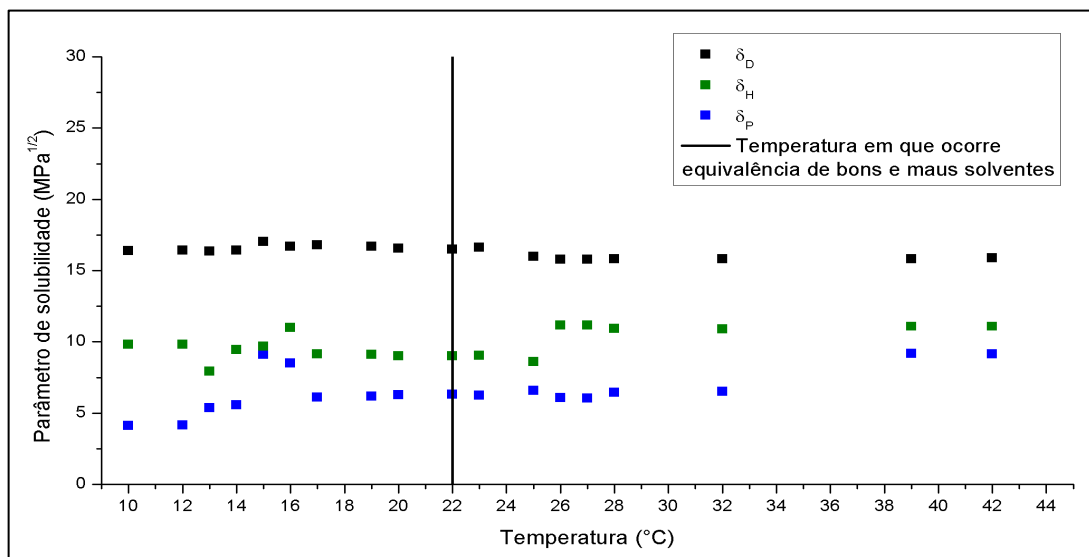


Figura 32 - Variação dos parâmetros de solubilidade do ácido palmítico com a temperatura obtidos por meio da temperatura de saturação observada na microscopia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para verificar a influência da temperatura sobre o valor do raio de solubilidade, construiu-se os gráficos das Figuras 33 e 34, para o ácido esteárico e palmítico, respectivamente. Pode-se perceber que o aumento da temperatura contribuiu para um aumento do raio. De fato, esta tendência está de acordo com o esperado, pois este parâmetro é influenciado pela solubilidade das substâncias. Como já comentado anteriormente, uma

substância pode ser considerada não-solvente a uma dada temperatura. Com o aumento desta, este solvente pode solubilizar completamente o soluto e assim, se tornar um bom solvente. Portanto, o raio de solubilidade aumenta com o aumento da solubilidade. Conseqüentemente, o ajuste dos parâmetros realizado pelo programa de otimização buscou colocar os bons solventes dentro da esfera e desta forma, precisou ajustar o valor do raio de solubilidade para um valor maior.

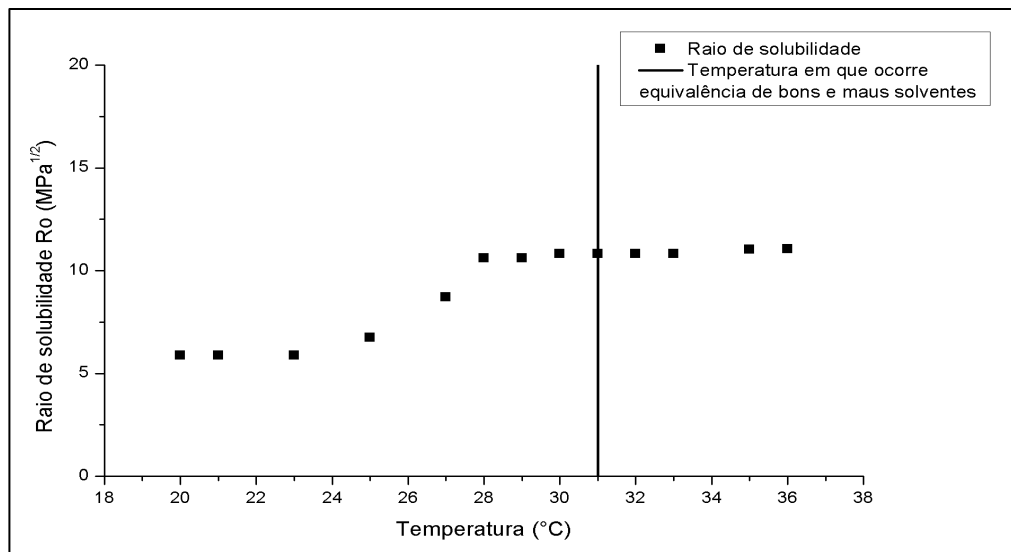


Figura 33 - Variação do raio de solubilidade com a temperatura para o ácido esteárico.
Fonte: Elaborado pelo autor.

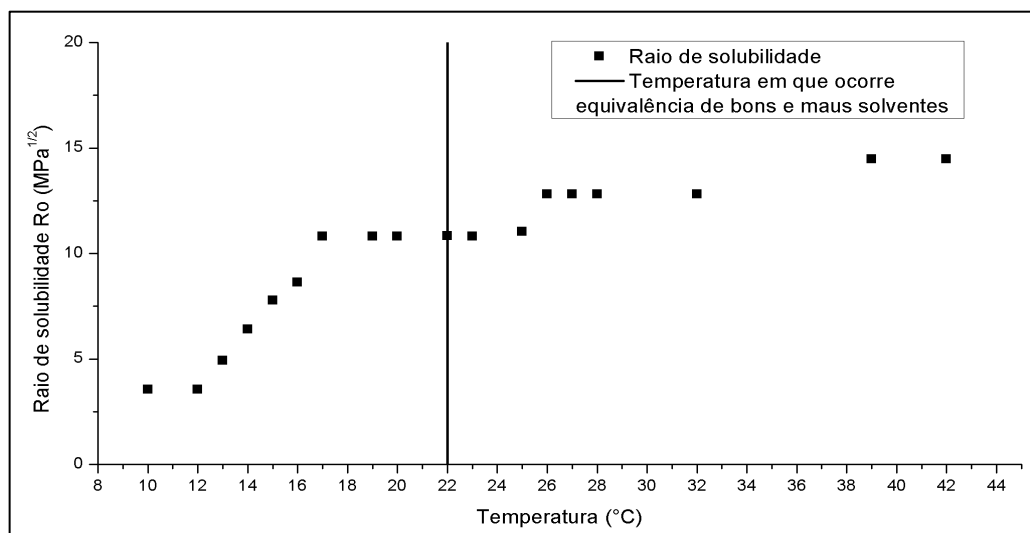


Figura 34 - Variação do raio de solubilidade com a temperatura para o ácido palmítico.
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com as Figuras 33 e 34, pode-se observar que em certas faixas de temperatura, o raio de solubilidade se estabilizava próximo a um valor e não seguiu uma

tendência de constante crescimento. Esta estabilização se deve ao fato de que o programa busca encontrar o menor raio de solubilidade possível sem que bons solventes fiquem fora da esfera. Com isso, alguns não-solventes podem ficar situados dentro da esfera. Com o aumento da temperatura, ocorreu o aumento da solubilidade e conseqüente conversão de maus solventes para bons. Logo, o programa detectou que houve somente conversões de não-solventes que estavam dentro da esfera para bons solventes e não foi necessário reajustar o valor do raio. Esta constatação pode ser confirmada graficamente pelas Figuras 35 e 36 que relaciona a temperatura, o raio e o número de anomalias encontrados pelos ajustes do programa. Pode-se perceber que no intervalo de 28 a 33 °C, para o ácido esteárico, o raio de solubilidade permaneceu aproximadamente constante e o número de anomalias caiu de 8 para 4. Da mesma forma ocorreu com o ácido palmítico, que no intervalo de 17 a 23 °C, o raio ficou constante e o número de anomalias se reduziu de 10 para 4 substâncias. Em ambos os casos, a temperatura que proporciona quantidades próximas de bons e maus solventes está situada dentro dos intervalos em que houve estabilidade.

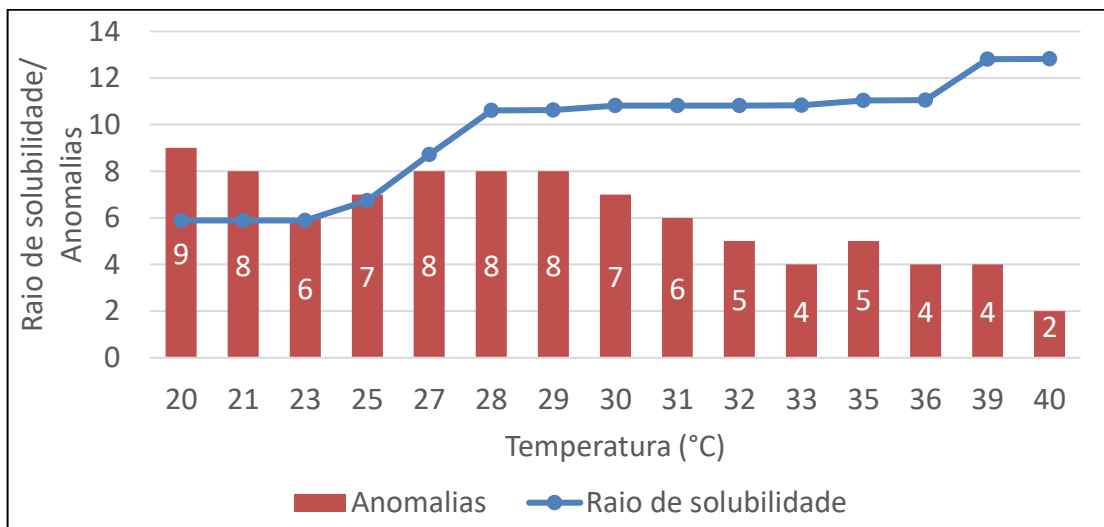


Figura 35 - Relação entre número de anomalias, raio de solubilidade e a temperatura para o ácido esteárico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

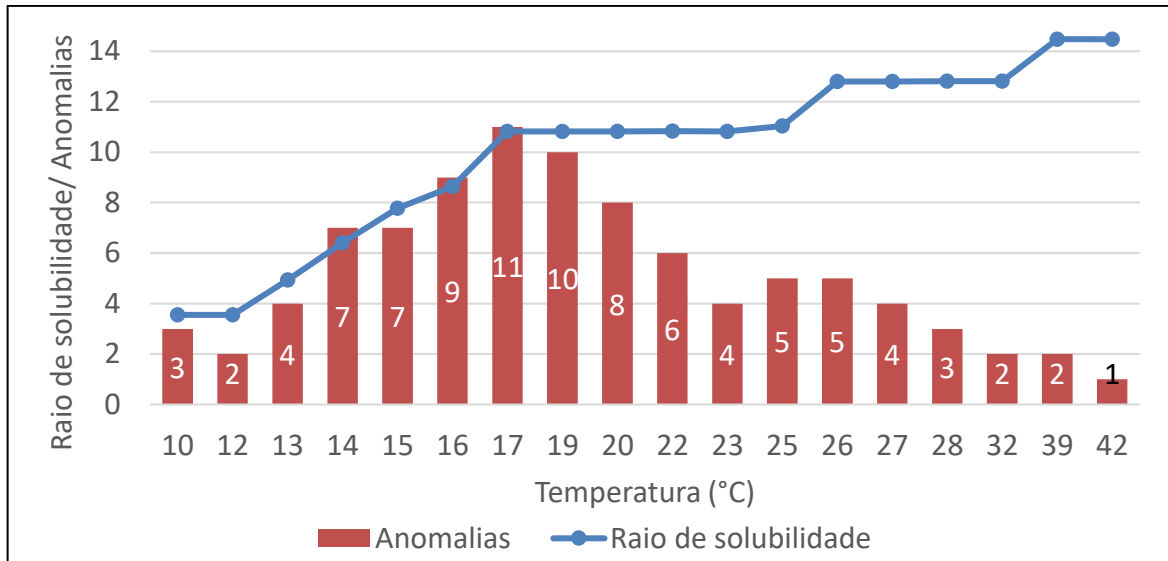


Figura 36 - Relação entre número de anomalias, raio de solubilidade e a temperatura para o ácido palmítico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, a estabilidade dos parâmetros observada em um intervalo de temperatura se deve principalmente à conversão de maus solventes que estavam dentro da esfera em bons solventes, o que não alterou o valor do raio nem dos parâmetros de solubilidade. É interessante também notar que o aumento da temperatura e consequente aumento do número de bons solventes resultou na redução do número de anomalias. Isto pode ser útil porque evidencia-se que existe uma temperatura mais favorável para a execução dos ensaios com específica lista de solventes. Além disso, pode-se dizer que diferentes listas de solventes, podem alcançar melhores ajustes com diferentes valores para o raio de solubilidade e reduzidos números de anomalias.

Diante do que foi apresentado, pode-se afirmar que a determinação dos parâmetros de solubilidade e raio possui um valor de temperatura “ideal”, na qual a precisão do ajuste e redução do número de anomalias são favorecidos. É importante mencionar que este valor “ideal” é válido especificamente para os solutos estudados utilizando a lista de solventes utilizada. Para a determinação de parâmetros de outros solutos ou utilização de uma lista de solventes diferente, as temperaturas que favorecem o melhor ajuste podem não ser as mesmas. Recomenda-se, portanto, a determinação dos parâmetros de solubilidade do ácido esteárico por meio da metodologia de Hansen na temperatura de 31 °C e 22 °C para o ácido palmítico, considerando os ensaios dinâmicos para o estudo. Esta condição garante um melhor ajuste dos parâmetros de solubilidade para os solutos em estudo com a lista de solventes pré-determinada.

6 CONCLUSÃO

Com relação à lista de solventes, conseguiu-se obter um número mínimo de substâncias necessárias para as determinações, que ficou limitada às substâncias disponíveis e representou satisfatoriamente o universo de solventes. Com vistas à proposta, a microscopia óptica com controle de temperatura se mostrou válida para se obter as temperaturas de saturação dos solutos quando combinados aos pares com diferentes solventes, assim como é feito nos ensaios de solubilidade da metodologia de Hansen. Tendo tais valores determinados, foi possível substituir estes ensaios de solubilidade pela técnica sem perdas de precisão. Ao contrário, a microscopia se mostrou mais precisa em relação aos ensaios estáticos, que por consequência, gerou resultados mais confiáveis. Por outro lado, esta alternativa apresentou limitações quanto à operação, visto que não é possível analisar misturas cujos componentes são muito voláteis e também pelo fato de não se conseguir manter as misturas nas lâminas com composição constante por tempo indefinido.

A proposição deste trabalho de substituir os ensaios de solubilidade por análises de microscopia foi validada pela comparação das duas formas e pode-se afirmar que ambas obtiveram resultados em sua maioria parecidos. O programa de ajuste e otimização desenvolvido para calcular os parâmetros de solubilidade alcançou seu objetivo de forma satisfatória. Contudo, é preciso dizer que existem algoritmos e *softwares* mais eficazes para o cálculo dos parâmetros. O algoritmo construído para a proposta deste trabalho, não só calculou os parâmetros desejados, mas também reduziu o tempo demandado para introduzir os dados de entrada. Obviamente, esta economia de tempo está vinculada à necessidade de obtenção dos parâmetros numa faixa de temperatura.

Por fim, conclui-se que os parâmetros de solubilidade obtidos para o ácido esteárico e palmítico foram relativamente próximos aos obtidos pela literatura. Isto porque a metodologia de Hansen consegue estimar de forma satisfatória os parâmetros e que podem ser mais precisos buscando encontrar as condições ideais para sua determinação, tais como variar lista de solventes utilizada e seu tamanho, e realizar os ensaios de solubilidade a uma dada temperatura. Esta última, que foi proposta pelo trabalho, mostrou ter potencial para se conseguir melhores resultados.

A avaliação da solubilidade em uma faixa de temperatura objetivou encontrar um valor de temperatura cuja condição proporcionava igualdade das quantidades de bons e maus solventes, que foi possível por meio da técnica de microscopia com controle de temperatura.

Com isso, conseguiu-se eliminar erros ou problemas relacionados à escassez ou excesso de bons solventes, que tinha potencial de influenciar a determinação dos parâmetros. Pode-se concluir também que a busca pela obtenção desta igualdade de bons e maus solventes trouxe uma nova constatação: a variação da temperatura pode auxiliar na redução do número de anomalias, que é uma importante informação relativa à qualidade do ajuste realizado.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, S.; HANSEN, C. M.; YAMAMOTO, Hiroshi. **Hansen solubility parameters in practice: complete with eBook, software and data**. 5. ed. 2015.
- ABREU, Wanderson M de. **Estudo da temperatura de transição vítrea (tg) em vidros orgânicos: mel, corante caramelo e frutose**. 2008. 169f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Ouro Preto, 2008.
- ADAMSKA, K; BELLINGHAUSEN, R; VOELKEL, A. New procedure for the determination of Hansen solubility parameters by means of inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1195, p. 146-149, 2008.
- ADAMSKA, K.; VOELKEL, A. Hansen solubility parameters for polyethylene glycols by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A.**, v. 1132, p. 260-267, 2006.
- ALMEIDA, E. G. F. **Propriedades vibracionais dos ácidos esteárico e palmítico**. 2014. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Oeste do Pará, UFOPA, Pará, 2014.
- ANDREWS, G. P. et al. Characterization of the thermal, spectroscopic and drug dissolution properties of mefenamic acid and polyoxyethylene–polyoxypropylene solid dispersions. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 98, n. 12, p.4545-4556, 2009.
- AZEVEDO, Gliciane R. **Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hansen do paracetamol e de óleos essenciais**. 2013. 61f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, UFMA, São Luís, 2013.
- BARTON, A. F. M. **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- BATISTA, Matheus M. **Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de ésteres graxos etílicos**. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2010.
- BATISTA, Matheus M. **Determinação dos parâmetros de solubilidade de óleos vegetais, biodieséis, diesel e blendas biodiesel-diesel**. 2014. 154f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2014.
- BECKMANN, W.; BOISTELLE, R.; SATO, K. Solubility of the a, b, and c polymorphs of stearic acid in decane, methanol, and butanone. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 29, p. 211-214. 1984.
- BLANKS, R. F.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamic of polymer solubility in polar and nonpolar systems, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 3, p.1-8, 1964.

- BONASSOLI, A. B. G. **Solubilidade de ácidos graxos e efeito da água como antissolvente determinados por calorimetria exploratória diferencial**. 2016. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2016.
- BOTTCHER, C. F. **The theory of electric polarization**. Amsterdam: Elsevier, 1952.
- BRUSANTIN, Alexandre de M. **Predição de solubilidade de polímeros em solventes**. 2000. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2000.
- BUSTAMANTE, Pilar; PEÑA, M^a Angeles; BARRA Jerome. Partial-solubility parameters of naproxen and sodium diclofenac. **Journal Pharm. Pharmacol.**, Madrid, v. 50, p. 975-982, 1998.
- CARLTON, Robert A. **Pharmaceutical microscopy**, New York: Springer, 2011.
- CARVALHO, Suzanny P.; LUCAS, Elizabete F.; GONZALEZ, Gaspar; Spinnelli, Luciana S. Determining Hildebrand solubility parameter by ultraviolet spectroscopy and microcalorimetry. **Jornal Sociedade Brasileira de Química**, v. 24, n. 12, p. 1998-2007, 2013.
- CHEN, Xianping; YUAN, Cadmus; WONG, Cell K. Y. Molecular modeling of temperature dependence of solubility parameters for amorphous polymers. **J Mol Model.**, v. 18, p. 2333-2341, 2012.
- CHOW, Ching K. **Fatty acids in foods and their health implications**. 3. ed. New York: CRC Press, 2008.
- COHEN-ADAD, Roger; COHEN-ADAD, Marie-Thérèse. **The experimental determination of solubilities: solubility of solids in liquids**. Lyon: John Wiley & Sons, 2003.
- ESLAMIMANESH, A.; ESMAEILZADEH, F. Estimation of solubility parameter by the modified ER equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 291, p. 141-150, 2010.
- FRISCH, P.D. **The application of solubility parameters to agricultural chemical problems: Pesticide formulations and applications systems**. v. 16. p. 167-181, 1996.
- GAISFORD, Simon; KETT, Vicky; HAINES, Peter. J. **Principles of thermal analysis and calorimetry**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001.
- GARTI, N.; WELLNER, E.; SARIG, S. Stearic acid polymorphs in correlation with crystallization conditions and solvents. **Kristall und Technik**, Jerusalem, v. 15, p. 1303-1310, 1980.
- GHANEKAR, A. S.; JONES, F. Determination of solubility and solution enthalpies of C. I. Disperse Yellow 1. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 92, p. 445-447, 1976.
- GHARAGHEIZI, Farhad; SATTARI, Mehdi; ANGAJI, Mahmood T. Effect of calculation method on values of Hansen solubility parameters of polymers. **Polymer Bulletin**, v. 57, p. 377-384, 2006.

GONG Y.; GRANT D.J.; BRITTAIN H.G. Principles of solubility. In: AUGUSTIJNS P.; BREWSTER M. E. **Solvent systems and their selection in pharmaceuticals and biopharmaceutics**. New York: Springer, 2007. v. 6. p. 1-27.

HAINES, Peter J.; READING, M.; WILBURN, F. W. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In: BROWN, M. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. v. 1, p. 279-361, 1998.

HANSEN, C. M. **Hansen solubility parameter – a user’s handbook**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

HANSEN, C. M. **The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: their importance in surface coating formulation**. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.

HANSEN, C.M.; BEERBOWER, A. **Solubility parameters, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 2. ed. New York: Interscience, 1971.

HANSEN, C.M.; SKAARUP, K. The three-dimensional solubility parameter - key to paint component affinities III, **J. Paint Technol.**, v. 39, n. 511, p. 511–514, 1967.

IUPAC, Glossary of terms related of solubility. **Pure and Appl. Chem.**, v. 80, n. 2, p. 233-276, 2008.

JAYASRI, A.; YASEEN, M. Heat of vaporization: its determination and application in evaluation of the solubility parameter - a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 7, p. 167-207, 1979.

KELLER, R. A.; SNYDER, L. R. Relation between the solubility parameter and the liquid-solid solvent strength parameter. **Journal of Chromatographic Science**, v. 9, n. 6, p. 346-349, 1971.

KOENHEN, D. M.; SMOLDERS, C. A. The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, n. 4, p. 1163-1179, 1975.

KORETSKY, M. D. **Engineering and chemical thermodynamics**. 2. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2007.

KULKARNI, Chandrashekhar V. **Microscopy: principles and advances**. 2014. Disponível em: <http://physics.fe.uni-lj.si/students/predavanja/Microscopy_Kulkarni.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2017.

LIMA, Cibele R. R. C. **Identificação de ácidos graxos presentes no óleo de castanha do Brasil em emulsões cosméticas**. 2009. 109f. Dissertação (Mestrado em Fármaco e Medicamentos) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2009.

LINDVIG, T.; MICHELSEN, M. L.; KONTOGEORGIS, G. M. A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 203, n. 1-2, p. 247-260, 2002.

MA, Jing; ZHOU, L. A new procedure for calculating Hansen solubility parameters of carbon nanotube/polymer composites. **Polym. Bull**, v. 68, p. 1053–1063, 2012.

MARTINS, Cláudia R., LOPES Wilson, A., ANDRADE, Jailson B. de. Solubilidade das substâncias orgânicas, **Quim. Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MIRMEHRABI, Mahmoud; ROHANI, Sohrab. Measurement and prediction of the solubility of stearic acid polymorphs by the UNIQUAC equation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 82, p. 335-342, 2004.

MORENO, E. et al. The form c of n-hexadecanoic acid. **Acta Crystallographica Section C**, v. 62, p. 129-131. 2006.

NICHOLS, Gary; LUK, Shen; ROBERTS, Clive. Microscopy. In: STOREY, R.; YMÉN, I. **Solid state characterization of pharmaceuticals**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2011.

NOVO, L.P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a designificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar**. 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, USP, 2012.

ORSAVOVA, J. et al. Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, p. 12871-12890, 2015.

PEÑA-GIL, Anaid de La; VASQUES, Jorge F. T.; ROGERS, Michael A. Simplifying Hansen solubility parameters for complex edible fats and oil. **Food Biophysics**, v. 11, p. 283-291, 2016.

PIMENTEL, G. C.; MCCLELLAN, A. L. **The Hydrogen Bond**. San Francisco: Freeman, 1960.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

RALSTON, A. W.; HOERR, C. W. The solubilities of the normal saturated fatty acids. **J. Org. Chem.**, v. 7, n. 6, p. 546–555, 1942.

ROLEMBERG, Marlus P. **Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes e pesticidas**. 1998. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1998.

ROLEMBERG, Marlus P. **Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: determinação experimental e modelagem**. 2002. 171f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2002.

ROMERO, S. et al. Influence of solvent composition on the solid phase at equilibrium with saturated solutions of quinolones in different solvent mixtures. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 35, p. 715–726, 2004.

SANDLER, Stanley I. **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics**. 4. ed. United States: John Wiley and Sons, 2006.

SATO, K.; KOBAYASHI, M.; MORISHITA, H. Stability, occurrence and step morphology of polymorphs and polytypes of stearic acid: stability and occurrence. **Journal of Crystal Growth**, v. 87, p. 236-242, 1988.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of fatty acids. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's industrial oil and fat products**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

SIGMA-ALDRICH. Sigma-Aldrich. Disponibiliza informações sobre produtos. Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

SINGH, V. P.; SACHAN, N. Conjugated linoleic acid: a good fat for human health – a review. **International Journal of Dairy Science**, v. 6, n. 3, p. 165-171, 2011.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STEFANIS, Emmanuel; PANAYIOTOU, Costas. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. **Int J Thermophys**, v. 29, p. 568-585, 2008.

TEAS, J.P. Graphic analysis of resin solubilities. **J. Paint Technol.**, v. 40, n. 516, p. 19–25, 1968.

VIANNI, Romeu; BRAZ-FILHO, Raimundo. Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**, v.19, n. 4, p. 400-407, 1996.

VILLA, Ricardo D.; OLIVEIRA, Adriana P. de; NOGUEIRA, Raquel F. P. Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen da seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, p. 1501-1506, 2011.

WIEDEMANN, H. G.; FELDER-CASAGRANDE, S. Thermomicroscopy. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdã: Elsevier, 1998. v. 1, p. 473-496.

YANG, M. et al. Determination of acetaminophen's solubility in poly(ethylene oxide) by rheological, thermal and microscopic methods. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 403, p. 83–89. 2011.

APÊNDICE A - Resultados dos ensaios de solubilidade estáticos

Tabela A1 – Dados de solubilidade e insolubilidade do ácido esteárico a partir dos ensaios à temperatura constante.

N	Solvente	Temperatura (°C)						
		15	19	22	25	28	31	34
1	Hexano	I	I	I	I	I	S	S
2	Heptano	I	I	I	I	I	I	S
3	Tolueno	I	I	I	I	S	S	S
4	Ciclohexano	I	I	I	I	S	S	S
5	Metanol	I	I	I	I	I	I	I
6	Etanol (Et)	I	I	I	I	S	S	S
7	Isopropanol (Is)	I	I	I	S	S	S	S
8	1-Butanol	I	I	I	S	S	S	S
9	Etilenoglicol	I	I	I	I	I	I	I
10	Glicerina	I	I	I	I	I	I	I
11	Acetona (Ac)	I	I	I	I	I	S	S
12	Aldeído Benzoico	I	I	I	I	I	I	I
13	Anidrido Acético	I	I	I	I	I	I	I
14	Ácido Acético (AA)	I	I	I	I	I	I	I
15	Acetato de Etila (AcE)	I	I	I	I	I	S	S
16	Tetracloroeto de carbono (TcC)	I	I	I	I	S	S	S
17	Nitrobenzeno	I	I	I	I	I	I	I
18	Trietanolamina (Tea)	I	I	I	I	I	I	I
19	Dimetilsulfóxido (Dms)	I	I	I	I	I	S	S
20	Água	I	I	I	I	I	I	I
21	AcE/Ac 40/60	I	I	I	S	S	S	S
22	AcE/Is 40/60	I	I	S	S	S	S	S
23	AcE/AA 60/40	I	I	I	I	S	S	S
24	TcC/AcE 40/60	I	I	I	S	S	S	S
25	TcC/Ac 60/40	I	I	S	S	S	S	S
26	TcC/AA 40/60	I	I	S	S	S	S	S
27	TcC/Is 60/40	S	S	S	S	S	S	S
28	Et/Ac 50/50	I	I	I	S	S	S	S
29	Et/Tea 30/70	I	I	I	I	I	I	I
30	Met/Dms 50/50	I	I	I	I	I	S	S
Bons solvantes		1	1	4	9	14	19	20
Maus solvantes		29	29	26	21	16	11	10

Tabela A2 - Dados de solubilidade e insolubilidade do ácido palmítico a partir dos ensaios à temperatura constante.

N	Solvente	Temperatura (°C)						
		15	19	22	25	28	31	34
1	Hexano	I	I	I	I	S	S	S
2	Heptano	I	I	I	I	S	S	S
3	Tolueno	I	S	S	S	S	S	S
4	Ciclohexano	I	S	S	S	S	S	S
5	Metanol	I	I	I	S	S	S	S
6	Etanol (Et)	I	S	S	S	S	S	S
7	Isopropanol (Is)	S	S	S	S	S	S	S
8	1-Butanol	S	S	S	S	S	S	S
9	Etilenoglicol	I	I	I	I	I	I	I
10	Glicerina	I	I	I	I	I	I	I
11	Acetona (Ac)	I	I	I	S	S	S	S
12	Aldeído Benzoico	I	I	I	I	I	S	S
13	Anidrido Acético	I	I	I	I	I	I	S
14	Ácido Acético (AA)	I	I	I	I	S	S	S
15	Acetato de Etila (AcE)	I	I	I	S	S	S	S
16	Tetracloroeto de carbono (TcC)	I	I	S	S	S	S	S
17	Nitrobenzeno	I	I	I	I	I	I	I
18	Trietanolamina (Tea)	I	I	I	I	I	I	I
19	Dimetilsulfóxido (Dms)	S	S	S	S	S	S	S
20	Água	I	I	I	I	I	I	I
21	AcE/Ac 40/60	I	I	S	S	S	S	S
22	AcE/Is 40/60	S	S	S	S	S	S	S
23	AcE/AA 60/40	I	I	S	S	S	S	S
24	TcC/AcE 40/60	I	S	S	S	S	S	S
25	TcC/Ac 60/40	S	S	S	S	S	S	S
26	TcC/AA 40/60	S	S	S	S	S	S	S
27	TcC/Is 60/40	S	S	S	S	S	S	S
28	Et/Ac 50/50	S	S	S	S	S	S	S
29	Et/Tea 30/70	I	I	I	I	I	I	S
30	Met/Dms 50/50	I	I	S	S	S	S	S
	Bons solventes	8	12	16	19	22	23	25
	Maus solventes	22	18	14	11	8	7	5

Tabela A3 - Dados de solubilidade e insolubilidade do ácido esteárico estimados a partir das temperaturas de saturação determinados pela microscopia.

N	Solvente	Temperatura (°C)															
		20	21	23	25	27	28	29	30	31	32	33	35	36	39	40	
1	Hexano	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	
2	Heptano	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	
3	Tolueno	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
4	Ciclohexano	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
5	Metanol	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	
6	Etanol	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
7	Isopropanol	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
8	1-Butanol	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
9	Etilenoglicol	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
10	Glicerina	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
11	Acetona	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	
12	Aldeído Benzoico	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	
13	Anidrido Acético	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
14	Ácido Acético	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	
15	Acetato de Etila	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	
16	Tetracloreto de carbono	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
17	Nitrobenzeno	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
18	Trietanolamina	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
19	Dimetilsulfóxido	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	
20	Água	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
21	AcE/Ac 40/60	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	
22	AcE/Is 40/60	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
23	AcE/AA 60/40	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	
24	TcC/AcE 40/60	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
25	TcC/Ac 60/40	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
26	TcC/AA 40/60	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
27	TcC/Is 60/40	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
28	Et/Ac 50/50	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
29	Et/Tea 30/70	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	
30	Met/Dms 50/50	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	
	Bons solvntes	2	3	5	7	9	11	12	14	15	16	18	19	20	21	23	
	Maus solvntes	28	27	25	23	21	19	18	16	15	14	12	11	10	9	7	

Tabela A4 - Dados de solubilidade e insolubilidade do ácido esteárico estimados a partir das temperaturas de saturação determinados pela microscopia.

N	Solvente	Temperatura (°C)																	
		10	11	13	14	15	16	17	19	20	22	23	25	26	27	28	32	39	42
1	Hexano	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S
2	Heptano	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S
3	Tolueno	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
4	Ciclohexano	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
5	Metanol	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S
6	Etanol	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
7	Isopropanol	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
8	1-Butanol	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
9	Etilenoglicol	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
10	Glicerina	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
11	Acetona	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
12	Aldeído Benzoico	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S
13	Anidrido Acético	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
14	Ácido Acético	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S
15	Acetato de Etila	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S
16	Tetracloroeto de carbono	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
17	Nitrobenzeno	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S
18	Trietanolamina	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
19	Dimetilsulfóxido	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
20	Água	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
21	AcE/Ac 40/60	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S
22	AcE/Is 40/60	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
23	AcE/AA 60/40	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S
24	TcC/AcE 40/60	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
25	TcC/Ac 60/40	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
26	TcC/AA 40/60	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
27	TcC/Is 60/40	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
28	Et/Ac 50/50	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
29	Et/Tea 30/70	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S
30	Met/Dms 50/50	I	I	I	I	I	I	I	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	Bons solvantes	2	3	4	6	8	9	10	11	14	15	18	19	20	21	22	23	24	25
	Maus solvantes	28	27	26	24	22	21	20	19	16	15	12	11	10	9	8	7	6	5

APÊNDICE B - Algoritmos de ajuste dos parâmetros de solubilidade

Figura B1 - Algoritmo para ajuste e obtenção dos parâmetros de solubilidade do soluto, adaptado ao uso dos dados obtidos na microscopia.

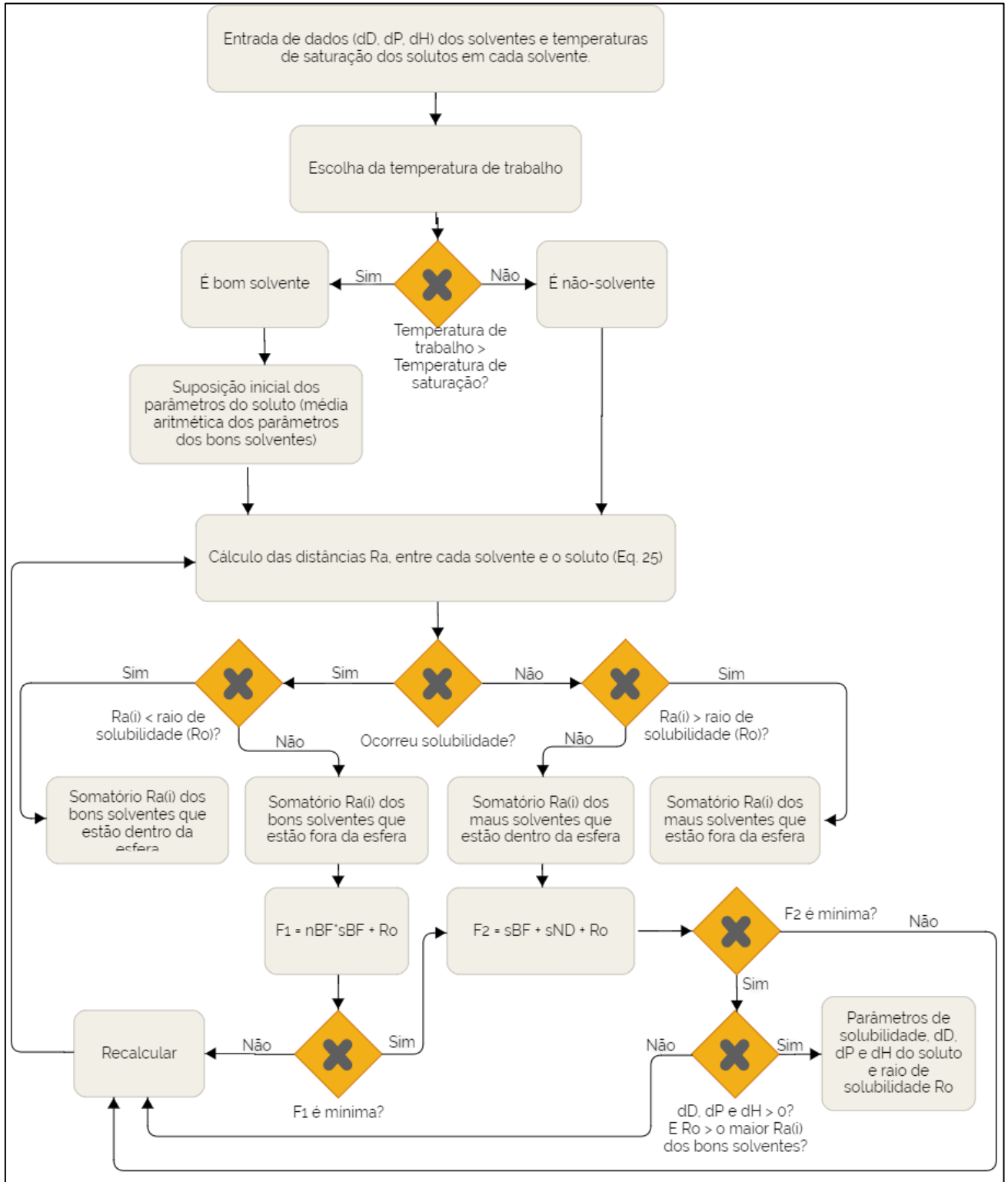
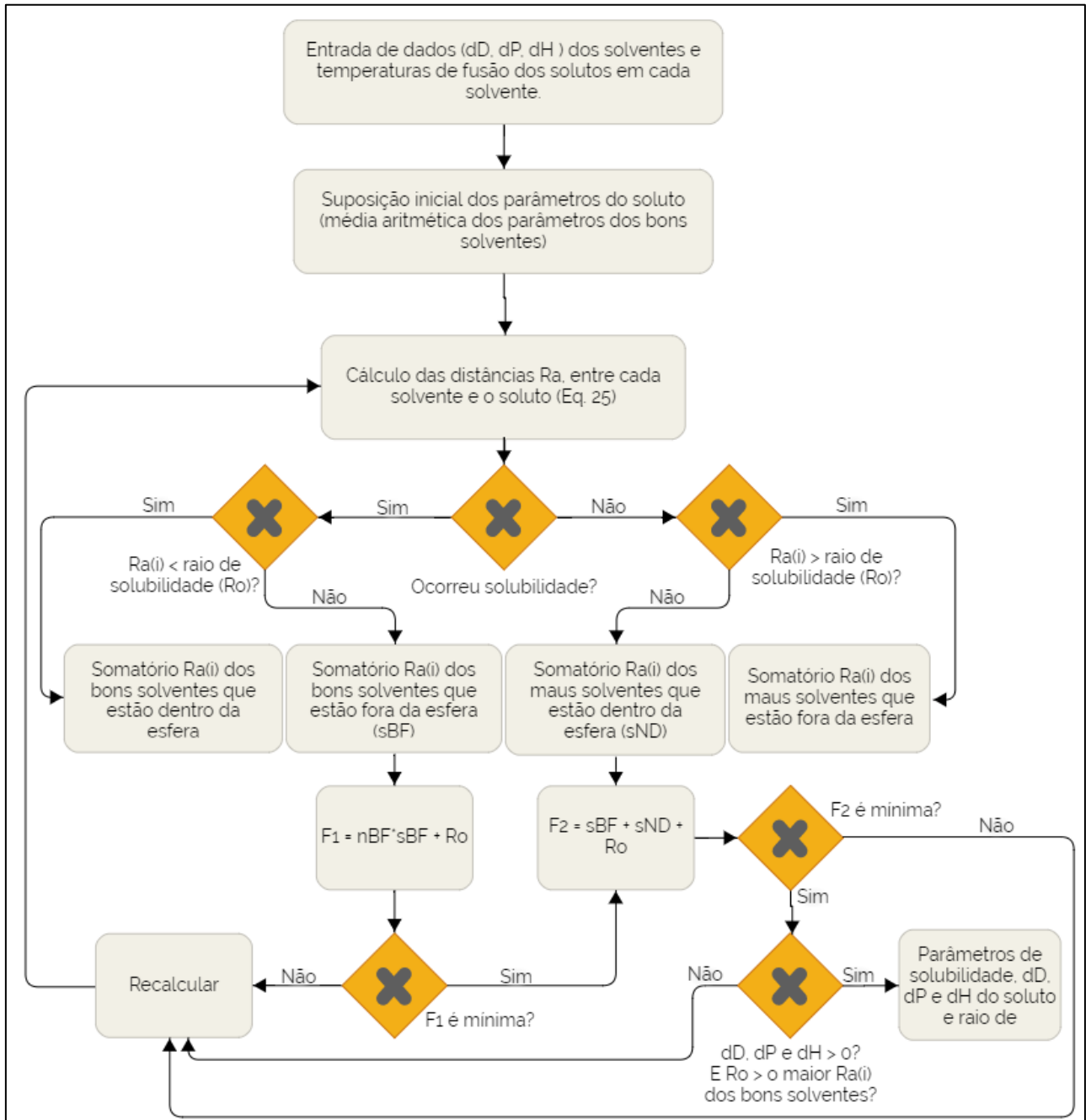


Figura B2 – Algoritmo para ajuste e obtenção dos parâmetros de solubilidade do soluto.



APÊNDICE C - Resultados dos ajustes encontrados para os parâmetros de solubilidade para os ácidos esteáricos e palmítico, em cada temperatura.

Tabelas das distâncias $R_{(a)}$'s dos solventes para todas as temperaturas analisadas e para os dois solutos ácido esteárico e palmítico (Bom solvente – 1, Não-solvente – 0). A tabela abaixo apresenta uma codificação para os solventes que tem o objetivo de facilitar a apresentação das tabelas subsequentes.

Código	Solvente	Código	Solvente
A	Hexano	P	Tetracloroeto de Carbono
B	Heptano	Q	Nitrobenzeno
C	Tolueno	R	Trietanolamina
D	Ciclohexano	S	Dimetilsulfóxido
E	Metanol	T	Água
F	Etanol	OK	Acetato de Etila/Acetona 40/60
G	Isopropanol	OG	Acetato de Etila/Isopropanol 40/60
H	1-Butanol	ON	Acetato de Etila/Ácido Acético 60/40
I	Etilenoglicol	PO	Tetracloroeto de Carbono/Acetato de Etila 40/60
J	Glicerina	PK	Tetracloroeto de Carbono/Acetona 60/40
K	Acetona	PN	Tetracloroeto de Carbono/Ácido Acético 40/60
L	Aldeído Benzoico	PG	Tetracloroeto de Carbono/Isopropanol 60/40
M	Anidrido Acético	FK	Etanol/Acetona 50/50
N	Ácido Acético	FR	Etanol/Trietanolamina 30/70
O	Acetato de Etila	ES	Metanol/Dimetilsulfóxido 50/50

Ácido esteárico

Temperatura (°C):	20	δ_D (MPa ^{1/2}):	16,28	Temperatura (°C):	21	δ_D (MPa ^{1/2}):	16,28
Raio (MPa ^{1/2}):	5,89	δ_P (MPa ^{1/2}):	7,72	Raio (MPa ^{1/2}):	5,89	δ_P (MPa ^{1/2}):	7,72
Anomalias:	9	δ_H (MPa ^{1/2}):	8,17	Anomalias:	8	δ_H (MPa ^{1/2}):	8,16
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
OK	0	2,4358	0,41	OK	0	2,4351	0,41
O	0	2,7570	0,47	O	0	2,7576	0,47
ON	0	2,8541	0,48	ON	0	2,8548	0,48
PN	0	3,0649	0,52	PN	0	3,0658	0,52
K	0	3,3037	0,56	K	0	3,3030	0,56
M	0	4,5025	0,76	M	0	4,5020	0,76
OG	0	5,0387	0,86	OG	1	5,0395	0,86
PG	0	5,6167	0,95	PG	0	5,6173	0,95
PO	0	5,8254	0,99	PO	0	5,8257	0,99
FK	1	5,8931	1,00	PK	1	5,8931	1,00
PK	1	5,8931	1,00	FK	1	5,8931	1,00
N	0	6,4142	1,09	N	0	6,4146	1,09
L	0	6,8829	1,17	L	0	6,8826	1,17
H	0	7,9172	1,34	H	0	7,9178	1,34
G	0	8,4467	1,43	G	0	8,4473	1,43
Q	0	8,5322	1,45	Q	0	8,5318	1,45
C	0	9,4275	1,60	C	0	9,4278	1,60
S	0	9,8752	1,68	S	0	9,8745	1,68
ES	0	10,4922	1,78	ES	0	10,4920	1,78
D	0	11,1429	1,89	D	0	11,1432	1,89
P	0	11,2318	1,91	P	0	11,2320	1,91
F	0	11,3651	1,93	F	0	11,3655	1,93
B	0	11,3924	1,94	B	0	11,3926	1,94
A	0	11,5553	1,96	A	0	11,5556	1,96
E	0	15,0213	2,55	E	0	15,0215	2,55
FR	0	17,5743	2,99	FR	0	17,5741	2,99
I	0	17,9723	3,05	I	0	17,9725	3,05
R	0	21,1832	3,60	R	0	21,1829	3,60
J	0	21,6439	3,68	J	0	21,6442	3,68
T	0	35,1815	5,98	T	0	35,1818	5,98

Ácido esteárico

23 °C				25 °C			
Temperatura (°C):	23	δ_D (MPa ^{1/2}):	16,27	Temperatura (°C):	25	δ_D (MPa ^{1/2}):	16,35
Raio (MPa ^{1/2}):	5,89	δ_P (MPa ^{1/2}):	7,72	Raio (MPa ^{1/2}):	6,74	δ_P (MPa ^{1/2}):	5,50
Anomalias:	6	δ_H (MPa ^{1/2}):	8,17	Anomalias:	7	δ_H (MPa ^{1/2}):	9,77
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
OK	0	2,4352	0,41	PN	1	1,9133	0,28
O	0	2,7541	0,47	ON	0	2,3167	0,34
ON	0	2,8505	0,48	O	0	2,8010	0,42
PN	1	3,0621	0,52	OG	1	3,1610	0,47
K	0	3,3035	0,56	PG	1	4,3816	0,65
M	0	4,5035	0,76	OK	0	5,0247	0,75
OG	1	5,0373	0,86	PO	0	5,7216	0,85
PG	1	5,6160	0,95	N	0	5,8163	0,86
PO	0	5,8244	0,99	K	0	5,8975	0,87
PK	1	5,8931	1,00	H	1	6,0737	0,90
FK	1	5,8931	1,00	FK	1	6,2427	0,93
N	0	6,4121	1,09	M	0	6,2507	0,93
L	0	6,8863	1,17	PK	1	6,7470	1,00
H	0	7,9165	1,34	G	1	6,7470	1,00
G	0	8,4459	1,43	L	0	7,7974	1,16
Q	0	8,5358	1,45	C	0	9,3320	1,38
C	0	9,4278	1,60	Q	0	9,7490	1,45
S	0	9,8785	1,68	F	0	10,2773	1,52
ES	0	10,4936	1,78	ES	0	10,9862	1,63
D	0	11,1421	1,89	D	0	11,0762	1,64
P	0	11,2317	1,91	P	0	11,0811	1,64
F	0	11,3649	1,93	B	0	11,3936	1,69
B	0	11,3905	1,93	A	0	11,5671	1,72
A	0	11,5532	1,96	S	0	11,6508	1,73
E	0	15,0212	2,55	E	0	14,4445	2,14
FR	0	17,5756	2,99	I	0	16,9811	2,52
I	0	17,9729	3,05	FR	0	17,8383	2,65
R	0	21,1848	3,60	J	0	20,6622	3,07
J	0	21,6447	3,68	R	0	21,7296	3,22
T	0	35,1818	5,98	T	0	34,2418	5,08

Ácido esteárico

Temperatura (°C): 27				Temperatura (°C): 28			
δ_D (MPa ^{1/2}): 16,28				δ_D (MPa ^{1/2}): 16,27			
Raio (MPa ^{1/2}): 8,72				Raio (MPa ^{1/2}): 10,62			
δ_P (MPa ^{1/2}): 3,55				δ_P (MPa ^{1/2}): 4,40			
Anomalias: 8				Anomalias: 8			
δ_H (MPa ^{1/2}): 8,11				δ_H (MPa ^{1/2}): 9,81			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	1,5697	0,18	PN	1	1,7744	0,17
PG	1	2,1701	0,25	ON	0	2,8122	0,26
O	0	2,2080	0,25	O	0	2,9265	0,28
PO	0	3,6212	0,42	OG	1	3,3560	0,32
ON	0	3,8316	0,44	PG	1	3,7866	0,36
OG	1	5,2165	0,60	PO	1	5,4305	0,51
PK	1	5,2949	0,61	OK	0	5,9216	0,56
OK	0	6,1623	0,71	H	1	6,1500	0,58
K	0	7,1265	0,82	N	0	6,2534	0,59
C	1	7,2799	0,83	PK	1	6,8088	0,64
N	0	7,8467	0,90	K	0	6,8274	0,64
L	0	7,8479	0,90	G	1	6,8674	0,65
H	1	8,0076	0,92	FK	1	7,1103	0,67
M	0	8,4317	0,97	M	0	7,3277	0,69
FK	1	8,7294	1,00	L	0	8,2744	0,78
D	1	8,7294	1,00	C	1	9,0020	0,85
G	1	8,7294	1,00	Q	0	10,2869	0,97
P	0	8,8423	1,01	D	1	10,6259	1,00
B	0	9,0484	1,04	F	1	10,6259	1,00
A	0	9,2539	1,06	P	0	10,6582	1,00
Q	0	9,8413	1,13	B	0	10,9163	1,03
F	0	12,5258	1,44	A	0	11,0860	1,04
ES	0	13,5481	1,55	ES	0	11,8771	1,12
S	0	13,6900	1,57	S	0	12,7348	1,20
E	0	16,8129	1,93	E	0	14,9313	1,41
I	0	19,2400	2,21	I	0	17,3437	1,63
FR	0	20,4020	2,34	FR	0	18,6245	1,75
J	0	22,9025	2,63	J	0	21,0134	1,98
R	0	24,2951	2,79	R	0	22,5833	2,13
T	0	36,4389	4,18	T	0	34,5459	3,25

Ácido esteárico

Temperatura (°C): 29				Temperatura (°C): 30			
δ_D (MPa ^{1/2}): 16,36				δ_D (MPa ^{1/2}): 16,72			
Raio (MPa ^{1/2}): 10,62				Raio (MPa ^{1/2}): 10,82			
δ_P (MPa ^{1/2}): 4,49				δ_P (MPa ^{1/2}): 6,16			
Anomalias: 8				Anomalias: 7			
δ_H (MPa ^{1/2}): 9,80				δ_H (MPa ^{1/2}): 9,10			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	1,8398	0,17	PN	1	2,3779	0,22
ON	0	2,8830	0,27	O	1	2,7736	0,26
O	0	2,9475	0,28	ON	0	2,9454	0,27
OG	1	3,3925	0,32	OG	1	4,0705	0,38
PG	1	3,7529	0,35	PG	1	4,3550	0,40
PO	1	5,4136	0,51	OK	0	4,4522	0,41
OK	0	5,8825	0,55	K	0	5,3170	0,49
H	1	6,1689	0,58	PO	1	5,4350	0,50
N	0	6,3188	0,60	M	0	5,8216	0,54
PK	1	6,7552	0,64	PK	1	6,1063	0,56
K	0	6,7870	0,64	FK	1	6,3512	0,59
G	1	6,8913	0,65	N	0	6,5060	0,60
FK	1	7,0814	0,67	L	0	6,6949	0,62
M	0	7,2621	0,68	H	1	6,8627	0,63
L	0	8,1029	0,76	G	1	7,5223	0,70
C	1	8,9483	0,84	Q	0	8,6094	0,80
Q	0	10,1168	0,95	C	1	8,8756	0,82
F	1	10,6274	1,00	P	1	10,7250	0,99
D	1	10,6280	1,00	F	1	10,8304	1,00
P	1	10,6280	1,00	S	1	10,8312	1,00
B	0	10,9647	1,03	D	1	10,8312	1,00
A	0	11,1465	1,05	ES	0	10,8550	1,00
ES	0	11,8050	1,11	B	0	11,3339	1,05
S	0	12,6003	1,19	A	0	11,5604	1,07
E	0	14,9310	1,41	E	0	14,8774	1,37
I	0	17,3156	1,63	I	0	17,3751	1,61
FR	0	18,5655	1,75	FR	0	17,8247	1,65
J	0	20,9825	1,98	J	0	21,0368	1,94
R	0	22,5135	2,12	R	0	21,5981	2,00
T	0	34,5434	3,25	T	0	34,7247	3,21

Ácido esteárico

Temperatura (°C): 31				Temperatura (°C): 32			
δ_D (MPa ^{1/2}): 16,66				δ_D (MPa ^{1/2}): 16,66			
Raio (MPa ^{1/2}): 10,82				Raio (MPa ^{1/2}): 10,82			
δ_P (MPa ^{1/2}): 6,21				δ_P (MPa ^{1/2}): 6,21			
Anomalias: 6				Anomalias: 5			
δ_H (MPa ^{1/2}): 9,07				δ_H (MPa ^{1/2}): 9,07			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	2,3043	0,21	PN	1	2,3060	0,21
O	1	2,6864	0,25	O	1	2,6884	0,25
ON	0	2,8344	0,26	ON	1	2,8352	0,26
OG	1	4,0535	0,37	OG	1	4,0527	0,37
OK	1	4,3487	0,40	OK	1	4,3495	0,40
PG	1	4,3913	0,41	PG	1	4,3924	0,41
K	0	5,2178	0,48	K	0	5,2186	0,48
PO	1	5,4260	0,50	PO	1	5,4277	0,50
M	0	5,7598	0,53	M	0	5,7593	0,53
PK	1	6,0901	0,56	PK	1	6,0917	0,56
FK	1	6,3054	0,58	FK	1	6,3044	0,58
N	0	6,4374	0,59	N	0	6,4369	0,59
L	0	6,7637	0,63	L	0	6,7635	0,63
H	1	6,8755	0,64	H	1	6,8742	0,64
G	1	7,5282	0,70	G	1	7,5269	0,70
Q	0	8,6688	0,80	Q	0	8,6687	0,80
C	1	8,9062	0,82	C	1	8,9073	0,82
P	1	10,7470	0,99	P	1	10,7483	0,99
D	1	10,8298	1,00	F	1	10,8309	1,00
F	1	10,8324	1,00	D	1	10,8313	1,00
S	1	10,8324	1,00	S	1	10,8313	1,00
ES	0	10,8477	1,00	ES	0	10,8462	1,00
B	0	11,3013	1,04	B	0	11,3032	1,04
A	0	11,5200	1,06	A	0	11,5219	1,06
E	0	14,8658	1,37	E	0	14,8644	1,37
I	0	17,4002	1,61	I	0	17,3985	1,61
FR	0	17,8229	1,65	FR	0	17,8214	1,65
J	0	21,0657	1,95	J	0	21,0639	1,95
R	0	21,5956	2,00	R	0	21,5941	2,00
T	0	34,7379	3,21	T	0	34,7363	3,21

Ácido esteárico

Temperatura (°C):	33	δ_D (MPa ^{1/2}):	16,64	Temperatura (°C):	35	δ_D (MPa ^{1/2}):	15,99
Raio (MPa ^{1/2}):	10,82	δ_P (MPa ^{1/2}):	6,24	Raio (MPa ^{1/2}):	11,04	δ_P (MPa ^{1/2}):	6,59
Anomalias:	4	δ_H (MPa ^{1/2}):	9,05	Anomalias:	5	δ_H (MPa ^{1/2}):	8,61
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	2,2941	0,21	ON	1	1,8046	0,16
O	1	2,6632	0,25	PN	1	1,8396	0,17
ON	1	2,8026	0,26	O	1	1,9363	0,18
OG	1	4,0583	0,37	OK	1	3,3648	0,30
OK	1	4,2994	0,40	OG	1	4,1991	0,38
PG	1	4,4168	0,41	K	1	4,2770	0,39
K	1	5,1692	0,48	PG	1	4,9182	0,45
PO	1	5,4294	0,50	M	0	5,3520	0,48
M	0	5,7238	0,53	PO	1	5,4297	0,49
PK	1	6,0831	0,56	N	0	5,8904	0,53
FK	1	6,2832	0,58	PK	1	6,0112	0,54
N	0	6,4169	0,59	FK	1	6,0797	0,55
L	0	6,7766	0,63	H	1	7,2399	0,66
H	1	6,8886	0,64	L	0	7,6325	0,69
G	1	7,5379	0,70	G	1	7,8094	0,71
Q	0	8,6768	0,80	C	1	9,2693	0,84
C	1	8,9208	0,82	Q	0	9,4267	0,85
P	1	10,7598	0,99	D	1	10,8102	0,98
S	1	10,8144	1,00	B	0	10,9221	0,99
ES	1	10,8353	1,00	ES	1	10,9893	1,00
D	1	10,8354	1,00	P	1	10,9908	1,00
F	1	10,8354	1,00	S	1	11,0492	1,00
B	0	11,2974	1,04	A	1	11,0492	1,00
A	0	11,5137	1,06	F	1	11,0492	1,00
E	0	14,8608	1,37	E	0	14,9142	1,35
I	0	17,4091	1,61	I	0	17,8369	1,62
FR	0	17,8140	1,65	FR	0	17,9838	1,63
J	0	21,0757	1,95	J	0	21,5346	1,95
R	0	21,5845	1,99	R	0	21,7386	1,97
T	0	34,7431	3,21	T	0	35,0113	3,17

Ácido esteárico

Temperatura (°C): 36				Temperatura (°C): 39			
δ_D (MPa ^{1/2}): 15,91				δ_D (MPa ^{1/2}): 15,80			
Raio (MPa ^{1/2}): 11,05				Raio (MPa ^{1/2}): 12,81			
δ_P (MPa ^{1/2}): 6,68				δ_P (MPa ^{1/2}): 6,04			
Anomalias: 4				Anomalias: 4			
δ_H (MPa ^{1/2}): 8,58				δ_H (MPa ^{1/2}): 11,18			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
ON	1	1,7292	0,16	OG	1	1,5640	0,12
PN	1	1,9001	0,17	ON	1	1,8197	0,14
O	1	1,9448	0,18	PN	1	3,0936	0,24
OK	1	3,2433	0,29	N	0	3,9975	0,31
K	1	4,1542	0,38	O	1	4,0396	0,32
OG	1	4,2446	0,38	H	1	4,6543	0,36
PG	1	5,0418	0,46	FK	1	4,9383	0,39
M	0	5,2827	0,48	G	1	5,2247	0,41
PO	1	5,4915	0,50	OK	1	5,3889	0,42
N	0	5,8294	0,53	M	0	5,7623	0,45
FK	1	6,0380	0,55	PG	1	6,0694	0,47
PK	1	6,0476	0,55	K	1	6,1164	0,48
H	1	7,2923	0,66	PO	1	7,3783	0,58
L	0	7,7400	0,70	PK	1	8,4095	0,66
G	1	7,8489	0,71	F	1	8,7054	0,68
C	1	9,3563	0,85	L	0	9,3990	0,73
Q	0	9,5166	0,86	ES	1	9,9208	0,77
D	1	10,8570	0,98	C	1	11,1320	0,87
B	1	10,9281	0,99	Q	0	11,2843	0,88
ES	1	10,9770	0,99	S	1	11,6403	0,91
S	1	11,0427	1,00	D	1	12,6857	0,99
A	1	11,0441	1,00	B	1	12,7341	0,99
P	1	11,0651	1,00	A	1	12,8189	1,00
F	1	11,0651	1,00	P	1	12,8195	1,00
E	0	14,9009	1,35	E	1	12,8195	1,00
I	0	17,8701	1,62	I	0	15,6123	1,22
FR	0	17,9707	1,63	FR	0	16,5957	1,30
J	0	21,5699	1,95	J	0	19,3198	1,51
R	0	21,7197	1,96	R	0	20,5874	1,61
T	0	35,0224	3,17	T	0	32,7070	2,55

Ácido esteárico

Temperatura (°C):	40	δ_D (MPa ^{1/2}):	15,80
Raio (MPa ^{1/2}):	12,82	δ_P (MPa ^{1/2}):	6,53
Anomalias:	2	δ_H (MPa ^{1/2}):	10,90
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
ON	1	1,5788	0,12
OG	1	1,9638	0,15
PN	1	3,0881	0,24
O	1	3,8919	0,30
N	1	3,9611	0,31
FK	1	4,6264	0,36
OK	1	4,8681	0,38
H	1	4,9850	0,39
M	0	5,2362	0,41
G	1	5,5162	0,43
K	1	5,5762	0,43
PG	1	6,1887	0,48
PO	1	7,3400	0,57
PK	1	8,2268	0,64
F	1	8,8282	0,69
L	1	9,1633	0,71
ES	1	9,6623	0,75
Q	0	11,0047	0,86
C	1	11,1202	0,87
S	1	11,1813	0,87
D	1	12,6920	0,99
B	1	12,7379	0,99
A	1	12,8232	1,00
E	1	12,8330	1,00
P	1	12,8330	1,00
I	0	15,7208	1,23
FR	0	16,4221	1,28
J	0	19,4309	1,52
R	0	20,3649	1,59
T	0	32,8255	2,56

Ácido palmítico

10 °C				12 °C			
Temperatura (°C):	10	δ_D (MPa ^{1/2}):	16,40	Temperatura (°C):	12	δ_D (MPa ^{1/2}):	16,41
Raio (MPa ^{1/2}):	3,55	δ_P (MPa ^{1/2}):	4,11	Raio (MPa ^{1/2}):	3,55	δ_P (MPa ^{1/2}):	4,15
Anomalias:	3	δ_H (MPa ^{1/2}):	9,82	Anomalias:	2	δ_H (MPa ^{1/2}):	9,81
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	0	2,0016	0,56	PN	1	1,9966	0,56
O	0	3,1239	0,88	O	0	3,1115	0,88
ON	0	3,1964	0,90	ON	0	3,1884	0,90
OG	1	3,5570	1,00	OG	1	3,5573	1,00
PG	1	3,5570	1,00	PG	1	3,5573	1,00
PO	0	5,3552	1,51	PO	0	5,3495	1,51
OK	0	6,2309	1,75	OK	0	6,2022	1,75
H	0	6,2383	1,76	H	0	6,2424	1,76
N	0	6,5638	1,85	N	0	6,5629	1,85
PK	0	6,8009	1,91	PK	0	6,7835	1,91
G	0	6,9771	1,96	G	0	6,9811	1,96
K	0	7,1427	2,01	K	0	7,1137	2,00
FK	0	7,4051	2,08	FK	0	7,3845	2,08
M	0	7,6375	2,15	M	0	7,6060	2,14
L	0	8,1993	2,31	L	0	8,1622	2,30
C	0	8,8214	2,48	C	0	8,8144	2,48
Q	0	10,2315	2,88	Q	0	10,1936	2,87
P	0	10,4773	2,95	P	0	10,4757	2,95
D	0	10,4933	2,95	D	0	10,4959	2,95
F	0	10,7704	3,03	F	0	10,7673	3,03
B	0	10,8560	3,06	B	0	10,8647	3,06
A	0	11,0454	3,11	A	0	11,0558	3,11
ES	0	12,0980	3,40	ES	0	12,0726	3,40
S	0	12,9263	3,64	S	0	12,8861	3,63
E	0	15,1202	4,26	E	0	15,1139	4,25
I	0	17,4315	4,91	I	0	17,4254	4,90
FR	0	18,8235	5,30	FR	0	18,8028	5,29
J	0	21,0889	5,93	J	0	21,0830	5,93
R	0	22,7888	6,41	R	0	22,7650	6,41
T	0	34,6487	9,75	T	0	34,6475	9,75

Ácido palmítico

Temperatura (°C): 13				Temperatura (°C): 14			
δ_D (MPa ^{1/2}): 16,35				δ_D (MPa ^{1/2}): 16,43			
Raio (MPa ^{1/2}): 4,93				Raio (MPa ^{1/2}): 6,41			
δ_P (MPa ^{1/2}): 5,37				δ_P (MPa ^{1/2}): 5,57			
Anomalias: 4				Anomalias: 7			
δ_H (MPa ^{1/2}): 7,93				δ_H (MPa ^{1/2}): 9,45			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	1,2777	0,26	PN	1	1,8171	0,28
O	0	1,3288	0,27	ON	0	2,4528	0,38
ON	0	2,9786	0,60	O	0	2,5865	0,40
PG	1	3,3549	0,68	OG	1	3,5124	0,55
PO	0	4,0412	0,82	PG	1	4,1847	0,65
OK	0	4,4451	0,90	OK	0	4,8483	0,76
PK	1	4,9344	1,00	PO	0	5,4471	0,85
OG	1	4,9344	1,00	K	0	5,7362	0,90
K	0	5,4021	1,10	N	0	6,0979	0,95
M	0	6,7646	1,37	M	0	6,2318	0,97
L	0	6,9391	1,41	FK	1	6,4070	1,00
N	0	7,1910	1,46	PK	1	6,4118	1,00
FK	0	7,5071	1,52	H	1	6,4118	1,00
C	0	7,8045	1,58	G	0	7,0852	1,11
H	0	7,9086	1,60	L	0	7,4743	1,17
G	0	8,5734	1,74	C	0	9,0425	1,41
Q	0	8,8476	1,79	Q	0	9,4227	1,47
D	0	9,4529	1,92	F	0	10,5789	1,65
P	0	9,5340	1,93	P	0	10,8102	1,69
B	0	9,7884	1,99	D	0	10,8223	1,69
A	0	9,9907	2,03	ES	0	11,1138	1,74
S	0	11,9838	2,43	B	0	11,1822	1,75
F	0	12,0619	2,45	A	0	11,3702	1,78
ES	0	12,2609	2,49	S	0	11,5472	1,80
E	0	16,1257	3,27	E	0	14,7201	2,30
I	0	18,7647	3,81	I	0	17,2527	2,69
FR	0	19,2506	3,91	FR	0	18,0063	2,81
J	0	22,4443	4,55	J	0	20,9302	3,27
R	0	23,0200	4,67	R	0	21,8652	3,41
T	0	36,0363	7,31	T	0	34,5357	5,39

Ácido palmítico

Temperatura (°C): 15				Temperatura (°C): 16			
δ_D (MPa ^{1/2}): 17,05				δ_D (MPa ^{1/2}): 16,69			
Raio (MPa ^{1/2}): 7,78				Raio (MPa ^{1/2}): 8,64			
δ_P (MPa ^{1/2}): 9,12				δ_P (MPa ^{1/2}): 8,49			
Anomalias: 7				Anomalias: 9			
δ_H (MPa ^{1/2}): 9,67				δ_H (MPa ^{1/2}): 11,00			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
M	0	3,3609	0,43	M	0	3,5823	0,41
OK	0	3,8495	0,50	FK	1	3,6508	0,42
K	0	4,2526	0,55	OG	1	3,6730	0,43
ON	0	4,4644	0,57	ON	0	3,7480	0,43
FK	1	4,7060	0,61	OK	0	4,5746	0,53
PN	1	5,1455	0,66	PN	1	4,8750	0,56
OG	1	5,1576	0,66	K	0	5,0354	0,58
O	0	5,1761	0,67	N	0	5,0754	0,59
N	0	6,4667	0,83	O	0	5,2624	0,61
L	0	6,6537	0,86	H	1	5,7276	0,66
PG	1	7,2285	0,93	G	1	6,1744	0,71
H	1	7,3217	0,94	PG	1	7,3253	0,85
PK	1	7,7813	1,00	ES	0	7,8564	0,91
G	1	7,7829	1,00	L	0	7,9341	0,92
S	1	7,7829	1,00	PO	0	8,3421	0,97
PO	0	7,8820	1,01	PK	1	8,6469	1,00
Q	0	8,1399	1,05	S	1	8,6470	1,00
ES	0	8,4089	1,08	F	1	8,6470	1,00
F	0	10,0988	1,30	Q	0	9,5554	1,11
C	0	10,9978	1,41	C	0	11,6956	1,35
P	0	12,9555	1,67	E	0	12,3152	1,43
D	0	13,1617	1,69	P	0	13,6072	1,58
E	0	13,5586	1,74	D	0	13,7399	1,59
B	0	13,7280	1,77	B	0	14,1573	1,64
A	0	13,9545	1,79	A	0	14,3367	1,66
FR	0	15,4962	1,99	FR	0	14,8579	1,72
I	0	16,2108	2,08	I	0	15,0032	1,74
R	0	19,0316	2,45	R	0	18,6060	2,15
J	0	19,8079	2,55	J	0	18,6519	2,16
T	0	33,5050	4,31	T	0	32,2985	3,74

Ácido palmítico

Temperatura (°C): 17				Temperatura (°C): 19			
δ_D (MPa ^{1/2}): 16,81				δ_D (MPa ^{1/2}): 16,69			
Raio (MPa ^{1/2}): 10,82				Raio (MPa ^{1/2}): 10,82			
δ_P (MPa ^{1/2}): 6,09				δ_P (MPa ^{1/2}): 6,18			
Anomalias: 11				Anomalias: 10			
δ_H (MPa ^{1/2}): 9,15				δ_H (MPa ^{1/2}): 9,09			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	2,5024	0,23	PN	1	2,3501	0,22
O	0	2,9159	0,27	O	0	2,7407	0,25
ON	0	3,1263	0,29	ON	0	2,9036	0,27
OG	1	4,1096	0,38	OG	1	4,0638	0,38
PG	1	4,3006	0,40	PG	1	4,3687	0,40
OK	0	4,6195	0,43	OK	0	4,4127	0,41
PO	0	5,4510	0,50	K	0	5,2791	0,49
K	0	5,4777	0,51	PO	0	5,4316	0,50
M	0	5,9276	0,55	M	0	5,7976	0,54
PK	1	6,1332	0,57	PK	1	6,1000	0,56
FK	1	6,4330	0,59	FK	1	6,3334	0,59
L	0	6,5871	0,61	N	0	6,4799	0,60
N	0	6,6227	0,61	L	0	6,7203	0,62
H	1	6,8515	0,63	H	1	6,8674	0,63
G	1	7,5219	0,69	G	1	7,5244	0,70
Q	0	8,5161	0,79	Q	0	8,6313	0,80
C	0	8,8260	0,82	C	1	8,8871	0,82
P	0	10,6886	0,99	P	0	10,7334	0,99
D	1	10,8320	1,00	D	1	10,8308	1,00
F	1	10,8351	1,00	S	1	10,8309	1,00
S	1	10,8351	1,00	F	1	10,8309	1,00
ES	0	10,8744	1,00	ES	0	10,8516	1,00
B	0	11,3841	1,05	B	0	11,3218	1,05
A	0	11,6230	1,07	A	0	11,5454	1,07
E	0	14,9028	1,38	E	0	14,8727	1,37
I	0	17,3419	1,60	I	0	17,3843	1,61
FR	0	17,8340	1,65	FR	0	17,8235	1,65
J	0	20,9970	1,94	J	0	21,0474	1,95
R	0	21,6081	2,00	R	0	21,5966	2,00
T	0	34,7095	3,21	T	0	34,7295	3,21

Ácido palmítico

Temperatura (°C): 20				Temperatura (°C): 22			
δ_D (MPa ^{1/2}): 16,56				δ_D (MPa ^{1/2}): 16,50			
Raio (MPa ^{1/2}): 10,82				Raio (MPa ^{1/2}): 10,84			
δ_P (MPa ^{1/2}): 6,28				δ_P (MPa ^{1/2}): 6,31			
Anomalias: 8				Anomalias: 6			
δ_H (MPa ^{1/2}): 9,02				δ_H (MPa ^{1/2}): 9,00			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	2,2042	0,20	PN	1	2,1416	0,20
O	0	2,5623	0,24	O	0	2,4913	0,23
ON	0	2,6658	0,25	ON	0	2,5518	0,24
OG	1	4,0333	0,37	OG	1	4,0097	0,37
OK	0	4,1906	0,39	OK	1	4,1035	0,38
PG	1	4,4586	0,41	PG	1	4,5049	0,42
K	0	5,0660	0,47	K	1	4,9824	0,46
PO	1	5,4226	0,50	PO	1	5,4302	0,50
M	0	5,6651	0,52	M	0	5,6130	0,52
PK	1	6,0741	0,56	PK	1	6,0790	0,56
FK	1	6,2353	0,58	FK	1	6,1894	0,57
N	0	6,3323	0,59	N	0	6,2569	0,58
L	0	6,8743	0,64	H	1	6,8994	0,64
H	1	6,8975	0,64	L	0	6,9604	0,64
G	1	7,5389	0,70	G	1	7,5338	0,70
Q	0	8,7642	0,81	Q	0	8,8415	0,82
C	1	8,9610	0,83	C	1	9,0053	0,83
P	1	10,7880	1,00	P	1	10,8224	1,00
S	1	10,8337	1,00	F	1	10,8269	1,00
ES	1	10,8350	1,00	ES	1	10,8271	1,00
D	1	10,8350	1,00	D	1	10,8460	1,00
F	1	10,8350	1,00	S	1	10,8460	1,00
B	0	11,2580	1,04	B	0	11,2366	1,04
A	0	11,4644	1,06	A	0	11,4346	1,06
E	0	14,8463	1,37	E	0	14,8258	1,37
I	0	17,4369	1,61	I	0	17,4514	1,61
FR	0	17,8177	1,65	FR	0	17,8122	1,64
J	0	21,1081	1,95	J	0	21,1261	1,95
R	0	21,5889	1,99	R	0	21,5841	1,99
T	0	34,7554	3,21	T	0	34,7564	3,21

Ácido palmítico

Temperatura (°C): 23				Temperatura (°C): 25			
δ_D (MPa ^{1/2}): 16,64				δ_D (MPa ^{1/2}): 15,99			
Raio (MPa ^{1/2}): 10,82				Raio (MPa ^{1/2}): 11,04			
Anomalias: 4				Anomalias: 5			
δ_H (MPa ^{1/2}): 9,05				δ_H (MPa ^{1/2}): 8,61			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
PN	1	2,2941	0,21	ON	1	1,8046	0,16
O	1	2,6632	0,25	PN	1	1,8396	0,17
ON	1	2,8026	0,26	O	1	1,9363	0,18
OG	1	4,0583	0,37	OK	1	3,3648	0,30
OK	1	4,2994	0,40	OG	1	4,1991	0,38
PG	1	4,4168	0,41	K	1	4,2770	0,39
K	1	5,1692	0,48	PG	1	4,9182	0,45
PO	1	5,4294	0,50	M	0	5,3520	0,48
M	0	5,7238	0,53	PO	1	5,4297	0,49
PK	1	6,0831	0,56	N	0	5,8904	0,53
FK	1	6,2832	0,58	PK	1	6,0112	0,54
N	0	6,4169	0,59	FK	1	6,0797	0,55
L	0	6,7766	0,63	H	1	7,2399	0,66
H	1	6,8886	0,64	L	0	7,6325	0,69
G	1	7,5379	0,70	G	1	7,8094	0,71
Q	0	8,6768	0,80	C	1	9,2693	0,84
C	1	8,9208	0,82	Q	0	9,4267	0,85
P	1	10,7598	0,99	D	1	10,8102	0,98
S	1	10,8144	1,00	B	0	10,9221	0,99
ES	1	10,8353	1,00	ES	1	10,9893	1,00
D	1	10,8354	1,00	P	1	10,9908	1,00
F	1	10,8354	1,00	S	1	11,0492	1,00
B	0	11,2974	1,04	A	1	11,0492	1,00
A	0	11,5137	1,06	F	1	11,0492	1,00
E	0	14,8608	1,37	E	0	14,9142	1,35
I	0	17,4091	1,61	I	0	17,8369	1,62
FR	0	17,8140	1,65	FR	0	17,9838	1,63
J	0	21,0757	1,95	J	0	21,5346	1,95
R	0	21,5845	1,99	R	0	21,7386	1,97
T	0	34,7431	3,21	T	0	35,0113	3,17

Ácido palmítico

26 °C				27 °C			
Temperatura (°C):	26	δ_D (MPa ^{1/2}):	15,80	Temperatura (°C):	27	δ_D (MPa ^{1/2}):	15,80
Raio (MPa ^{1/2}):	12,81	δ_P (MPa ^{1/2}):	6,06	Raio (MPa ^{1/2}):	12,81	δ_P (MPa ^{1/2}):	6,04
Anomalias:	5	δ_H (MPa ^{1/2}):	11,16	Anomalias:	4	δ_H (MPa ^{1/2}):	11,18
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
OG	1	1,5845	0,12	OG	1	1,5640	0,12
ON	1	1,8028	0,14	ON	1	1,8197	0,14
PN	1	3,0908	0,24	PN	1	3,0936	0,24
N	0	3,9940	0,31	N	0	3,9975	0,31
O	1	4,0293	0,31	O	1	4,0396	0,32
H	1	4,6721	0,36	H	1	4,6543	0,36
FK	1	4,9185	0,38	FK	1	4,9383	0,39
G	1	5,2403	0,41	G	1	5,2247	0,41
OK	1	5,3582	0,42	OK	1	5,3889	0,42
M	0	5,7309	0,45	M	0	5,7623	0,45
PG	1	6,0747	0,47	PG	1	6,0694	0,47
K	1	6,0847	0,48	K	1	6,1164	0,48
PO	1	7,3749	0,58	PO	1	7,3783	0,58
PK	1	8,3977	0,66	PK	1	8,4095	0,66
F	1	8,7113	0,68	F	1	8,7054	0,68
L	0	9,3831	0,73	L	0	9,3990	0,73
ES	1	9,9042	0,77	ES	1	9,9208	0,77
C	1	11,1301	0,87	C	1	11,1320	0,87
Q	0	11,2661	0,88	Q	0	11,2843	0,88
S	1	11,6120	0,91	S	1	11,6403	0,91
D	1	12,6855	0,99	D	1	12,6857	0,99
B	0	12,7342	0,99	B	1	12,7341	0,99
A	1	12,8191	1,00	A	1	12,8189	1,00
P	1	12,8194	1,00	P	1	12,8195	1,00
E	1	12,8194	1,00	E	1	12,8195	1,00
I	0	15,6175	1,22	I	0	15,6123	1,22
FR	0	16,5844	1,29	FR	0	16,5957	1,30
J	0	19,3253	1,51	J	0	19,3198	1,51
R	0	20,5733	1,61	R	0	20,5874	1,61
T	0	32,7134	2,55	T	0	32,7070	2,55

Ácido palmítico

Temperatura (°C): 28				Temperatura (°C): 32			
δ_D (MPa ^{1/2}): 15,80				δ_D (MPa ^{1/2}): 15,80			
Raio (MPa ^{1/2}): 12,82				Raio (MPa ^{1/2}): 12,82			
δ_P (MPa ^{1/2}): 6,46				δ_P (MPa ^{1/2}): 6,53			
Anomalias: 3				Anomalias: 2			
δ_H (MPa ^{1/2}): 10,94				δ_H (MPa ^{1/2}): 10,90			
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
ON	1	1,6101	0,13	ON	1	1,5788	0,12
OG	1	1,9023	0,15	OG	1	1,9638	0,15
PN	1	3,0847	0,24	PN	1	3,0881	0,24
O	1	3,9098	0,31	O	1	3,8919	0,30
N	1	3,9662	0,31	N	1	3,9611	0,31
FK	1	4,6656	0,36	FK	1	4,6264	0,36
H	1	4,9344	0,39	OK	1	4,8681	0,38
OK	1	4,9410	0,39	H	1	4,9850	0,39
M	0	5,3071	0,41	M	0	5,2362	0,41
G	1	5,4717	0,43	G	1	5,5162	0,43
K	1	5,6521	0,44	K	1	5,5762	0,43
PG	1	6,1674	0,48	PG	1	6,1887	0,48
PO	1	7,3427	0,57	PO	1	7,3400	0,57
PK	1	8,2494	0,64	PK	1	8,2268	0,64
F	1	8,8073	0,69	F	1	8,8282	0,69
L	0	9,1877	0,72	L	1	9,1633	0,71
ES	1	9,6928	0,76	ES	1	9,6623	0,75
Q	0	11,0358	0,86	Q	0	11,0047	0,86
C	1	11,1182	0,87	C	1	11,1202	0,87
S	1	11,2390	0,88	S	1	11,1813	0,87
D	1	12,6902	0,99	D	1	12,6920	0,99
B	1	12,7386	0,99	B	1	12,7379	0,99
A	1	12,8245	1,00	A	1	12,8232	1,00
E	1	12,8287	1,00	E	1	12,8330	1,00
P	1	12,8287	1,00	P	1	12,8330	1,00
I	0	15,7012	1,23	I	0	15,7208	1,23
FR	0	16,4420	1,28	FR	0	16,4221	1,28
J	0	19,4110	1,51	J	0	19,4309	1,52
R	0	20,3916	1,59	R	0	20,3649	1,59
T	0	32,8067	2,56	T	0	32,8255	2,56

Ácido palmítico

39 °C				42 °C			
Temperatura (°C):	39	δ_D (MPa ^{1/2}):	15,80	Temperatura (°C):	42	δ_D (MPa ^{1/2}):	15,88
Raio (MPa ^{1/2}):	14,48	δ_P (MPa ^{1/2}):	9,18	Raio (MPa ^{1/2}):	14,48	δ_P (MPa ^{1/2}):	9,15
Anomalias:	2	δ_H (MPa ^{1/2}):	11,08	Anomalias:	1	δ_H (MPa ^{1/2}):	11,08
Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED	Solvente	Solubilidade	Distância Ra	RED
FK	1	2,5265	0,17	FK	1	2,5661	0,18
M	0	2,7001	0,19	M	0	2,7106	0,19
ON	1	3,2735	0,23	ON	1	3,2990	0,23
N	1	3,7477	0,26	OG	1	3,7418	0,26
OG	1	3,7651	0,26	N	1	3,8449	0,27
OK	1	4,0554	0,28	OK	1	4,0711	0,28
K	1	4,3470	0,30	K	1	4,3750	0,30
PN	1	5,1655	0,36	PN	1	5,1409	0,36
O	1	5,4726	0,38	O	1	5,4531	0,38
H	1	5,8747	0,41	H	1	5,8496	0,40
G	1	6,1449	0,42	G	1	6,1327	0,42
ES	1	7,5523	0,52	ES	1	7,5367	0,52
PG	1	8,2724	0,57	PG	1	8,2053	0,57
F	1	8,3578	0,58	F	1	8,3606	0,58
S	1	8,9375	0,62	S	1	8,8759	0,61
PO	1	8,9939	0,62	PO	1	8,9480	0,62
PK	1	9,2789	0,64	PK	1	9,2301	0,64
L	1	9,3964	0,65	L	1	9,2760	0,64
Q	0	10,9306	0,75	Q	1	10,8140	0,75
E	1	11,7125	0,81	E	1	11,7393	0,81
C	1	12,6837	0,88	C	1	12,6135	0,87
D	1	14,3737	0,99	D	1	14,3338	0,99
B	1	14,4186	1,00	B	1	14,4093	1,00
P	1	14,4921	1,00	P	1	14,4318	1,00
A	1	14,4946	1,00	A	1	14,4937	1,00
FR	1	14,4946	1,00	FR	1	14,4937	1,00
I	0	14,9927	1,04	I	0	14,9746	1,03
R	0	18,2499	1,26	R	0	18,2484	1,26
J	0	18,6685	1,29	J	0	18,6492	1,29
T	0	31,9877	2,21	T	0	31,9977	2,21