



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Estudo de Adequação de Modelos Termodinâmicos para a Predição da Atividade de Água ( $a_w$ ) nos alimentos

*Autor: Nathali Ribeiro Batistel*

*Orientador: Professora Dra. Paula Bettio Staudt*

Porto Alegre, julho de 15

## Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Isotermas de Sorção da água	3
2.2	Coeficiente de atividade	4
2.3	Histerese	5
2.4	Modelos de determinação de $a_w$	6
2.4.1	Isoterma de Langmuir	6
2.4.2	A isoterma de BET:	7
2.4.3	A equação de GAB	8
2.4.4	Modelos Empíricos para representação das isotermas	9
2.4.5	Métodos preditivos alternativos para determinação de $a_w$	9
2.5	Modelos termodinâmicos para determinação de $\gamma$	10
2.5.1	Modelos de Preditivos de Energia de Gibbs em excesso ( $g^E$ )	10
2.5.2	Aplicação de modelos termodinâmicos para cálculo de $a_w$	12
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Cálculo da atividade da água em alimentos	14
3.2	Determinação da composição dos alimentos estudados	14
3.3	Verificação dos modelos para mistura de composição conhecida.	16
3.3.1	Misturas água e açúcares	16
3.3.2	Misturas de água e proteínas	18
3.3.3	Misturas Multicomponentes em Alimentos	19
3.3.4	Dados Experimentais de isotermas de sorção e dados para teste dos modelos	19
4	Resultados e discussões	20
4.1	Resultado dos testes preditivos para sistemas de água e açúcar	20
4.2	Resultado dos testes preditivos para sistemas de água e aminoácidos	22
4.3	Resultados dos testes de predição de atividade da água para alimentos	23
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	30
6	Referências	31

## **Agradecimentos**

Aos meus pais e ao meu irmão Luciano, por eles serem meu porto seguro, apoiando e incentivando as minhas escolhas. Às pessoas que ocupam um lugar fundamental na minha vida: Letícia, Júlia, Guilherme e Raísa

À orientadora deste trabalho, Prof. Dra. Paula Bettio Staudt, pela dedicação, paciência, motivação e conhecimento compartilhado.

À UFRGS pela oportunidade de uma formação sólida e motivação para evoluir sempre.

A todas as pessoas que fizeram parte dessa jornada e de alguma forma contribuíram para a minha formação.

## Resumo

O conhecimento e controle da atividade de água ( $a_w$ ) contribuem para a segurança na armazenagem e embasam novas formulações de alimentos. O controle de  $a_w$  pode evitar reações químicas indesejadas e mudanças nas propriedades físicas, biológicas e químicas de alimentos. Neste trabalho foram realizadas análises preliminares dos modelos preditivos UNIFAC e COSMO-SAC para o cálculo do equilíbrio da água nesses materiais. Os alimentos foram considerados como uma mistura multicomponente, onde apenas a água passa para a fase vapor. Um banco de dados foi gerado com dados de isotermas de sorção e composição típica de alimentos. Com base na literatura, foi possível associar esses dados a dados de composição química dos alimentos, a fim de conhecer os principais componentes do material e sua influencia no comportamento da água. Os modelos estudados foram testados quanto à sua adequação em soluções contendo açúcares e proteínas de composição conhecida. Para soluções de água e açúcares, o modelo COSMO-SAC foi mais adequado do que o modelo UNIFAC, porém ambos apresentaram bons resultados, enquanto que para as proteínas ambos os modelos apresentaram grandes desvios. Para os alimentos analisados nesse trabalho, o modelo COSMO-SAC apresentou os resultados mais adequados em relação aos dados experimentais. O modelo UNIFAC apresentou grandes desvios sendo, portanto, não recomendado para simular alimentos.

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Três modelos de isotermas de sorção de água tipicamente encontradas em alimentos. FONTE: (Cánovas <i>et al.</i> , 2007b). .....	4
Figura 2.2: Fenômeno de histerese em uma isoterma típica FONTE: (Cassini, 2004) .....	6
Figura 2.3: Representação esquemática da teoria <i>Ink Bottle</i> .FONTE: (Labuza, 1975).....	6
Figura 2.4: Representação da espécie adsorvida (AB), em fase gasosa (A) e dos sítios disponíveis (B). FONTE: (Cánovas <i>et al.</i> , 2007a).....	7
Figura 3.1: : Estruturas cíclicas para açúcares em soluções aquosas. FONTE: (Gabas e Laguerie, 1993) .....	17
Figura 4.2: Resultados dos modelos UNIFAC e COSMO-SAC para a mistura binária de água e D-frutose na temperatura de 298,15 K. ....	21
Figura 4.3: Resultados dos modelos UNIFAC e COSMO-SAC para mistura binária de água e sacarose na temperatura de 298,15 K. ....	21
Figura 4.4: Resultados da predição de dados de atividade da água para uva em comparação com os dados experimentais em T =45 °C. Dados experimentais de (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004). ....	26
Figura 4.5: Resultados da predição de dados de atividade da água para damasco, na temperatura de 45 °C em comparação com os dados experimentais.....	27
Dados experimentais de (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004) .....	27
Figura 4.6: Resultados da predição de dados de atividade da água para maçã a T = 45°C em comparação com os dados experimentais (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004).....	28
Figura 4.7: Resultados da predição de dados de atividade da água para batata em comparação com os dados experimentais a T = 45°C, dados retirados de (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004).....	29

---

**Lista de Tabelas**

Tabela 3.1: Composição química detalhada dos alimentos estudados. ....	15
Tabela 3.2: Composição química simplificada dos alimentos estudados .....	16
Tabela 3.3: Grupos característicos e parâmetros de interação .....	17
Tabela 4.2: Resultado do cálculo com UNIFAC e COSMO-SAC da solubilidade molar de misturas binárias contendo água e aminoácido. ....	23
Tabela 4.3: : Resultado da predição da atividade de água para alimentos a pressão ambiente e $T=30^{\circ}\text{C}$ . ....	25

## Lista de Símbolos

$a_w$  - atividade da água

$a_i$  - atividade do componente i

$\gamma_i$  - coeficiente de atividade

$\gamma_w$  - coeficiente de atividade da água

$\hat{f}_i^1$  - fugacidade real do componente i na mistura

$\hat{f}_i^{\text{ideal}}$  - fugacidade ideal do componente i na mistura

$f_i^0$  - fugacidade do componente i puro

$x_i$  - fração molar

$x_w$  - fração molar de água

$P_w$  - pressão parcial da água

$P_w^0$  - pressão de vapor da água pura

P - pressão

K - constante de equilíbrio da reação de adsorção

$\theta$  - fração da superfície coberta por espécies adsorvidas

X - umidade relativa

$X_m$  - umidade de monocamada

C- constante energética

$C_0$ - fator pré-exponencial

Q - energia de sorção

R - constante universal dos gases

k - parâmetro de GAB

M- umidade

$M_w$ - umidade no equilíbrio

$M_{0,5w}$  - umidade de equilíbrio para  $a_w=0,5$

A - parâmetro de ajuste das Equações (2.10), (2.11) e (2.12)

B - parâmetro de ajuste das Equações (2.10), (2.11) e (2.12)

$g^E$  - Energia de Gibbs em excesso

$\phi_i$  - fração volumétrica

$\theta_i$  - fração superficial

$r_i$  - volume molecular de van der Waals

$q_i$  - área de superfície das moléculas

$v_{ki}$  - número de grupos do tipo k na molécula i

$R_k$  - parâmetro de volume

$Q_k$  - parâmetro de áreas de superfície

$\tau_{ji}$  - energia de interação entre grupos funcionais

$\Delta G_{ij}^{*sol}$  - energia livre de solvatação

$\Delta G_{ij}^{*res}$  - energia livre de restauração

$\Delta G_{ij}^{*is}$  - energia livre de solvatação ideal

$\Delta G_{ij}^{*cav}$  - energia livre de formação de cavidade

$\Delta H_f$  - entalpia de fusão

$T_f$  - temperatura de fusão

---

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

COSMO - COnductor-like Screening Model

COSMO-RS - COnductor-like Screening Model for Real Solvent

COSMO-SAC-COnductor-like Screening Model for Real Solvent Segment Activity Coefficient

UNIQUAC- UNIversal QUAsiChemical)

UNIFAC- UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients

PEG- polietileno glicol

DTU- *Technical University of Denmark*

BET- Brunauer, Emmett e Teller

GAB- Guggenheim-Anderson-de Boer.



## 1 Introdução

A atividade da água ( $a_w$ ) nos alimentos é considerada um dos principais parâmetros para o processamento e preservação desses materiais. O microbiologista William James Scott, em 1953, demonstrou que o crescimento de microrganismos é limitado pela  $a_w$  e está mais relacionado com propriedades químicas, físicas e biológicas dos alimentos do que a umidade total do material.

O conhecimento e controle de  $a_w$  contribuem para a segurança na armazenagem e permite embasar novas formulações de alimentos, principalmente os que são consumidos com certo grau de umidade. Além disso, o controle de  $a_w$  influencia no controle de reações químicas indesejadas, atividade de enzimáticas, empedramento e aglomeração de pós e otimização de propriedades físicas de alimentos como a textura e a migração de água.

Na Figura 1.1 é possível relacionar  $a_w$  e as taxas das reações de deterioração dos alimentos. Normalmente, microrganismos não conseguem crescer em materiais com atividade de água abaixo de 0,6, porém podem sobreviver e voltar a se reproduzir quando  $a_w$  aumentar. A partir disso, é importante conhecer a relação entre a umidade e  $a_w$  no alimento. Diferentes alimentos com a mesma quantidade de água, isto é, mesma umidade, apresentam diferentes  $a_w$  e essa relação entre  $a_w$  e umidade em determinada temperatura é representada por isotermas de sorção de água (Cánovas *et al.*, 2007a).

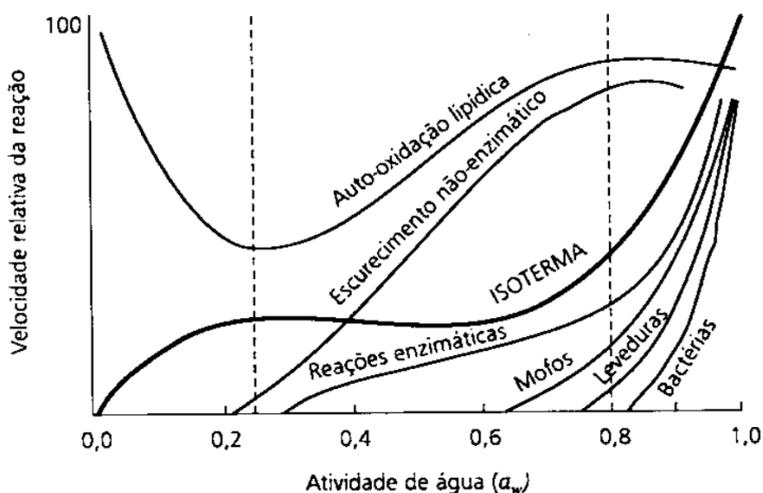


Figura 1.1: Influência da atividade da água na estabilidade dos alimentos.  
FONTE: (Labuza, 1975).

O método gravimétrico é o método mais comum para a determinação experimental das isotermas de sorção de um material, sendo amplamente usado na pesquisa científica e na indústria. Essa técnica envolve o uso de soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações ou soluções de diferentes sais saturados para manter conhecida e controlada a umidade da atmosfera dentro de um vaso fechado a uma temperatura fixa. (Spiess *et al.*, 1983). Nesses vasos, os alimentos são mantidos até a umidade relativa no alimento entrar em equilíbrio termodinâmico com a atmosfera presente. Se por um aspecto esse método é de baixo custo e fácil de ser implementado, por outro lado o equilíbrio termodinâmico pode levar vários dias para ser alcançado e a determinação de

vários pontos da isoterma, com a temperatura de interesse pode levar meses (Al-Muhtaseb, 2004).

Assim, a possibilidade de uma estimativa rápida desse parâmetro é de extremo interesse para a indústria e academia. Uma alternativa para cálculos de atividade de água em alimentos é o estudo do equilíbrio da água nesse tipo de material e a descrição dessa relação através de modelos termodinâmicos apropriados. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos:

- análise de modelos preditivos termodinâmicos para o cálculo do equilíbrio da água em soluções contendo açúcares e proteínas;
- Geração de banco de dados com dados de isotermas de sorção e composição típica de alimentos;
- Teste de capacidade preditiva de modelos do coeficiente de atividade para a estimativa de  $a_w$  em diferentes misturas (alimentos).

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Isotermas de Sorção da água

É possível relacionar a atividade de água ( $a_w$ ) com a umidade do alimento. Essa relação é dada por curvas, conhecidas como isotermas de sorção de água. As isotermas de sorção dependem de diversos fatores como: composição química do material, estado físico-químico dos ingredientes, estrutura física entre outros. Por isso, as isotermas de sorção são valiosas para a engenharia química e de alimentos porque podem ser usadas para prever o ganho ou perda de umidade na estocagem e armazenamento de materiais.

Do ponto de vista de composição, um alimento pode ser definido como um sistema multicomponente constituído por uma fase contínua de água com uma pequena porção de sólidos dispersos, os componentes não solúveis. Na fase aquosa encontram-se açúcares, sais e outros componentes solúveis de baixo peso molecular. A fase dispersa é constituída por biopolímeros não solúveis como amidos, proteína, celulose e outras partículas de composição complexa (Martínez *et al.*, 1998).

Spiess *et al.*, 1983 e Myhara *et al.*, 1998 salientaram que a composição química tem um importante papel na sorção de água no alimento, particularmente no caso dos vegetais. Os autores afirmam que a solução de açúcar pode blindar a água de forma que esteja menos disponível para contribuir com a pressão parcial de vapor de água. Consequentemente, a concentração de açúcar aumenta conforme atividade da água decresce. Com o aumento da temperatura da solução de açúcar, a atividade do dado equilíbrio de mistura também aumenta (Goula *et al.*, 2008).

As isotermas reportadas da literatura são baseadas na determinação de três propriedades típicas: umidade de equilíbrio, atividade da água e temperatura (geralmente em pressão atmosférica). Existem equações empíricas e semi-empíricas para estabelecer relações matemáticas entre essas três variáveis (Iglesias e Chirife, 1978) que são geralmente calculadas pelo ajuste dos dados experimentais. Outra possibilidade é a predição da atividade da água, a cada umidade e temperatura, através de algumas leis fundamentais e expressões empíricas (GÁL, 1975).

Na Figura 2.1 ilustram-se isotermas de sorção de água típicas dos alimentos, onde o componente adsorvido é um gás e a maioria de adsorventes são carboidratos e proteínas.

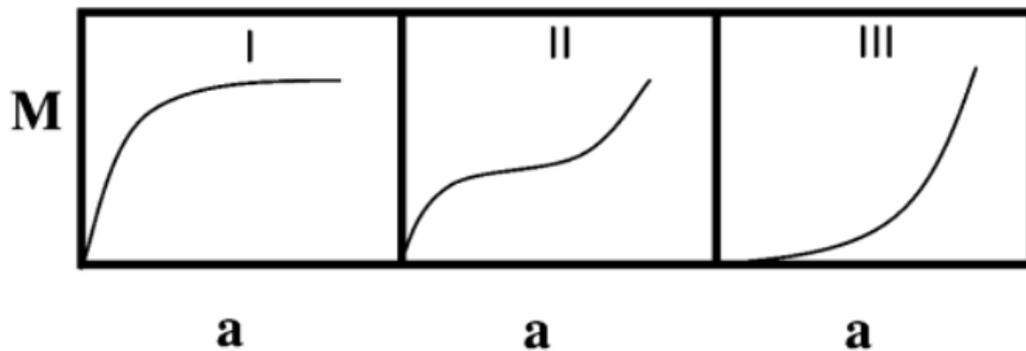


Figura 2.1: Três modelos de isotermas de sorção de água tipicamente encontradas em alimentos onde  $M$  é a umidade relativa e  $a$  atividade da água. FONTE: (Cánovas *et al.*, 2007a).

A isoterma I é típica de agentes não aglutinantes em baixas atividades de água que absorvem água via quimissorção em sítios específicos. Quando esses sítios estão completos, acontece um pequeno aumento na umidade contida nesses poros aumentando a umidade, não há inchaço nem solutos que possam ser dissolvidos.

Para a maioria dos alimentos processados, quando a atividade da água possui valor abaixo de 0,95 a isoterma de sorção exibe o comportamento da isoterma II. As regiões notadas nesse tipo de isoterma, a primeira em aproximadamente  $a_w$  de 0,2 a 0,4 e outra entre  $a_w$  de 0,6 a 0,7, são resultado da formação de monocamadas e multicamadas na superfície do produto. Na região de baixa  $a_w$  e na região de maior  $a_w$  acontecem principalmente o aumento da condensação capilar e inchaço característico do produto.

Sistemas compostos principalmente por componentes cristalinos como açúcar e sal são representados pela isoterma III. O ganho de umidade é muito baixo acima do ponto onde os cristais começam a se dissolver na água adsorvida na superfície. Este ponto é chamado de ponto deliquescente. A isoterma III para açúcar cristalino puro apresenta pequeno ganho de umidade até  $a_w$  ultrapassar o valor de 0,8. Após esse ponto  $a_w=0,81$ , a solução na superfície do cristal é saturada de açúcar e abaixo desse  $a_w$ , a água é ligada através de pontes de hidrogênio aos grupos -OH da superfície do cristal. Com esse efeito de superfície, açúcar moído em pequenas partículas, perdendo possivelmente as propriedades de cristal, adsorve maior quantidade de água. Logo, a umidade contida em baixas atividades de água aumenta conforme a superfície aumenta. Por isso, para materiais cristalinos o tamanho do grão é importante para a umidade relativa em função de  $a_w$ . (Cánovas *et al.*, 2007a).

## 2.2 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade representa o quanto “ativo” é o líquido em comparação ao estado de referência. É definido como a razão entre a fugacidade dos componentes na mistura real e a fugacidade das espécies em uma solução ideal de mesma composição. Matematicamente, pode-se escrever como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^{ideal}} = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i^0} \quad (2.1)$$

O coeficiente de atividade é uma grandeza adimensional que representa como o líquido se comporta comparado com uma solução ideal. Em resumo, refere-se ao desvio do sistema do comportamento ideal.

A atividade da espécie  $i$  em um líquido,  $a_i$ , é geralmente usada em conjunção com o coeficiente de atividade e é definida como se segue:

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i^l}{f_i^0} \quad (2.2)$$

A atividade compara a fugacidade das espécies em um líquido ( $\hat{f}_i^l$ ) com a fugacidade das espécies puras no referente estado ( $f_i^0$ ). Em contraponto, o coeficiente de atividade é definido a respeito da fugacidade da mistura como uma solução ideal. A atividade e o coeficiente de atividade são relacionados como segue:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (2.3)$$

Finalmente, a referência do estado para espécies  $i$  na fase líquida (ou sólida) não é nada além de um estado particular, real ou hipotético geralmente nas condições do sistema: pressão  $P$ , composição definida  $x_i$  e temperatura  $T$ . Um gás puro pode ser um gás não ideal e um líquido puro não pode ser um líquido não ideal, porque todas as forças intermoleculares são as mesmas. Em um gás, o aumento da pressão leva a desvios da idealidade, enquanto desvios da idealidade de um líquido são causados pela diferença de composição graças a diferenças entre espécies na mistura, mesmo a baixas temperaturas.

A atividade de água pode ser aproximada pela pressão parcial do vapor às condições normais de temperatura e pressão, o que justifica a definição abaixo.

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} \quad (2.4)$$

Onde  $a_w$  é a atividade da água,  $P_w$  é a pressão de água acima da solução e  $P_{w,0}$  é a pressão de saturação da água pura à temperatura da solução.

Utilizando a definição apresentada na Equação 2.3, a atividade de água pode ser determinada por:

$$a_w = x_w \gamma_w \quad (2.5)$$

Onde  $x_w$  é a composição da água na solução de interesse e  $\gamma_w$  é o coeficiente de atividade da água, determinado com modelos termodinâmicos específicos.

### 2.3 Histerese

A histerese resulta da maior quantidade de água no mesmo valor de  $a_w$  na curva de dessorção comparada com a curva de adsorção para o mesmo alimento, como está representado na Figura 2.2. Quando o material é exposto a condições onde a pressão de vapor do ambiente, isto é, a umidade relativa, é maior que a pressão da água no material, ocorre adsorção. Quando a umidade relativa do ambiente for menor que a pressão de

vapor da água no material, ocorre a dessorção. Na termodinâmica, o fenômeno de histerese não é previsto, uma vez que  $a_w$  é uma função de estado, logo, para a mesma composição (logo, mesma umidade), o resultado de  $a_w$  deve ser o mesmo.

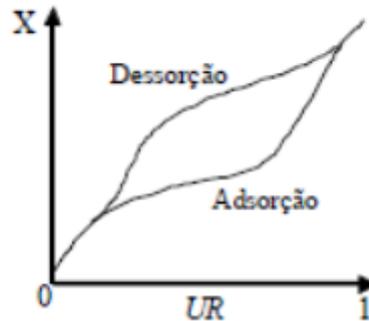


Figura 2.2: Fenômeno de histerese em uma isoterma típica FONTE: (Cassini, 2004)

O fenômeno de histerese está representado na Figura 2.3 que demonstra o efeito de condensação de água nos capilares, denominado de *Ink-bottle Theory* (Labuza, 1975). De acordo com a *Ink-bottle Theory* os capilares mostrados na Figura 2.3 possuem pescoços estreitos e corpos largos. Durante a adsorção, o capilar não será completamente preenchido até que um alto valor de atividade de água seja atingido - o que corresponde ao maior raio ( $r^*$ ). Em contraponto, o processo de esvaziamento é controlado pelo pescoço, menor raio ( $r$ ). Por esse motivo, o processo de adsorção apresenta menores valores de atividade de água.

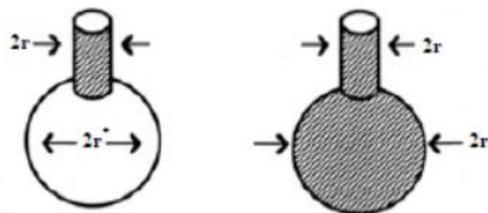


Figura 2.3: Representação esquemática da teoria *Ink Bottle* .FONTE: (Labuza, 1975)

## 2.4 Modelos de determinação de $a_w$

### 2.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida por Irving Langmuir em 1916 para descrever a dependência de uma única camada de moléculas de gás sobre uma superfície, à pressão de gás do meio em uma dada temperatura. É um modelo cinético simples e fornece bons resultados para dependência da pressão na adsorção em superfícies para materiais biológicos. O modelo tem boa aplicabilidade entre valores de  $a_w$  de 0-0,3 (Cánovas *et al.*, 2007b). O modelo assume que a adsorção é limitada a uma cobertura em monocamada onde todos os sítios da superfície do material são iguais e podem acomodar um átomo adsorvido. Além disso, a habilidade da molécula de adsorver moléculas de água em um dado sítio é assumida independente da ocupação dos sítios vizinhos. Na teoria de Langmuir, se um gás entra em contato com um sólido, o equilíbrio será estabelecido entre as moléculas da fase gasosa e as correspondentes espécies adsorvidas (moléculas ou átomos) ligadas na superfície do sólido (Cánovas *et al.*, 2007b).

O processo de adsorção entre moléculas na fase gasosa é representado na Figura 2.4 onde B é o total de sítios disponíveis na superfície e AB denota os sítios ocupados na superfície. Na Figura 2.4 existem bolsas de água, causadas pela condensação em pequenos capilares. O modelo da isoterma de Langmuir ignora esse fenômeno, o que pode causar erro nos resultados calculados.

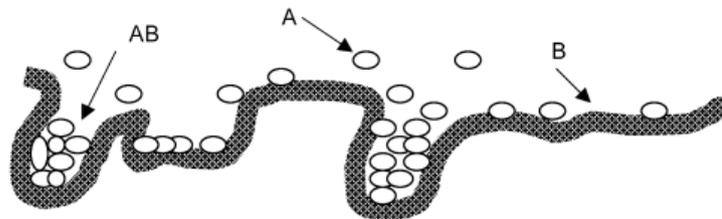


Figura 2.4: Representação da espécie adsorvida (AB), em fase gasosa (A) e dos sítios disponíveis (B). FONTE: (Cánovas *et al.*, 2007b)

A expressão da isoterma de Langmuir pode ser escrita como:

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (2.6)$$

Onde ( $K$ ) é a constante de equilíbrio da reação de adsorção, ( $\theta$ ) representa a fração da superfície que está coberta de espécies adsorvidas e ( $P$ ) a pressão do gás.

O modelo de Langmuir não é aplicado para a maioria dos alimentos, pelo excesso de variabilidade de calores de adsorção em diferentes sítios de adsorção, a condensação de água nos capilares, e a existência de interação entre a molécula de água adsorvida e a superfície.

#### 2.4.2 A isoterma de BET:

Eliminando as restrições do modelo de Langmuir, o modelo de isoterma de BET foi desenvolvido por (Brunauer, Emmett e Teller, 1938) especialmente para gases não polares em superfícies não polares (Cánovas *et al.*, 2007b). Um exemplo de aplicação da isoterma de BET é na adsorção e degasagem de dióxido de carbono em grãos de café fresco e torrado. (Anderson *et al.*, 2003).

A equação clássica de BET é dada por:

$$X = \frac{a_w x_m C}{(1-a_w)(a_w(C-1)+1)} \quad (2.7)$$

Onde  $X$  é a quantidade de água e  $X_m$  é a umidade de monocamada, ambas expressas em base seca (kg água/kg base seca), e  $C$  é uma constante energética, que pode ser estimada para cada temperatura. Uma forma alternativa para o parâmetro  $C$  é usar a relação de Arrhenius, descrevendo-o como função de temperatura:

$$C = C_0 e^{\frac{Q}{RT}} \quad (2.8)$$

Onde  $C_0$  é o fator pré-exponencial,  $Q$  a energia de sorção e  $R$  a constante universal dos gases. Na literatura, a equação de BET é normalmente usada sem a dependência da temperatura. Nesses casos, diferentes valores de  $X_m$  e  $C$  são usados para adequar diferentes isotermas. No entanto, a umidade de monocamada é a quantidade de sítios de

sorção disponíveis na superfície do material. Então, espera-se que o valor de umidade de monocamada seja independente da temperatura, desde que o processo e o range de temperatura não afete as características de estrutura da superfície.

Staudt *et al.*, 2013 propuseram uma nova metodologia pra prever isothermas de sorção em diferentes temperaturas. O clássico modelo de BET é usado acoplado com a equação de Clausius-Clapeyron e a dependência de Arrhenius com a temperatura é assumida para o parâmetro  $C$  de BET. Quando se compara o uso do método proposto com processo usual esta metodologia apresenta duas principais vantagens: um único conjunto de parâmetros pode ser usado para prever várias isothermas em diferentes temperaturas e poucos dados experimentais são requeridos para definir esses parâmetros, usando somente uma única isoterma de sorção e um único valor de variação de entalpia de sorção em uma dada umidade. Essa nova metodologia foi testada com diferentes alimentos e os resultados estão de acordo com os dados experimentais.

O modelo de BET é apropriado para valores de  $a_w$  entre 0,4 – 0,5, porém para alguns alimentos esse modelo pode ser usado para uma faixa maior de aplicabilidade (Mulet *et al.*, 1999; Cassini, Marczak e Noreña, 2006; Thys *et al.*, 2010).

#### 2.4.3 A equação de GAB

O modelo de GAB foi desenvolvido por (Anderson, 1946) como uma extensão do modelo de adsorção em multicamadas de BET. A equação de GAB, tem um pequeno número de parâmetros (três) e foi concebida para representar dados experimentais de  $a_w$  de 0 à 0,95, para a maioria dos alimentos de interesse prático (Cánovas *et al.*, 2007b). A equação de GAB é dada por

$$X = \frac{kX_m C a_w}{(1 - k a_w)(1 + k a_w(C - 1))} \quad (2.9)$$

Onde  $X$  é a quantidade de água e  $X_m$  é a umidade de monocamada, ambas expressas geralmente em base seca (kg água/kg base seca),  $C$  é uma constante energética chamada de constante de Guggenheim (Delgado e Sun, 2002), e  $k$  é o parâmetro que leva em conta a diferença de potencial entre a monocamada e a água livre no alimento. (Timmermann, Chirife e Iglesias, 2001; Yan *et al.*, 2012).

Geralmente, o modelo de GAB é usado sem dependência explícita com a temperatura, fixando-se os valores de  $C$ ,  $X_m$  e  $k$  a partir dos dados experimentais para cada condição de temperatura (Yanniotis e Zamboutis, 1996), (McLaughlin e Magee, 1998), (Cassini, Marczak e Noreña, 2006). Porém, é possível introduzir expressões do tipo Arrhenius nos parâmetros do modelo de GAB, resultando em muitas constantes de temperatura para ser estimada para todo o intervalo da isoterma (Sanni, Atere e Kuye, 1997), (Menkov, 2000), (Goula *et al.*, 2008).

Este modelo é considerado como o que melhor se ajusta às isothermas de sorção de produtos alimentícios e, portanto, é o mais utilizado (Moraes e Pinto, 2012). Em comparação ao modelo citado na sessão acima (BET), o modelo de GAB possui um parâmetro a mais, justificando sua maior flexibilidade (Timmermann, Chirife e Iglesias, 2001).

#### 2.4.4 Modelos Empíricos para representação das isotermas

Apesar da colaboração de modelos computacionais para ajustar curvas de dados experimentais em regressões não lineares, existem modelos empíricos tradicionais como Henderson, Chirife, Smith, Oswin e Kuhn. Esses modelos são linearizados com dois ou três parâmetros fixados, usados como ferramenta complementar aos modelos de BET ou GAB.

O modelo de Smith (Smith, 1947) é um modelo de dois parâmetros usado para descrever a porção final da curva da isoterma de sorção de água para biopolímeros com alto peso molecular. Os resultados experimentais mostrados na equação têm faixa de aplicabilidade para  $a_w$  de 0,5 a 0,95 para a dessorção do trigo (Becker e Sallans, 1956) e aplicáveis para  $a_w > 0,3$  para amendoim (Young, 1976). Sua forma matemática é mostrada a seguir:

$$M_w = A + B \ln(1 - a_w) \quad (2.10)$$

O modelo de Oswin (Oswin, 1946) é um modelo empírico na forma de expansão de séries para curvas de formato sigmoide. O modelo exhibe bons resultados para isotermas de sorção para alimentos amiláceos, carnes e vegetais (Boquet, Chirife e Iglesias, 1978). Esse modelo foi aplicado por (Maroulis, Tsami e Marinou-Kouris, 1988) para descrever dados experimentais de frutas secas, as quais contêm grandes quantidades de monossacarídeos. A equação de Oswin é:

$$M_w = A \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B \quad (2.11)$$

O modelo de Iglesias e Chirife (Iglesias e Chirife, 1978) é composto por dois parâmetros empíricos para descrever o comportamento das frutas e outros produtos com elevado teor de açúcar, conforme a equação a seguir:

$$\ln \left( M_w + \left( M_w^2 + M_{0,5w} \right)^{\frac{1}{2}} \right) = A a_w + B \quad (2.12)$$

Nos modelos acima apresentados,  $M_w$  é a umidade no equilíbrio e  $M_{0,5w}$  é umidade de equilíbrio para  $a_w = 0,5$  e os parâmetros A e B são parâmetros de ajuste.

#### 2.4.5 Métodos preditivos alternativos para determinação de $a_w$

Moreira, Chenlo e Torres, 2009 desenvolveram um algoritmo de predição de isotermas de sorção da água para alguns alimentos. O cálculo proposto é baseado na composição principal dos alimentos (glicose, frutose, sacarose, sal, proteína, fibra e amido) e a influência da temperatura em  $a_w$  foi incluída em testes de 25 a 40°C. Esse modelo foi útil para predizer a presença ou ausência do cruzamento entre as isotermas de um mesmo material, assim como para predizer as isotermas de sorção adequadamente.

Roman, Herman -y-Lara e Salgado-Cervantes, 2004 reportaram um algoritmo para predizer isoterma de sorção do abacaxi utilizando a equação de Ross e considerando os fatores a seguir: i) a atividade da água produzida por apenas um soluto continua constante quando esse soluto atinge a saturação na fase aquosa; ii) a concentração de saturação de um único soluto é igual a sua concentração de saturação numa mistura binária com água. À vista disso, a atividade da água de uma solução ou de um alimento que se comporta como uma solução, em termos de características do soluto (eletrólito e

não eletrólitos), pode ser calculada conhecendo a umidade relativa do alimento e a concentração dos principais solutos.

## 2.5 Modelos termodinâmicos para determinação de $\gamma$

### 2.5.1 Modelos de Preditivos de Energia de Gibbs em excesso ( $g^E$ )

Modelos termodinâmicos preditivos não dependem diretamente de dados experimentais. Esta característica é desejável e importante para aplicações de engenharia, conferindo ao modelo um caráter teórico e genérico possibilitando que o mesmo seja aplicado à ampla gama de sistemas. Neste trabalho, o cálculo de  $a_w$  para alimentos será realizado com o uso de modelos preditivos através da Equação 2.5. Não serão usados modelos parametrizados específicos. Assim, será possível ter uma noção do estágio de desenvolvimento dos modelos disponíveis na literatura e sua possível deficiência para esta aplicação.

Neste trabalho serão descritos apenas os modelos aqui utilizados, com seu equacionamento e princípios teóricos.

### UNIFAC

Baseado na metodologia UNIQUAC, (Fredenslund, Jones e Prausnitz, 1975) desenvolveram um modelo baseado no conceito de contribuição de grupos. Como a interação entre moléculas foi substituída pela interação entre grupos funcionais, o UNIFAC depende apenas indiretamente de dados experimentais.

O modelo UNIFAC (Fredenslund, Jones e Prausnitz, 1975) e UNIFAC modificado (Gmehling, 1982) são os modelos mais utilizados para prever coeficiente de atividade de componentes em mistura. Esses modelos requerem uma grande quantidade de dados experimentais para que suas matrizes de parâmetros sejam determinadas, mas uma vez que os parâmetros estão estimados, o modelo não depende mais de ajustes.

O UNIFAC foi desenvolvido inicialmente para a predição de equilíbrios líquido vapor, assim os parâmetros de interação entre grupos requeridos pelo modelo foram estimados através de regressões utilizando principalmente dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (Gmehling, 1982). Os parâmetros utilizados são tabelados pelo conceito de contribuição de grupo, as interações entre os grupos funcionais independem da molécula que os contém. Assim os valores gerados podem ser utilizados para qualquer mistura binária ou multicomponente que envolva os grupos estimados, mesmo para aquelas substâncias que não foram incluídas na estimativa inicial. O modelo UNIFAC não é capaz de fazer distinção entre isômeros. No modelo UNIFAC cada molécula é descrita como uma coleção independente de grupos funcionais pré-definidos, e uma mistura é formada a partir desses grupos funcionais. O coeficiente de atividade de uma molécula em uma mistura é obtido utilizando os coeficientes de atividade dos grupos constituintes da mistura.

Em modelos de gibbs de excesso ( $g^E$ ), geralmente a fase de interesse é a líquida, sendo efeitos de pressão desconsiderados. No modelo UNIFAC o coeficiente de atividade pode ser calculado como a soma de duas contribuições: a combinatorial, que leva em

conta a diferença de tamanhos e formas de solutos e solventes; e a residual, que computa as energias de interação entre os grupos de moléculas na mistura:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.13)$$

A parte combinatorial utiliza propriedades dos componentes puros, como o volume e área de superfície, para calcular os coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.14)$$

$$l_i = z/2 (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.15)$$

No caso da contribuição residual, necessita da informação da energia de interação entre os grupos funcionais  $i$  e  $j$ ,  $\tau_{ji}$ :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j (\theta_j \tau_{ij} / \sum_k \theta_k \tau_{kj}) \right] \quad (2.16)$$

Onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $\phi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$  é a fração volumétrica,  $\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$  é a fração de área, os parâmetros de componentes puros são  $r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$  e  $q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$  que indicam, respectivamente, medidas do volume molecular de van der Waals e área de superfície das moléculas. O termo  $v_k$  é o número de grupos do tipo  $k$  na molécula  $i$ . Os parâmetros dos grupos  $R_k$  e  $Q_k$  são obtidos de volumes e áreas de superfície (Bondi 1968 apud (Fredenslund, Jones e Prausnitz, 1975):

Os parâmetros binários  $T_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  são parâmetros ajustáveis a partir dos dados de equilíbrio experimentais.

$$\tau_{ji} = \exp - \left[ \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \quad (2.17)$$

### Teoria COSMO e o modelo COSMO-SAC

A teoria COSMO, produzida por Klamt e Schuurmann (1993) apud (Klamt, 1995), proporcionou novas bases para modelos termodinâmicos preditivos. Cálculos COSMO determinam a blindagem que um soluto sofre quando dentro de um condutor. Esse método descreve uma molécula em solução, onde o solvente circundante é considerado um condutor perfeito.

Os modelos baseados na técnica COSMO utilizam os cálculos de estrutura eletrônica da mecânica quântica em substituição aos dados experimentais e apenas um pequeno conjunto de parâmetros universais precisa ser calibrado. Por isso, é possível prever propriedades termo físicas de substâncias puras e misturas sem quaisquer dados experimentais. Os poucos parâmetros de entrada necessários precisam ser estimados apenas uma vez para todas as substâncias. Por isso, os modelos baseados na teoria COSMO são considerados preditivos.

O modelo COSMO-SAC (Lin e Sandler, 2002) é baseado na técnica COSMO, onde o coeficiente de atividade é calculado a partir da energia livre de solvatação das moléculas em uma solução.

A solvatação é qualquer interação de estabilização entre um soluto (ou agrupamento de soluto) e o solvente, ou interação similar do solvente com grupos de um material insolúvel. Tais interações geralmente envolvem forças eletrostáticas e forças de van der Waals, bem como os efeitos químicos mais específicos, como a formação de ligações de hidrogênio.

A energia livre de Gibbs é uma função de estado, ou seja, o resultado independente do caminho percorrido entre o ponto inicial e final, o que permitiu um caminho alternativo para o fenômeno de solvatação:

$$\Delta G_{ij}^{*sol} = \Delta G_{ij}^{*res} + \Delta G_{ij}^{*is} + \Delta G_{ij}^{*cav} \quad (2.18)$$

Onde  $\Delta G_{ij}^{*sol}$ ,  $\Delta G_{ij}^{*res}$ ,  $\Delta G_{ij}^{*is}$  e  $\Delta G_{ij}^{*cav}$  são as energias livre de solvatação, restauração, solvatação ideal e formação de cavidade, respectivamente. Para informações mais detalhadas a cerca deste caminho, consultar a obra de (Klamt, 1995).

A molécula do soluto tem uma carga aparente induzida pelos átomos da superfície. Essa carga é então removida e a molécula é introduzida no solvente. Nesse processo tem-se a energia livre de formação de cavidade ( $\Delta G_{ij}^{*cav}$ ).

Na teoria de COSMO-SAC considera-se inicialmente que a molécula de soluto está numa solução ideal de condutor perfeito (conceito diferente de solução ideal da termodinâmica clássica). Após a molécula estar dissolvida no condutor perfeito, sua carga é reestabelecida, apresentando então a energia de solvatação ideal ( $\Delta G_{ij}^{*is}$ ). Por fim, a molécula carregada e solvatada na situação ideal é movida para a solução real, representada pela energia livre de restauração ( $\Delta G_{ij}^{*res}$ ).

Simplificadamente, no modelo COSMO-SAC considera-se a molécula composta pelos núcleos dos átomos, elétrons e uma superfície externa. A superfície separa a molécula do solvente e é onde a carga aparente é induzida pelos núcleos e elétrons. Na construção da superfície, cada átomo é considerado como um núcleo centrado numa esfera de raio definido.

Os cálculos de mecânica quântica no modelo são importantes para encontrar a conformação mais estável da molécula. Calculam-se ângulos e distâncias entre os núcleos dos átomos da molécula para a situação de menor energia, baseando-se nos átomos que compõe a molécula e nas ligações entre estes. Assim é possível utilizar essas informações posteriormente nos cálculos do modelo COSMO-SAC em substituição aos dados experimentais.

Para uma descrição detalhada do equacionamento do modelo COSMO-SAC, consultar (Lin e Sandler, 2002).

### 2.5.2 Aplicação de modelos termodinâmicos para cálculo de $a_w$

(Ninni, Camargo e Meirelles, 1999) calcularam a atividade de água de soluções binárias e terciárias de polietileno glicol (PEG) à 298K. A concentração variou entre 5-90% ou a solubilidade limite para cada polímero de pesos 200, 400, 600, 1000, 1450, 6000, 8000, 10000 e 20000. O método UNIFAC foi usado para correlacionar e prever dados experimentais de soluções de PEG. Usando dados experimentais de soluções, os

parâmetros de interação para outro grupo específico (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) foram estimados incluindo uma dependência linear destes com a temperatura. Essa correlação resultou em 0,527% de desvio entre os valores experimentais e calculados. A predição da atividade da água para sistemas ternários resultou em desvios menores.

(Vagenas e Marinos-Kouris, 1992) utilizaram o modelo de Wilson (equação para  $g^E$  dependente de 2 parâmetros binários de interação energética) para prever o equilíbrio de sorção de alimentos que contém açúcar como principal componente. O conceito de equilíbrio de fases foi aplicado para a representação da atividade da água de frutas secas que contém bastante açúcar (passas, groselhas, figos, ameixas e damascos) em relação à umidade relativa. Os resultados mostrados com a equação de Wilson, modificado para incluir os efeitos de moléculas de açúcar, apresentaram bastante adequação aos dados. Os valores dos parâmetros estimados representam a natureza da interação entre água e açúcares.

(Gabas e Laguerie, 1993) aplicaram o modelo UNIFAC em sistemas contendo açúcar. Três novos grupos funcionais (chamados de  $X$ ,  $F$  e  $G$ ) representando respectivamente a estrutura cíclica da D-xilose, D-frutose e D-glicose foram introduzidos e novos parâmetros de interação foram estimados. Esses grupos permitem adicionar também a manose composta por  $X$ ,  $OH$  e  $CH_2$  e a sacarose composta por  $G$ ,  $F$  e  $-O-$ . O modelo foi testado para três sistemas ternários (água-sacarose-D glicose, água-sacarose-D frutose, água-D xilose-D-manose) Os resultados foram compatíveis com os dados experimentais, exceto nos pontos de saturação dos solutos.

### 3 Materiais e Métodos

O desenvolvimento do estudo da predição da atividade da água em alimentos envolve basicamente três etapas: conhecimento da composição do alimento, estudo das bases teóricas dos modelos a serem utilizados e a validação do resultado do modelo com dados experimentais.

#### 3.1 Cálculo da atividade da água em alimentos

No presente trabalho dois modelos termodinâmicos serão testados: o modelo UNIFAC modificado (Larsen, Rasmussen e Fredenslund, 1987) e o modelo COSMO-SAC (Lin e Sandler, 2002). O primeiro é um modelo baseado na teoria de contribuição de grupos, que assume que os grupos funcionais na solução interagem com outro grupo específico de maneira independente dos tipos de grupos presentes na solução ou da molécula que os contém e, o segundo, baseado na técnica COSMO que utiliza cálculos de estrutura eletrônica da mecânica quântica em substituição aos dados experimentais.

O cálculo das propriedades termodinâmicas de interesse (coeficientes de atividade da água nos sistemas -  $\gamma_w$ ) foi realizado utilizando o Scilab. Este é um *software* científico para computação numérica, que pode ser conectado através de uma interface em Java com o simulador de processos iiSE, o qual possui implementados os modelos COSMO-SAC e UNIFAC modificado. Para os cálculos de  $\gamma_i$  é necessário apenas definir a mistura de interesse, suas frações molares, temperatura e pressão. Com estes dados, através de uma função específica, o iiSE fornece valores numéricos de  $\gamma_i$  para todos os componentes da mistura.

#### 3.2 Determinação da composição dos alimentos estudados

A composição química dos alimentos foi analisada a fim de conhecer os principais elementos presentes nos materiais e quais moléculas descrevem a parte solúvel do alimento que vão contribuir para a atividade da água a ser investigada.

A partir do banco de dados do Instituto Nacional de Alimentos da Dinamarca, DTU *Foods*, foram obtidas as composições químicas detalhadas dos alimentos que serão analisados neste trabalho. A Tabela 3.1, apresenta esses dados.

Tabela 3.1: Composição química detalhada dos alimentos estudados.

<b>Componentes</b>	<b>Uva</b>	<b>Damasco</b>	<b>Maçã</b>	<b>Batata</b>
<b>Aminoácidos (mg/100g)</b>				
Isoleucina	4	23	9	71
Leucina	10	44	14	110
Lisina	11	55	13	110
Metionina	17	3	3	26
Cistina	8	2	1	16
Fenilalanina	10	29	7	77
Tirosina	9	17	4	37
Treonina	14	27	8	65
Triptofano	2	9	3	29
Valina	14	27	10	110
Arginina	37	26	6	80
Histidina	18	15	4	34
Alanina	21	38	11	68
Ácido Aspártico	61	180	78	410
Ácido Glutâmico	100	90	22	260
Glicina	15	23	8	55
Prolina	17	58	83	68
Serina	24	47	11	68
<b>Fibra (g/100g)</b>				
Celulose	1,4	1,6	2,2	1,4
<b>Carboidratos (g/100g)</b>				
Frutose	7,1		5,86	0,07
Glucose	7,4		1,68	0,18
Lactose			0	0
Maltose			0	0
Sucrose	0,5		0,57	0,78
Amido			0	16,7
<b>Sais</b>				
Sódio, Na (mg/100g)	3	1	3	7
Potássio, K(mg/100g)	152	259	120	414
Cálcio, Ca(mg/100g)	13,5	14,2	3,85	6,76
Magnésio, Mg(mg/100g)	7	10	4,4	20,4
Fósforo, P(mg/100g)	21,8	21,9	17,4	55,3
Ferro, Fe(mg/100g)	0,2	0,39	0,124	1,04
Cobre, Cu(mg/100g)	0,15	0,078	0,028	0,052
Zinco, Zn(mg/100g)	0,059	0,2	0,032	0,3
Iodo, I (µg/100g)	0,4		0,2	1,2
Manganês, Mn (mg/100g)	0,085	0,077	0,047	0,23
Cromo, Cr (µg/100g)	0,17		0,7	0,6
Selênio, Se(µg/100g)	0,326		0,3	0,268
Níquel, Ni(µg/100g)	0,895		0,837	5,76

Como pode ser observado na Tabela 3.1, um alimento é um sistema com grande quantidade de compostos químicos. Para fins de simplificação dos cálculos e representação dos materiais, somente os componentes mais recorrentes foram considerados. A quantidade por grama de alimento foi mantida, e a base seca foi calculada proporcionalmente a esses elementos. Assim, uma composição simplificada dos alimentos pode ser obtida, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição química simplificada dos alimentos estudados

	Uva	Damasco	Maçã	Batata
<b>Aminoácidos (mg/100g)</b>				
Leucina	10	140	14	110
Lisina	11	120	13	110
Valina	14	120	10	110
Ácido Aspártico	61	580	78	410
Ácido Glutâmico	100	120	22	260
Prolina	17	770	83	68
<b>Carboidratos (g/100g)</b>				
Frutose	7,1	4,5	5,86	0,07
Glicose	7,4	8,1	1,68	0,18
Sacarose	0,5	29,3	0,57	0,78
Amido				16,7

A partir dos dados de composição simplificada dos alimentos, é possível afirmar que esses são constituídos principalmente por água, açúcares e proteínas. Vale ressaltar que apenas os componentes solúveis em água foram considerados, visto que os modelos termodinâmicos são utilizados para cálculo de soluções.

A parte insolúvel dos materiais, como sais e fibras, são responsáveis por fenômenos físicos de adsorção de água. Esses componentes não são contemplados pelos modelos do tipo UNIFAC e COSMO-SAC. Assim, espera-se que melhores resultados sejam obtidos para alimentos com grande quantidade de água, onde a maior parte dela esteja em solução com os açúcares e proteínas e pequena quantidade ligada fisicamente aos componentes insolúveis.

### 3.3 Verificação dos modelos para mistura de composição conhecida.

Antes de testar os modelos COSMO-SAC e UNIFAC para as misturas que caracterizam os alimentos, os modelos foram verificados, quanto a valores de  $\gamma_i$ , para misturas com composições conhecidas e bem definidas. Esta verificação é importante para avaliar se possíveis discrepâncias entre predição e dado experimental se devem a problemas de modelagem ou incerteza nas composições da mistura (alimento).

#### 3.3.1 Misturas água e açúcares

Para descrever as substâncias de interesse através do modelo UNIFAC, a estrutura da molécula é “quebrada” em todos os grupos básicos e cada interação e parâmetros de geometria individual são avaliados. A partir disso, o método é aplicado como se a solução fosse feita de grupos funcionais no lugar de moléculas. Apesar de o modelo contar com uma grande base de dados, alguns componentes encontrados em alimentos são tão

complexos que às vezes novos grupos devem ser identificados e caracterizados para melhorar os resultados obtidos. Isso acontece com os açúcares, ambos os monossacarídeos como a glicose e a frutose, e dissacarídeos como a sacarose, que apresentam uma estrutura cíclica feita de anéis piranose e furanose como mostra a Figura 3.1.

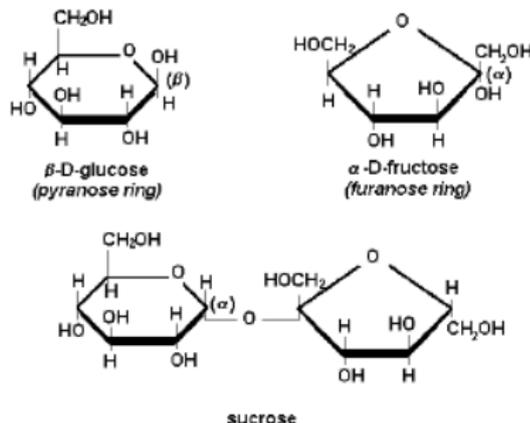


Figura 3.1: Estruturas cíclicas para açúcares em soluções aquosas. FONTE: (Gabas e Laguerie, 1993)

Gabas e Laguerie, 1993 estudaram o equilíbrio sólido-líquido, baseado no método UNIFAC, de sistemas de açúcares. Os autores criaram três novos grupos funcionais X, F, G, representando respectivamente a estrutura cíclica da D-xilose, D-frutose e D-glicose. A partir disso, novos parâmetros de interação envolvendo esses grupos foram estimados. Esses grupos permitem também descrever a sacarose, composta por grupos G, F e -O-. Os parâmetros estimados no trabalho de Gabas e Laguerie são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Grupos característicos e parâmetros de interação (Gabas e Laguerie, 1993)

$v_{kX}$	$v_{kG}$	$v_{kF}$	groups $k$	$R_k$	$Q_k$	groups $i$	groups $j$	interaction parameters	
								$a_{ij}$	$a_{ji}$
1	0	0	CH <sub>2</sub> O	0.9183	1.100	G	F	-369.31	64.852
0	1	1	CHO	0.6908	0.788	G	-O-	137.83	209.09
4	4	2	CH	0.4469	0.228	F	-O-	132.96	232.21
0	1	2	CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540	-O-	H <sub>2</sub> O	242.18	94.948
4	4	4	OH	1.0000	1.200	-O-	OH	119.37	61.233
0	0	0	-O-	0.2439	0.240	F	OH	124.12	124.27
0	0	1	C	0.2195	0.000	F	H <sub>2</sub> O	319.32	-469.57
						G	OH	219.36	-60.022
			H <sub>2</sub> O	0.9200	1.400	G	H <sub>2</sub> O	-28.963	112.0
			X	6.7059	6.812	H <sub>2</sub> O	OH	-229.1	353.5
			G	7.1528	7.040	CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1318.0	300.0
			F	7.1529	7.124	CH <sub>2</sub>	OH	986.5	156.4
			sucrose	14.5496	14.404	X	H <sub>2</sub> O	239.56	-217.02
			fructose	8.1529	8.324	X	CH <sub>2</sub>	175.3	224.36
			glucose	8.1528	8.24	X	OH	-1.37	237.72
			xylose	6.7059	6.812				
			mannose	8.1528	8.24				

Os parâmetros de interação da Tabela 3.3 foram calculados usando o método de Nelder-Mead para minimizar a equação a seguir:

$$F = \sum_i \sum_j (\ln \gamma_{i(\text{experimental})} - \ln \gamma_{i(\text{UNIFAC})})^2 \quad (3.1)$$

Onde  $i$  e  $j$  se referem respectivamente ao número de componentes do sistema e ao número de valores experimentais de solubilidade e coeficiente de atividade do componente ( $\gamma_i$ ).

Neste trabalho, os parâmetros mostrados na Tabela 3.3 foram utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade dos açúcares em solução com o modelo UNIFAC.

### Simulação em Scilab para água e açúcar

Foram coletados dados na literatura para sistemas de água e açúcar. Os açúcares a serem analisados são os mais recorrentes nos alimentos: D-frutose (Gharsallaoui *et al.*, 2008), D-glucose e sacarose. Os dados de misturas binárias água e açúcar foram retirados de (Cánovas *et al.*, 2007b) e para a mistura ternária contendo sacarose-glicose-água os dados foram obtidos em (Catté *et al.*, 1994).

O algoritmo construído recebe dados de composição da mistura de água e açúcar e, a partir da interface com o iiSE, os dados dos componentes do sistema são acessados para calcular o coeficiente de atividade da água. Por fim, basta multiplicar o coeficiente de atividade da água pela sua fração molar, conforme a Equação 2.5, para obter a atividade da água do sistema.

#### 3.3.2 Misturas de água e proteínas

Os testes preliminares dos modelos termodinâmicos com soluções de água e proteína basearam-se na solubilidade dos aminoácidos em água, pela dificuldade de encontrar dados diretos de coeficiente de atividade para sistemas de água e aminoácidos.

A fim de simplificar as simulações do alimento, considerou-se que a proteína presente pode ser representada por moléculas de aminoácidos, assim como moléculas grandes de carboidratos são representadas por moléculas de açúcares.

### Simulação em Scilab para solubilidade de aminoácidos em água

O algoritmo usado para simular o comportamento dos aminoácidos em água utilizou-se de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido em dada temperatura e pressão. As estruturas de cargas aparentes das moléculas de ácido glutâmico, ácido aspártico (Jin e Chao, 1992), valina e leucina, (Matsuo, Suzuki e Sawamura, 2002) foram adicionadas ao banco de dados do iiSe para a utilização do modelo termodinâmico COSMO-SAC e a decomposição em grupos funcionais e os parâmetros de interação destas moléculas, para a utilização no modelo UNIFAC.

O cálculo da solubilidade baseia-se na equação de equilíbrio sólido-líquido (Koretsky, 2007):

$$\ln(\gamma_i) + \ln(x_i) = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.2)$$

Onde a solubilidade do sólido na fase líquida é corresponde a sua fração molar na fase líquida ( $x_i$ ),  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão do componente e  $T_f$  é a temperatura de fusão do sólido.

A entalpia e temperatura de fusão dos aminoácidos analisados foram calculadas segundo o método baseado na contribuição de grupos para estimação de propriedades para componentes puros (Marrero e Gani, 2001).

### 3.3.3 Misturas Multicomponentes em Alimentos

Baseado na Tabela 3.1 de composições dos alimentos analisados foi possível evidenciar algumas moléculas que são essenciais para descrever um sistema multicomponente. A partir dessa análise, foram feitos os testes preliminares dos modelos para investigar a adequação destes aos dados experimentais e assim descrever alguns alimentos.

Para desenvolver matematicamente o modelo proposto, é necessário obter uma relação entre atividade de água e umidade, considerando a composição química do alimento. Algumas considerações básicas foram feitas: o cálculo da atividade da água e da umidade relativa envolve apenas componentes solúveis em água (glicose, frutose, sacarose, aminoácidos). Componentes não solúveis (fibras) foram desconsiderados (Moreira, Chenlo e Torres, 2009). Eletrólitos, sais, não foram considerados nos cálculos, pois seriam necessários modelos específicos para tratar estes componentes.

A partir de dados de composição obtidos na base de dados do instituto DTU *Foods*, calculou-se a composição de cada molécula no alimento. Os elementos com maior fração mássica da base seca do material foram considerados no cálculo. As moléculas que envolvem grandes cadeias de grupos funcionais, como proteínas e carboidratos (amido), foram descritas como moléculas menores, aminoácidos e monossacarídeos, respectivamente.

A atividade da água nos alimentos depende de cada componente do alimento assumindo que possuem interações entre seus grupos funcionais, no uso do UNIFAC e superfície eletrônica molecular, no caso do COSMO-SAC e o solvente, assim como, considerando a concentração de cada componente no material.

O cálculo da atividade da água construído em Scilab recebe os dados da composição de base seca de cada alimento estudado, estes dados constituem cálculo da base seca do material. Além disso, são necessários os dados de umidade, quantidade de água por quantidade de base seca. Assim, para uma dada temperatura e pressão do sistema a interface iiSE calcula os coeficientes de atividade de água e com isso pode-se obter a atividade de água do alimento e comparar com os dados experimentais.

### 3.3.4 Dados Experimentais de isotermas de sorção e dados para teste dos modelos

Os modelos UNIFAC e COSMO-SAC foram testados para dados experimentais de alguns alimentos como: uvas, damascos, maçãs e batatas (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004). Enquanto a composição química para os alimentos estudados foram obtidas de um banco do Instituto Nacional de Alimentos da Dinamarca DTU *Foods*.

## 4 Resultados e discussões

Primeiramente serão apresentados os resultados das análises preliminares, soluções envolvendo açúcares e aminoácidos, e após, serão apresentados os resultados obtidos para os alimentos.

### 4.1 Resultado dos testes preditivos para sistemas de água e açúcar

Os resultados para o equilíbrio de sistemas envolvendo água e açúcares são apresentados a seguir. O resultado das isotermas de sorção dos sistemas de misturas binárias de água e D-glicose estão apresentados na Figura 4.1 e água e D-frutose são apresentados na Figura 4.2. Por fim, resultados para água e sacarose são apresentados na Figura 4.3. Para o sistema ternário D-glicose, sacarose e água, os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Os resultados obtidos pelos modelos UNIFAC e COSMO-SAC são apresentados por linhas enquanto os pontos experimentais são representados por pontos. De acordo com a definição de  $a_w$ , sabe-se que valores da atividade da água maiores que um não são coerentes, porém os gráficos foram apresentados com o eixo das ordenadas, que representa  $a_w$ , maior do que uma unidade para ser possível perceber a tendência e desvios dos modelos analisados:

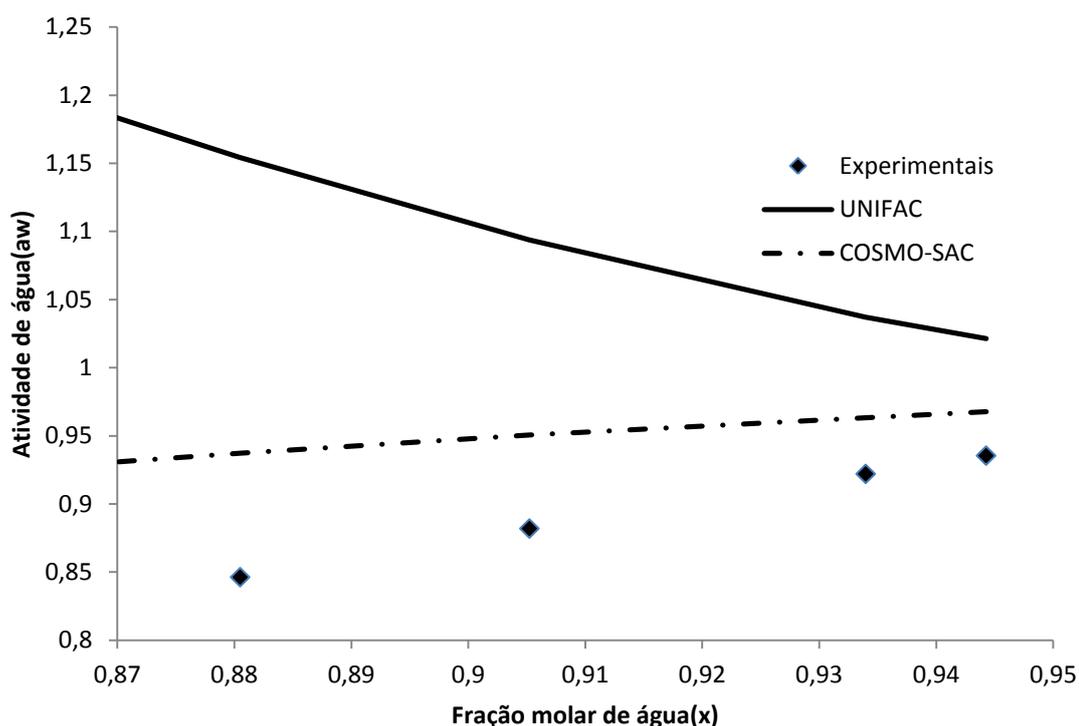


Figura 4.1: Resultados dos modelos UNIFAC e COSMO-SAC para mistura binária de água e D-glicose na temperatura de 298,15K.

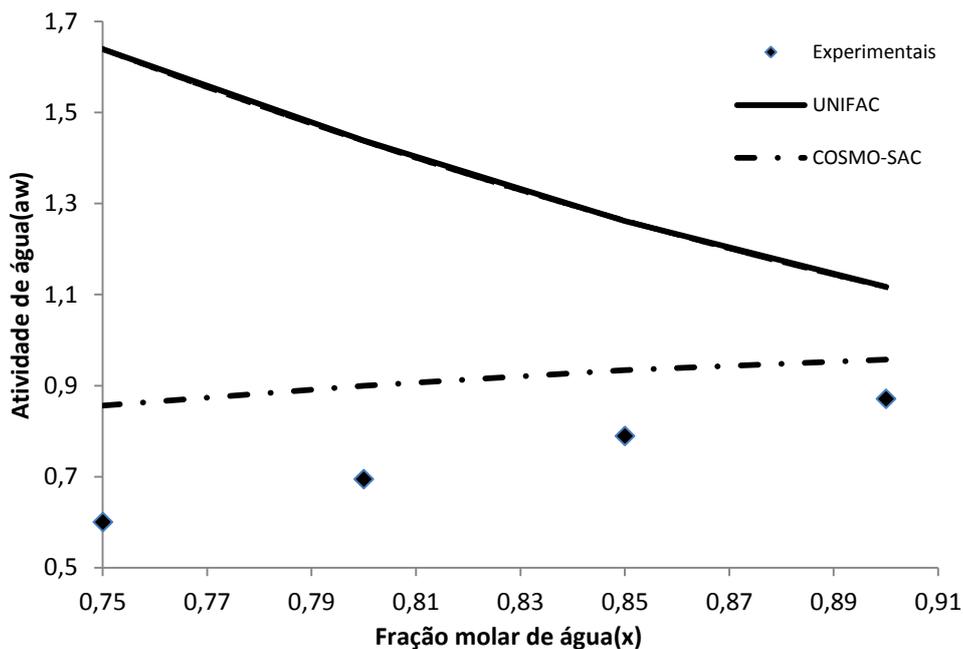


Figura 4.2: Resultados dos modelos UNIFAC e COSMO-SAC para a mistura binária de água e D-frutose na temperatura de 298,15 K.

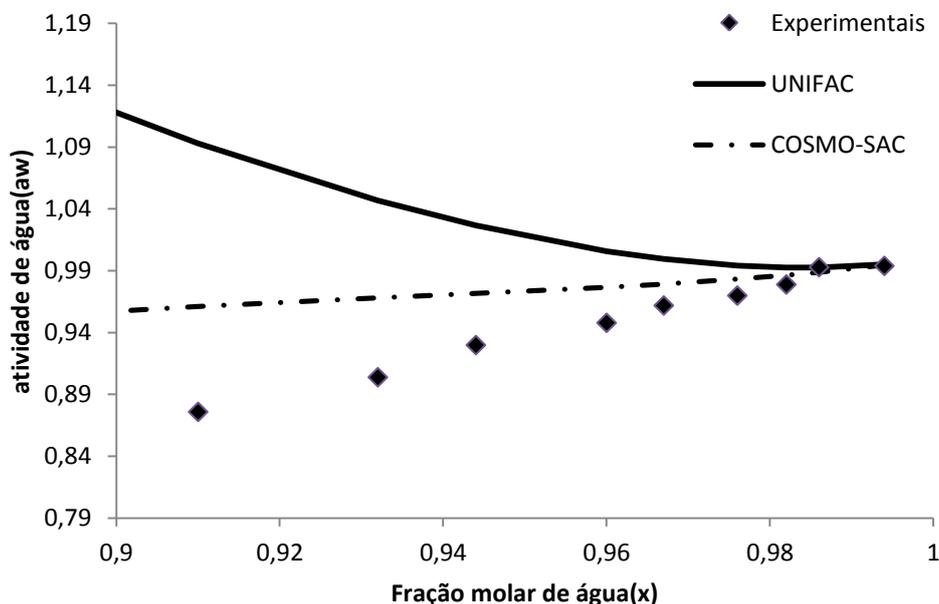


Figura 4.3: Resultados dos modelos UNIFAC e COSMO-SAC para mistura binária de água e sacarose na temperatura de 298,15 K.

De acordo com os resultados apresentados acima, a predição da atividade de água pelo modelo COSMO-SAC apresentou tendência similar aos dados experimentais enquanto que o modelo UNIFAC apresenta desvios altos para fração molar de água menor, conforme a quantidade de água na molécula aumenta, os desvios diminuem. Os valores de  $a_w$  calculados com o UNIFAC são maiores que 1 pois o modelo prevê grandes idealidades na solução com valores de  $\gamma_i$  muito superiores a unidade.

A predição para o sistema água e glicose foi adequada com o uso de modelo COSMO-SAC, onde os erros variaram de 7% para o ponto experimental de 86% molar de água e 3% para o ponto experimental que contém 94% molar de água. Para o modelo UNIFAC as predições apresentaram 48% no erro comparado ao valor experimental no ponto de 86% molar de água na solução, os erros aumentam conforme a quantidade de água do sistema diminui, no ponto de 94% molar de água o desvio encontrado é de 9%.

A predição para o sistema água e frutose utilizando o modelo COSMO-SAC foi adequado. Para fração molar de 75% de água na solução o erro calculado foi 14% enquanto que para 90% molar de água o erro foi apenas 4%. Os erros calculados com o modelo UNIFAC foi 173% para a menor quantidade molar de água (75%) e 28% para a maior quantidade de água no sistema (90%).

Para a mistura sacarose e água o modelo COSMO-SAC também representou mais adequadamente os dados experimentais do que o UNIFAC. Para o ponto experimental de maior quantidade molar de água (99%), o erro foi de 0,06% enquanto que para o ponto de 89% molar de água, o erro foi de 17% para o modelo COSMO-SAC. No caso do modelo UNIFAC, o erro para o ponto de 99% molar de água foi 0,13% e para a quantidade de 89% molar de água, o erro foi de 40% em relação aos dados experimentais.

Tabela 4.1: Resultados dos modelos UNIFAC e COSMO-SAC para a mistura ternária de sacarose, glicose e água a 298,15K.

Fração Molar (x)			Atividade de água ( $a_w$ )			Erro	
Sacarose	Glicose	Água	Experimental	UNIFAC	COSMO-SAC	UNIFAC	COSMO-SAC
0,0476	0,0094	0,9430	0,9260	1,1251	1,0249	21,5%	10,7%
0,0398	0,0186	0,9415	0,9260	1,1100	1,0141	19,9%	9,5%
0,0205	0,0414	0,9381	0,9260	1,0732	0,9885	15,9%	6,8%
0,0294	0,0317	0,9389	0,9251	1,0913	0,9998	18,0%	8,1%
0,0140	0,0497	0,9363	0,9251	1,0622	0,9800	14,8%	5,9%
0,0061	0,0588	0,9350	0,9251	1,0479	0,9705	13,3%	4,9%

A Tabela 4.1 compara a atividade da água experimental com os resultados dos modelos UNIFAC e COSMO-SAC. Os resultados obtidos com ambos os modelos foram satisfatórios, o COSMO-SAC novamente apresentou erros menores que o modelo UNIFAC. É importante ressaltar que os maiores erros obtidos apresentam-se quando a fração molar da sacarose é maior ou igual à fração molar da glicose, o que corrobora os testes realizados para misturas binárias, onde os modelos em questão descreveram o sistema água-glicose com desvios menores em relação aos dados experimentais.

#### 4.2 Resultado dos testes preditivos para sistemas de água e aminoácidos

De acordo com as considerações dos dados de composição química e as etapas do algoritmo proposto para sistemas que contém água e aminoácidos, a Tabela 4.2 apresenta o resultado do cálculo da solubilidade molar pra misturas binárias de água, ácido glutâmico e aspártico, valina e leucina.

Tabela 4.2: Resultado do cálculo com UNIFAC e COSMO-SAC da solubilidade molar de misturas binárias contendo água e aminoácido.

Aminoácido	$T_{melting}$ (K)	$\Delta H_{fusão}$ (kJ/mol)	Temperatura (K)	Solubilidade molar $x_i$			Erro	
				Experimental	UNIFAC	COSMO	UNIFAC	COSMO
Ácido Glutâmico	597	48	298	0,0011	0,00003	0,00003	97%	98%
			313	0,0018	0,00005	0,00007	97%	96%
			333	0,0039	0,00012	0,00023	97%	94%
Ácido Aspártico	554	46	298	0,0006	0,00018	0,00012	70%	81%
			313	0,0010	0,00034	0,00029	68%	71%
			333	0,0020	0,00073	0,00089	63%	56%
Valina	562	25	298	0,0089	0,00160	0,00496	82%	44%
Leucina	583	30	298	0,0033	0,00016	0,00165	95%	50%

Os modelos analisados apresentaram desvios significativos em relação aos dados de solubilidade experimentais. Para o ácido glutâmico percebem-se diferenças de aproximadamente duas ordens de grandeza na predição, com os dois modelos apresentando erros similares e uma pequena vantagem para o UNIFAC. Para valina e leucina, os modelos conseguiram prever solubilidades mais compatíveis com os dados experimentais, apesar de altos valores de erro %, mantendo  $x_i$  na mesma ordem de grandeza. Nestes casos, o COSMO-SAC apresentou vantagem. Para o ácido aspártico o valor da temperatura de 298 K foi a única medida em que os modelos estimaram valores na mesma ordem de grandeza do experimental, enquanto nos outros dois pontos a diferença foi de uma ordem de grandeza. Os erros para a estimativa da solubilidade foram menor para o ácido aspártico, porém mesmo assim os erros foram maiores do que 56%.

### 4.3 Resultados dos testes de predição de atividade da água para alimentos

Os resultados dos modelos de predição de atividade da água à pressão ambiente e temperatura de 30°C para os alimentos uva, damasco, maçã e batata são apresentados na Tabela 4.3.

Os alimentos analisados diferenciam-se por sua composição: a uva apresenta maior quantidade de açúcares, os damascos e maçãs apresentam grande quantidade de açúcar e proteínas, e a batata apresenta grande quantidade de amido. Considerou-se nesse estudo que proteínas seriam representadas por aminoácidos e o amido por moléculas de glicose.

A representação de uma macromolécula por moléculas menores foi adequada. No caso da batata, o amido representado por moléculas de glicose resultou em erros menores de 8% para  $a_w > 0,56$  utilizando o modelo COSMO-SAC.

Em todas as análises o modelo COSMO-SAC apresentou desvios menores em relação aos dados experimentais e em comparação ao modelo UNIFAC. Apesar dos parâmetros de interação entre as principais moléculas da composição do alimento terem sido inseridos no modelo UNIFAC, a matriz de parâmetros é baseada principalmente em dados experimentais, e esses dados não estão adequados para simular moléculas presentes nos alimentos. Em contraponto, o COSMO-SAC é baseado em cálculos baseados na teoria COSMO e depende minimamente de dados experimentais. Este pode ser o motivo pelos quais os resultados foram mais adequados para descrever os alimentos.

Os erros calculados diminuem conforme a quantidade de água nos alimentos aumenta. Esse fenômeno pode ser explicado pela forma de como a água é encontrada no interior dos alimentos. Em baixas atividades de água, essa é encontrada normalmente ligada fisicamente a macromoléculas (adsorvida), não está livre. A mobilidade da molécula de água também não é total quando estão organizadas em multicamadas, como propõe os modelos baseados na isoterma de Langmuir. Os modelos termodinâmicos preveem que os alimentos são uma solução, e não leva em conta fenômenos físico de interação. Finalmente, os erros são menores para altas atividades de água, pois esta se encontra em estado *bulk* no alimento, ou seja, livre, de forma a atuar como solvente.

Tabela 4.3: : Resultado da predição da atividade de água para alimentos a pressão ambiente e T=30°C.

	X (kg/100 kg de base seca)	Atividade de água ( $a_w$ )			Erro	
		Experimental	UNIFAC	COSMO-SAC	UNIFAC	COSMO-SAC
Uva	9,3	0,113	2,727	0,532	2314%	371%
	12,5	0,216	2,429	0,622	1025%	188%
	16,3	0,324	2,151	0,700	564%	116%
	20,69	0,432	1,916	0,764	343%	77%
	24,5	0,514	1,764	0,803	243%	56%
	27,57	0,56	1,667	0,828	198%	48%
	36,25	0,691	1,473	0,876	113%	27%
	43,2	0,751	1,372	0,900	83%	20%
	61,38	0,836	1,218	0,933	46%	12%
	112,57	0,9	1,069	0,961	19%	7%
Damasco	5,6	0,113	2,895	0,498	2462%	340%
	6,49	0,216	2,860	0,547	1224%	153%
	9,92	0,324	2,608	0,691	705%	113%
	13,4	0,432	2,340	0,787	442%	82%
	16,61	0,514	2,134	0,848	315%	65%
	18,87	0,560	2,013	0,879	260%	57%
	25,53	0,691	1,747	0,939	153%	36%
	34,32	0,751	1,529	0,977	104%	30%
	52,63	0,836	1,296	1,001	55%	20%
	83,05	0,900	1,143	1,003	27%	11%
Maçã	12,92	0,113	2,389	0,646	2014%	472%
	14,70	0,216	2,256	0,684	945%	217%
	17,00	0,324	2,109	0,725	551%	124%
	23,09	0,432	1,820	0,803	321%	86%
	28,50	0,514	1,646	0,846	220%	65%
	32,57	0,560	1,549	0,870	177%	55%
	42,90	0,691	1,381	0,908	100%	31%
	55,70	0,751	1,259	0,933	68%	24%
	69,13	0,836	1,182	0,947	41%	13%
	92,58	0,900	1,107	0,959	23%	7%
Batata	4,59	0,113	2,564	0,319	2169%	182%
	5,70	0,216	2,583	0,374	1096%	73%
	6,90	0,324	2,549	0,427	687%	32%
	9,36	0,432	2,411	0,517	458%	20%
	11,18	0,514	2,294	0,571	346%	11%
	12,49	0,560	2,211	0,604	295%	8%
	17,17	0,691	1,957	0,697	183%	1%
	21,31	0,751	1,786	0,754	138%	0%
	28,08	0,836	1,586	0,817	90%	2%
	35,92	0,900	1,434	0,861	59%	4%

Os resultados para a análise à temperatura de 45 °C são apresentados abaixo, os dados experimentais obtidos na literatura estão expostos em pontos no gráfico, enquanto que os resultados obtidos a partir dos modelos preditivos UNIFAC e COSMO-SAC, apresentam-se em linha contínua e tracejada, respectivamente.

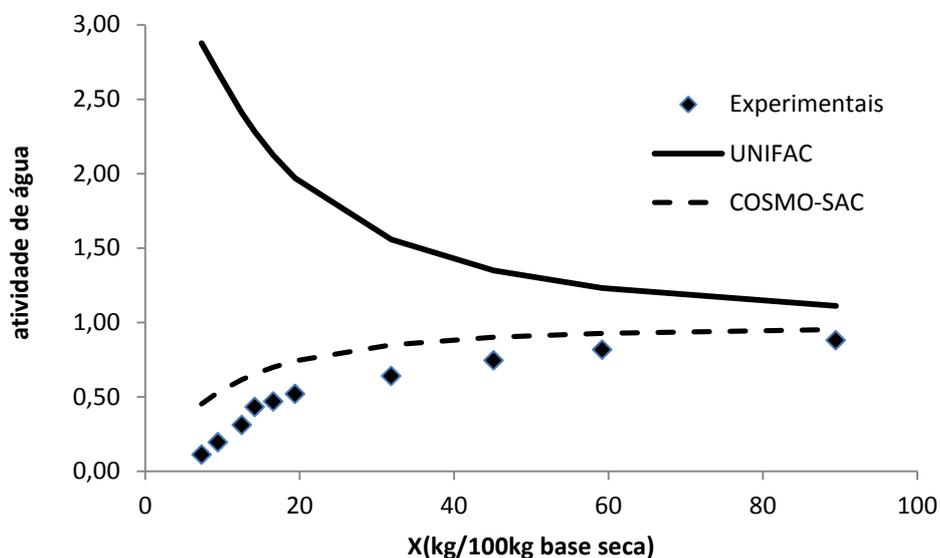


Figura 4.4: Resultados da predição de dados de atividade de água para uva em comparação com os dados experimentais em  $T = 45$  °C. Dados experimentais de (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004).

Na Figura 4.4 apresentam-se os dados de atividade de água da uva à temperatura de 45 °C. Em relação aos dados anteriores de 30 °C, os resultados apresentaram desvios da mesma ordem de grandeza. A Figura 4.4 ressalta a tendência dos modelos ao descrever o material estudado, o modelo UNIFAC apresenta desvios grandes para umidades menores. A partir de 89,45 kg de água/ kg de base seca o modelo apresenta desvios menores na ordem de 26 %. O modelo COSMO-SAC apresentou tendência similar aos dados experimentais e a partir de 89,45 kg de água/ kg de base seca o modelo apresenta desvios menores, na ordem de 8 %.

Os resultados bem ajustados ao alimento a partir do modelo COSMO-SAC devem-se ao fato que 98,1 % em fração molar da uva são compostas de açúcares, e os testes preliminares mostraram que o modelo COSMO-SAC fornece resultados coerentes para estes sistemas.

A isoterma obtida pelo modelo COSMO-SAC apresenta o mesmo formato da isoterma tipo III relativa à Figura 2.1. Essa isoterma é típica de produtos que contém alta quantidade de açúcar na sua composição.

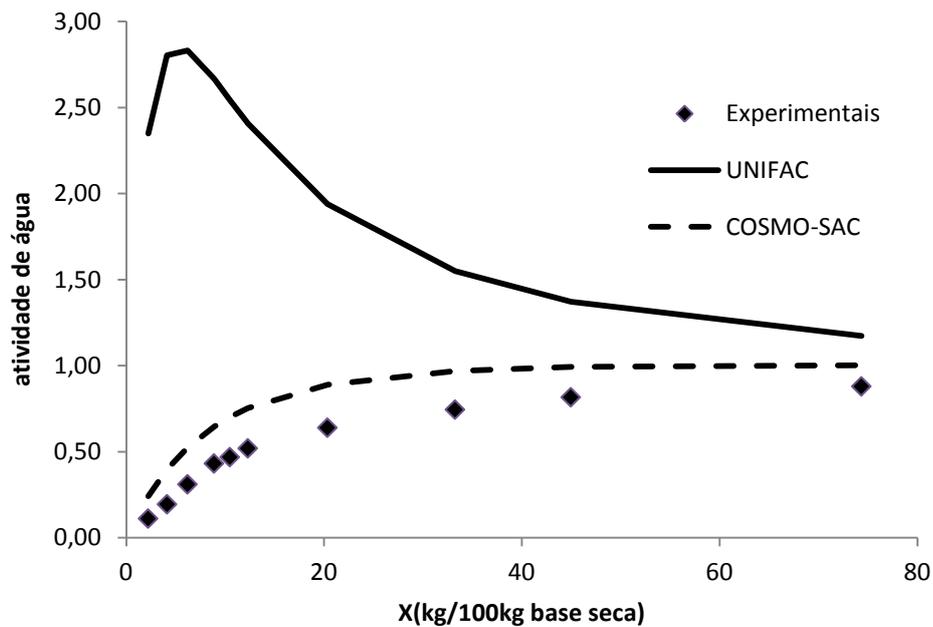


Figura 4.5: Resultados da predição de dados de atividade da água para damasco, na temperatura de 45 °C em comparação com os dados experimentais. Dados experimentais de (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004)

Na Figura 4.5 apresentam-se os dados de atividade de água do damasco à temperatura de 45 °C. Novamente, com relação aos dados à 30 °C, os resultados apresentaram desvios da mesma ordem de grandeza com grande discrepância do modelo UNIFAC para umidades menores. No ponto de menor erro e maior umidade tem-se 74,34 kg de água/ kg de base seca e erro de 33%. O modelo COSMO-SAC apresentou tendência similar aos dados experimentais e no ponto de 74,34 kg de água/ kg de base seca o modelo apresenta desvios menores na ordem de 14%.

A adequação ao modelo COSMO-SAC na curva observado na Figura 2.1, isoterma tipo III, deve-se ao fato que 91,33 % em base molar do damasco são compostos de açúcares. Os testes preliminares mostraram que o modelo COSMO-SAC confere resultados com exatidão a sistemas de água e açúcar. Em compensação a quantidade de proteína é maior para o damasco do que para a uva, 8,67% fração molar, o que explica maiores desvios para o alimento em questão.

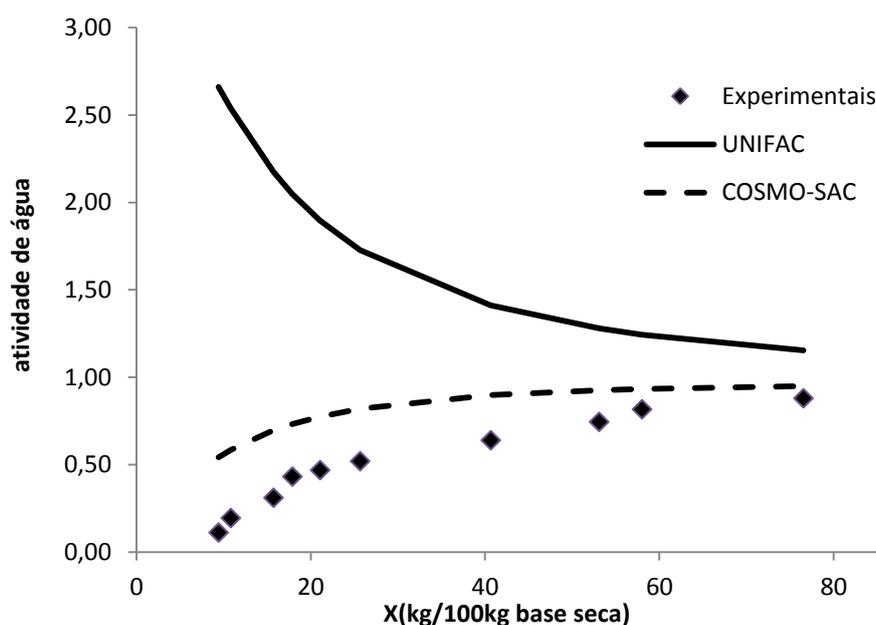


Figura 4.6: Resultados da predição de dados de atividade de água para maçã a  $T = 45^{\circ}\text{C}$  em comparação com os dados experimentais (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004)

Na Figura 4.6 apresentam-se os dados de atividade de água da maçã à temperatura de  $45^{\circ}\text{C}$ , em relação aos dados anteriores a  $30^{\circ}\text{C}$ , os resultados apresentaram desvios da mesma ordem de grandeza. Os modelos produziram resultados adequados aos dados experimentais da fruta, o que está de acordo com sua composição química, 96,16% da fração molar da maçã é composta de açúcar (isoterma tipo III). Testes preliminares demonstraram que a altas umidades o modelo COSMO-SAC confere resultados com exatidão a sistemas de água e açúcar.

O modelo COSMO-SAC apresentou tendência similar aos dados experimentais e no ponto de 76,53 kg de água/ kg de base seca o modelo apresenta desvios de 8%. No modelo UNIFAC conforme a umidade aumenta, os desvios diminuem. No ponto de menor erro e maior umidade tem-se 76,53 kg de água/ kg de base seca e erro de 31%.

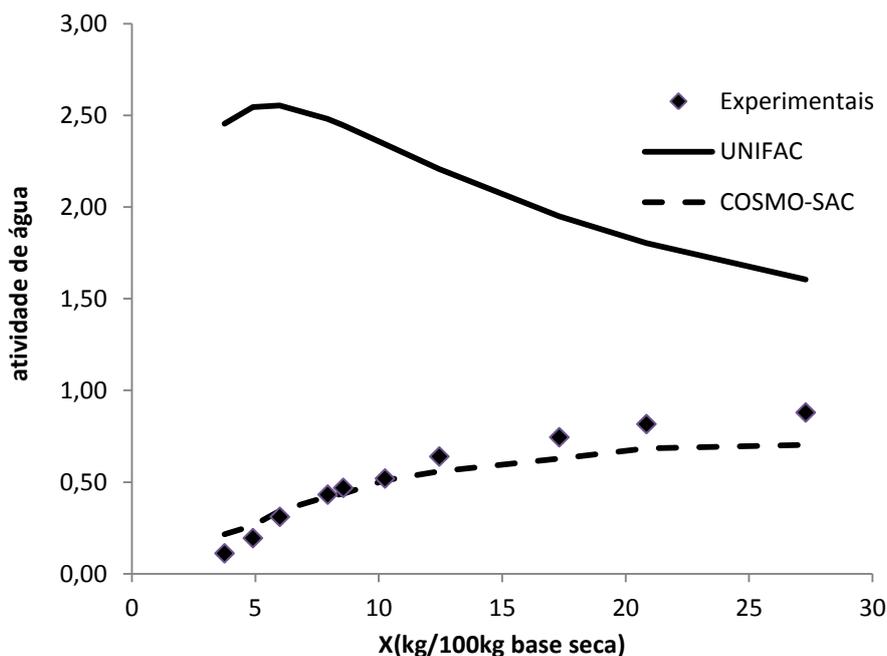


Figura 4.7: Resultados da predição de dados de atividade da água para batata em comparação com os dados experimentais a  $T = 45^{\circ}\text{C}$ , dados retirados de (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004)

Na Figura 4.7 apresentam-se os dados de atividade de água da batata à temperatura de  $45^{\circ}\text{C}$ , em relação aos dados anteriores a  $30^{\circ}\text{C}$ , a mesma tendência é apresentada. No ponto de menor erro e maior umidade tem-se  $27,29 \text{ kg de água/ kg de base seca}$  e erro de 82%. O modelo COSMO-SAC ajustou-se aos dados experimentais, apresentando tendência similar aos dados experimentais e no ponto de  $27,29 \text{ kg de água/ kg de base seca}$  o modelo apresenta desvios de 8%.

O modelo COSMO-SAC representa satisfatoriamente mistura de água e açúcares (isoterma tipo III), em consequência que 92,37 % em fração molar da batata são compostos de açúcares, o modelo apresenta resultados coerentes.

Os resultados explicitam que a aproximação da descrição de macromoléculas de amido por moléculas menores de glicose foi adequada. É importante observar que a umidade da batata no ponto de menor erro é baixa, o que, teoricamente, apresentaria um desvio maior em relação aos dados experimentais, mesmo usando o modelo COSMO-SAC. Esse fenômeno deve ocorrer pelo fato do amido da batata não reter a água em sua estrutura, e esta se apresenta livre no material.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Foram realizadas análises de modelos preditivos termodinâmicos para o cálculo do equilíbrio da água em soluções contendo açúcares e proteínas. Estes testes preliminares serviram como base para simulação do comportamento da água nos alimentos. Para soluções de água e açúcares, o modelo COSMO-SAC foi mais adequado do que o modelo UNIFAC, apresentando desvios menores e tendência similar à curva de dados experimentais. Para as proteínas, ambos os modelos apresentaram grandes desvios para prever o equilíbrio sólido-líquido de sistemas de água e aminoácidos.

Um banco de dados foi gerado com dados de isotermas de sorção e composição típica de alimentos. Com base na literatura, foi possível associar esses dados a dados de composição química dos alimentos, a fim de conhecer os principais componentes do material e sua influência no comportamento da água.

Foi testada a capacidade preditiva de modelos do coeficiente de atividade para a estimativa de  $a_w$  em diferentes misturas (alimentos). Para os alimentos analisados nesse trabalho, o modelo COSMO-SAC apresentou tendência semelhante aos dados da literatura e resultados mais adequados.

As aproximações de alimentos a sistemas água-açúcar-proteína foram adequadas para descrevê-los, assim como a aproximação de moléculas grandes para moléculas menores. O modelo UNIFAC apresentou grandes desvios sendo, portanto, pouco adequado para simular alimentos.

Pode-se perceber que a composição química dos alimentos e suas interações termodinâmicas ainda podem ser amplamente estudadas. Os modelos utilizados são pouco explorados no que se refere a materiais alimentícios. Possíveis aprofundamentos no assunto consistiriam, por exemplo, em estudos sobre a interação entre aminoácidos e água, visto que os modelos utilizados não foram adequados para prever essas moléculas.

## 6 Referências

Al-Muhtaseb, e. a. **Water Sorption isotherms of starch powder part 1: mathematical description of experimental data.** Journal of Food Engineering: 297-307 p. 2004.

Anderson, B. A. et al. The diffusion kinetics of carbon dioxide in fresh roasted and ground coffee. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 1, p. 71-78, 8// 2003. ISSN 0260-8774. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877402004326> >.

Anderson, R. B. Modification on the BET equation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 689-693, 1946.

Becker, H. A.; Sallans, H. R. A study of the relationship between time, temperature, moisture content, and loaf volume by the bromate formula in the heat treatment of wheat and flour. **Cereal Chemistry**, v. 33, p. 254-265, 1956.

Boquet, R.; Chirife, J.; Iglesias, H. Equations of fitting water sorption isotherms of foods. **Journal of Food Technology**, v. II, p. 13:329-327, 1978.

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem.Soc**, v. 60(2) p. 309-319, 1938.

Cassini, A. S. **Análise das Características de Secagem da Proteína Texturizada de Soja.** 2004. (Doutorado). DEQUI, UFRGS, Porto Alegre.

Cassini, A. S.; Marczak, L. D. F.; Noreña, C. P. Z. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 1, p. 194-199, 11// 2006. ISSN 0260-8774. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877405004279> >.

Catté, M. et al. Excess properties and solid-liquid equilibria for aqueous solutions of sugars using a UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 96, n. 0, p. 33-50, 5/10/ 1994. ISSN 0378-3812. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381294800863> >.

Cánovas, G. V. et al. **Water Activity in Foods.** 2007a.

Delgado, A.; Sun, W. Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 1-8, 2002.

Fredenslund, A.; Jones, R.; Prausnitz, J. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, p. 1086-1099, 1975.

Gabas, N.; Laguerie, C. Modelling of liquid-solid phase equilibria with UNIFAC. Application to sugar systems. **Computers & Chemical Engineering**, v. 17, Supplement 1, n. 0, p. S239-S244, // 1993. ISSN 0098-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/009813549380236G> >.

Gharsallaoui, A. et al. Relationships between hydration number, water activity and density of aqueous sugar solutions. **Food Chemistry**, v. 106, n. 4, p. 1443-1453, 2/15/ 2008. ISSN 0308-8146. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814607006012> >.

Gmehling, J. R. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension 2. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 21, p. 118-127, 1982.

Goula, A. M. et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 73-83, 3// 2008. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877407003792> >.

GÁL, S. Recent Advances in Techniques for the Determination of Sorption Isotherms. In: Duckworth, R. B. (Ed.). **Water Relations of Foods**: Academic Press, 1975. p.139-154. ISBN 978-0-12-223150-6.

Iglesias, H. A.; Chirife, J. An Empirical Equation for Fitting Water Sorption Isotherms of Fruits and Related Products. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 11, n. 1, p. 12-15, 1// 1978. ISSN 0315-5463. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0315546378731536> >.

Jin, X. Z.; Chao, K. C. Solubility of four amino acids in water and of four pairs of amino acids in their water solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 37, n. 2, p. 199-203, 1992/04/01 1992. ISSN 0021-9568. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/je00006a016> >.

Kaymak-Ertekin, F.; Gedik, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 429-438, 6// 2004. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643803002032> >.

Klamt, A. **COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design**. Amsterdam: 1995. 246.

Koretsky, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**,. 2ª edição. Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora S.A., 2007.

Labuza, T. P. Interpretation of Sorption Data in Relation to the State of Constituent Water. In: Duckworth, R. B. (Ed.). **Water Relations of Foods**: Academic Press, 1975. p.155-172. ISBN 978-0-12-223150-6.

Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 11, p. 2274-2286, 1987/11/01 1987. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie00071a018> >.

Lin, S.; Sandler, S. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 899-913, 2002.

Maroulis, Z. B.; Tsami, E.; Marinou-Kouris, D. Application of the GAB Model to the Moisture Sorption Isotherms for Dried Fruits. **Journal of Food Technology**, v. 7, p. 63-78, 1988.

Marrero, J.; Gani, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 183–184, n. 0, p. 183-208, 7/1/ 2001. ISSN 0378-3812. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381201004319> >.

Martínez, N. N. et al. **Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno**. Valencia Universidad Politécnica de Valencia, 1998.

Matsuo, H.; Suzuki, Y.; Sawamura, S. Solubility of  $\alpha$ -amino acids in water under high pressure: glycine, l-alanine, l-valine, l-leucine, and l-isoleucine. **Fluid Phase Equilibria**, v. 200, n. 2, p. 227-237, 8/1/ 2002. ISSN 0378-3812. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381202000298> >.

McLaughlin, C. P.; Magee, T. R. A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 35, n. 3, p. 267-280, 2// 1998. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877498000259> >.

Menkov, N. D. Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 45, n. 4, p. 189-194, 9/1/ 2000. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877400000522> >.

Moraes, K.; Pinto, L. Desorption isotherms and thermodynamics properties of anchovy *in natura* and enzymatic modified paste. **Journal of Food Engineering**, v. 110, p. 507-513, 2012.

Moreira, R.; Chenlo, F.; Torres, M. Simplified algorithm for prediction of water sorption isotherms of fruits, vegetables and legumes based upon chemical composition. **Journal of Food Engineering**, v. 94, p. 334-343, 2009.

Mulet, A. et al. Sorption Isothermic Heat Determination by Thermal Analysis and Sorption Isotherms. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 64-68, 1999.

Myhara, R. M. et al. Water Sorption Isotherms of Dates: Modeling Using GAB Equation and Artificial Neural Network Approaches. **LWT - Food Science and Technology**, v. 31, n. 7-8, p. 699-706, 11// 1998. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643898904923> >.

Ninni, L.; Camargo, M. S.; Meirelles, A. J. A. Water activity in poly(ethylene glycol) aqueous solutions. **Thermochimica Acta**, v. 328, n. 1-2, p. 169-176, 3/22/ 1999. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603198006388> >.

Oswin, C. R. The kinetics of package life. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 65, p. 419, 1946.

Roman, A. D.; Herman -y-Lara, E.; Salgado-Cervantes, M. A. Food sorption isotherms prediction using the Ross equation. **Drying Technology**, v. 22, p. 1829-1843, 2004.

Sanni, L. O.; Atere, C.; Kuye, A. Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 34, n. 2, p. 203-212, 11// 1997. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877497000721> >.

Smith, S. E. The sorption of water vapor by high polymers. **Journal of American Chemical Society**, v. 69, p. 646, 1947.

Spiess et al., W. E. L., Wolf, W.F. **The results of the COST 90 project on water activity**. Physical Properties of Food: 65-91 p. 1983.

Staudt, P. B. et al. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 1, p. 139-145, 1// 2013. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877412003500> >.

Thys, R. et al. Adsorption isotherms of *pinhão*(*Araucaria angustifolia seeds*) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 468-473, 2010.

Timmermann, E. O.; Chirife, J.; Iglesias, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 19-31, 2001.

Vagenas, G.; Marinos-Kouris, D. Use of the Wilson equation for the prediction of the sorptional equilibrium of sugar-based foodstuffs. **Fluid Phase Equilibria**, v. 78, p. 191-207, 1992.

Yan, H. et al. Mechanism of lowering water activity of konjac glucomannan and its derivatives. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 383-388, 2012.

Yanniotis, S.; Zamboutis, I. Water Sorption Isotherms of Pistachio Nuts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 372-375, // 1996. ISSN 0023-6438. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643896900572> >.

Young, J. H. Evaluation of models to describe sorption isotherms and desorption equilibrium moisture content isotherms of Virginia-type peanuts. **Transactions of ASAE**, v. 19, p. 146, 1976.