



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



# Determinação de isotermas de sorção d'água a partir da composição química de alimentos

*Autor: Cristiano Salah Mussoi*

*Orientadora: Prof.ª Dr.ª Paula Bettio Staudt*

*Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Ligia Damasceno Ferreira Marczak*

Porto Alegre, dezembro de 15

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Atividade da água	2
2.2 Isothermas de sorção d'água	2
2.3 O modelo GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer)	4
2.4 Modelos empíricos de isothermas	5
2.4.1 Modelo de Iglesias-Chirife (1976)	5
2.4.2 Modelo de Peleg a 4 parâmetros (1993)	5
2.4.3 Modelo GAB generalizado (2008)	5
2.5 Modelos teóricos de isothermas	6
2.5.1 Park modificado (1986)	6
2.5.2 ENSIC (1996)	6
2.5.3 GDW (2005)	7
2.5.4 Modelo de Blahovec e Yanniotis - BY (2009)	8
3 Metodologia	9
3.1 O modelo de isoterma utilizado	9
3.2 Obtenção de dados de equilíbrio	10
3.3 Estimação dos parâmetros de Wilson	11
3.4 Obtenção de isothermas experimentais	13
3.5 Obtenção de dados sobre a composição dos alimentos	13
3.6 Cálculo de $n_{soluto}$ e da constante $b_2$	15
3.7 Cálculo do vetor de frações molares, $\gamma_w$ e $a_2$	16
3.8 Estimação dos parâmetros $X_m$ e $C_0$	16
3.9 Cálculo de $b_1$ , $C$ e $a_1$	17
3.10 Cálculo de $a_w$ com o modelo BY	17
4 Resultados	19
4.1 Parâmetros do modelo de Wilson	19
4.2 Constante $b_2$	20

---

4.3	Constante $b_1$	21
4.4	Avaliação do modelo BY	21
4.5	Recalculando $b_2$	23
4.6	Resultados finais	24
4.7	Discussão dos resultados	27
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	30
6	Referências	31
APÊNDICE A – Algoritmos para estimação dos parâmetros de Wilson		34
A.1	Caso de um ELV isotérmico	34
A.2	Caso de um ELV não-isotérmico	35
APÊNDICE B – Algoritmo para estimação dos parâmetros de BET		37

## **Agradecimentos**

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por ter me proporcionado uma excelente formação acadêmica ao longo de todo o curso de Engenharia Química.

Às minhas orientadoras Paula e Ligia, pela dedicação, empenho e auxílio na elaboração deste trabalho.

À minha família, pelo incentivo aos estudos e apoio incondicional.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação, o meu muito obrigado.

## Resumo

Uma nova metodologia para a predição de isotermas de sorção d'água em alimentos foi proposta neste trabalho. A partir da composição química de um alimento e de apenas uma de suas isotermas experimentais foi possível, com o modelo de Blahovec e Yanniotis (BY), prever o comportamento de suas outras isotermas. O modelo de Wilson foi utilizado para calcular o coeficiente de atividade da água ( $\gamma_w$ ), enquanto que o modelo BET foi utilizado na estimação da umidade da monocamada ( $X_m$ ) e da constante  $C_0$ , parâmetros estes que estão incorporados no modelo BY. As isotermas experimentais dos nove alimentos estudados neste trabalho foram obtidas da literatura, enquanto que a composição química dos mesmos foi obtida no banco de dados da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU). Para melhorar a acurácia das predições, o parâmetro  $b_2$  do modelo BY foi recalculado, ficando numericamente próximo do parâmetro  $b_1$  e reduzindo o erro máximo de predição de 107,55 % para 35,26 %. A melhor predição foi obtida para a uva ( $ERM = 8,01$  %) e a pior, para a batata ( $ERM = 35,26$  %). As isotermas calculadas com o modelo BY, apesar de não apresentarem erros sistemáticos, não foram tão acuradas como as obtidas na literatura com o modelo GAB (ou modelo Halsey, para o caso do damasco). No entanto, a metodologia empregada na literatura se resume a um simples ajuste de um modelo de isoterma a um grande número de dados experimentais, se mostrando ineficiente nos casos onde o tempo de coleta de dados é muito grande (maioria dos casos). Este trabalho representou um primeiro passo na busca por uma metodologia que permita prever a forma de isotermas sem a necessidade de qualquer ponto experimental.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Influência da atividade da água na taxa de crescimento microbiano (adaptado de Labuza, 1975).....	2
<b>Figura 2:</b> Tipos de isotermas descritas por Brunauer (adaptado de Mathlouthi e Rogé, 2003).....	3
<b>Figura 3:</b> Mecanismos de sorção d'água segundo os modelos GAB e GDW (extraído de Furmaniak et al., 2007).....	7
<b>Figura 4:</b> Comparação entre as isotermas ajustadas com o modelo GAB e com o modelo BY para dados experimentais de amido de batata gelatinizado a 20 °C (extraído de Blahovec e Yanniotis, 2009). .....	8
<b>Figura 5:</b> Comparação entre as pressões de vapor experimentais e as calculadas com o modelo de Wilson para o ELV água (1) / frutose (2) a 45 °C. ....	19
<b>Figura 6:</b> Comparação entre as pressões de vapor experimentais e as calculadas com o modelo de Wilson para o ELV água (1) / sacarose (2) a 25 °C. ....	20
<b>Figura 7:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a polpa de coco verde, evidenciando o grande erro na predição. ....	22
<b>Figura 8:</b> Comparação entre a isoterma de 30 °C experimental e a calculada com o modelo BY para a batata, evidenciando o grande erro na predição.....	22
<b>Figura 9:</b> Nova comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a polpa de coco verde. ....	23
<b>Figura 10:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a uva. ....	24
<b>Figura 11:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para o damasco. ....	24
<b>Figura 12:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a maçã. ....	25
<b>Figura 13:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a batata.....	25
<b>Figura 14:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a cenoura.....	26
<b>Figura 15:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para o tomate. ....	26
<b>Figura 16:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para o pimentão verde. ....	27
<b>Figura 17:</b> Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a cebola. ....	27

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Tipos de dados de equilíbrio utilizados neste trabalho para a estimação dos parâmetros do modelo de atividade de Wilson.....	10
<b>Tabela 2:</b> Dados sobre a fusão de aminoácidos (adaptado de Held et al., 2011).....	12
<b>Tabela 3:</b> Alimentos estudados neste trabalho com as fontes da literatura de onde foram retirados os dados experimentais das isotermas.....	13
<b>Tabela 4:</b> Composição da polpa de coco verde (extraído de “ <i>Danish Food Composition Databank - ed. 7.01</i> ”) .....	14
<b>Tabela 5:</b> Equivalência entre os alimentos dos artigos (Tabela 3) e os do banco de dados DTU. ....	14
<b>Tabela 6:</b> Composição simplificada da polpa de coco verde (adaptado de “ <i>Danish Food Composition Databank - ed. 7.01</i> ”) .....	15
<b>Tabela 7:</b> Massas molares dos açúcares e aminoácidos considerados neste trabalho.....	15
<b>Tabela 8:</b> Calores de sorção para os alimentos utilizados neste trabalho.....	16
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros de Wilson estimados em Scilab. ....	19
<b>Tabela 10:</b> Valores calculados de $n_{soluto}$ e da constante $b_2$ . ....	20
<b>Tabela 11:</b> Resultados da estimação de parâmetros com o modelo BET em EMSO.....	21
<b>Tabela 12:</b> <i>ERM</i> associado ao modelo BY. ....	21
<b>Tabela 13:</b> Novos valores calculados para $b_2$ e <i>ERM</i> do modelo BY. ....	23
<b>Tabela 14:</b> Influência da massa de soluto na qualidade das predições feitas com o modelo BY .....	29

## Lista de Símbolos

$A_{ij}$  – Parâmetro de interação binária de Wilson para os componentes i e j

$a_w$  – Atividade da água

$f$  – Função matemática

$fobj$  – Função objetivo

$M_i$  – Massa molar do componente i

$m_{\text{soluto}}$  – Massa de soluto por 100 g de alimento seco

$N_{\text{exp}}$  – Número de pontos experimentais

$n_i$  – Número de mols do componente i por 100 g de alimento seco

$n_{\text{soluto}}$  – Número total de mols de soluto por 100 g de alimento seco

$P$  – Pressão absoluta

$P_i^{\text{sat}}$  – Pressão absoluta de saturação do componente i

$Q_s$  – Calor líquido de sorção

$R$  – Constante universal dos gases ideais

$T$  – Temperatura absoluta

$T_f$  – Temperatura absoluta de fusão

$v_{H_2O}$  – Fração volumétrica de água adsorvida

$w_i$  – Massa do componente i por 100 g de alimento seco

$X$  – Umidade de equilíbrio

$X_m$  – Umidade da monocamada adsorvida

$X_0$  – Umidade de referência

$x_i$  – Fração molar do componente i

$\gamma_i$  – Coeficiente de atividade do componente i

$\Delta C_p^{sl}$  – Variação do calor específico molar na fusão

$\Delta h_{fus,Tf}$  – Entalpia molar de fusão na temperatura  $T_f$



---

## Lista de Abreviaturas e Siglas

b.s. – base seca

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BY – Blahovec-Yanniotis

DTU – *Technical University of Denmark*

ELV – Equilíbrio líquido-vapor

EMSO – *Environment for Modeling, Simulation and Optimization*

ENSIC – *Engaged Species Induced Clustering*

ERM – Erro relativo médio

ESL – Equilíbrio sólido-líquido

GAB – Guggenheim-Anderson-de Boer

GDW – *Generalised D'Arcy and Watt*

GRG – Gradiente reduzido generalizado

Scilab – *Scientific Laboratory*

SISH – *Single Isotherm Single Heat*



## 1 Introdução

A vida de prateleira é definida como sendo o período de armazenamento em que um produto de alta qualidade inicial permanece adequado para o consumo. Assim sendo, está intimamente relacionada com o conceito de “prazo de validade” que aparece no rótulo dos produtos perecíveis. O conhecimento da vida de prateleira é essencial à prevenção de intoxicações alimentares, decorrentes da ingestão de fungos, bactérias e outros microrganismos patogênicos presentes em alimentos impróprios ao consumo.

A atividade da água ( $a_w$ ) é um parâmetro cujo valor pode ser utilizado para estimar a vida de prateleira de alimentos. Para obtê-la, é necessário conhecer somente a umidade de equilíbrio do alimento ( $X$ ) e o formato da sua isoterma de sorção d’água na temperatura de armazenamento (estoque). As metodologias empregadas na literatura para a determinação de isotermas envolvem o ajuste de modelos matemáticos a vários pontos experimentais. No entanto, como a obtenção de uma única isoterma experimental pode levar várias semanas, até mesmo meses, é necessário muito tempo para se conseguir um bom ajuste (Staudt et al., 2013a).

Uma informação que pode ser facilmente encontrada no rótulo de um alimento é a sua composição química, ou seja, o seu teor mássico em proteínas, açúcares, gorduras, fibras e sais. Diante disso, o presente trabalho irá propor uma nova metodologia para a predição de isotermas, que faz uso da composição química do alimento e dos dados de apenas uma de suas isotermas experimentais. O modelo matemático que será utilizado para fazer estas predições será o de Blahovec e Yanniotis (2009).

Os objetivos deste trabalho são:

- formar, a partir da literatura, um banco de dados experimentais de isotermas de sorção para nove tipos distintos de alimentos;
- aplicar a metodologia proposta para os nove alimentos selecionados;
- avaliar estatisticamente a acurácia das predições realizadas. Essa avaliação será feita com base no erro relativo médio (*ERM*), determinado a partir da comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo de Blahovec e Yanniotis.

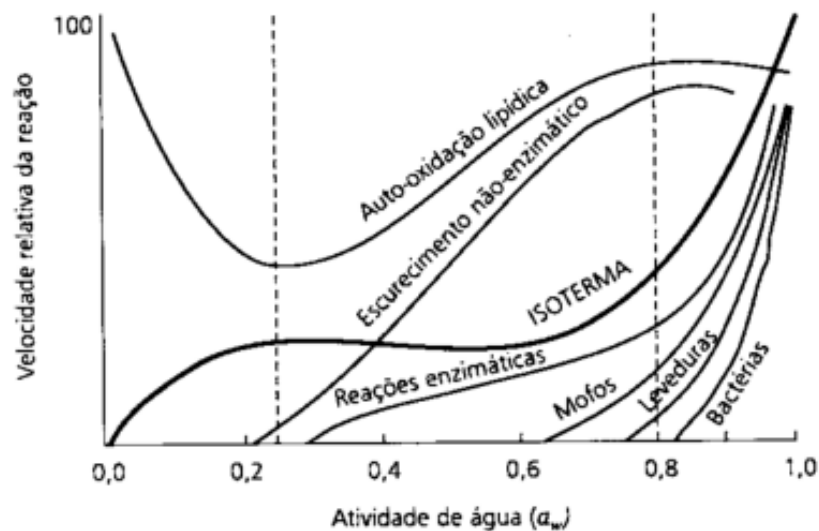
## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Atividade da água

A atividade da água ( $a_w$ ) é uma grandeza adimensional que informa a quantidade de água retida no interior de um alimento disponível para reações químicas e enzimáticas indesejáveis, variando de zero (ausência de água livre) até um (alimento saturado de água); ela é definida como a razão entre a pressão de vapor da água no alimento ( $P$ ) e a pressão de vapor da água pura ( $P_0$ ), na mesma temperatura:

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

A atividade da água está intimamente relacionada com a capacidade de proliferação de microrganismos, sendo utilizada, portanto, no cálculo da vida de prateleira de alimentos (Rosa et al., 2010; Yan et al., 2012). A Figura 1 mostra, por exemplo, que mofo, leveduras e bactérias crescem em alimentos cuja atividade da água é elevada.

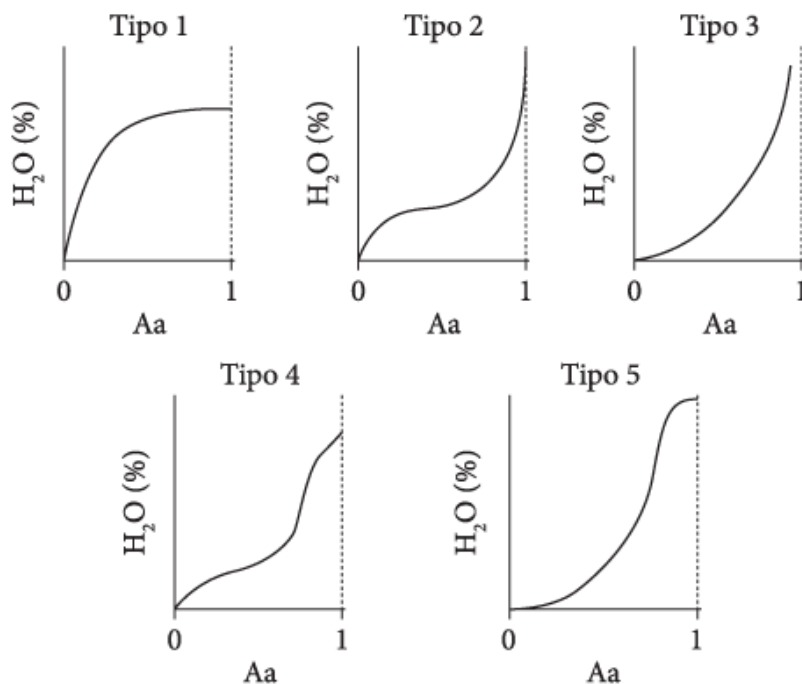


**Figura 1:** Influência da atividade da água na taxa de crescimento microbiano (adaptado de Labuza, 1975).

Se a umidade de equilíbrio e a isoterma de sorção d'água de um dado alimento são conhecidas, pode-se determinar facilmente o valor da atividade da água.

### 2.2 Isothermas de sorção d'água

Isothermas de sorção d'água são curvas que relacionam a umidade de equilíbrio do alimento ( $X$ ), expressa em massa de água por massa de alimento seco, com a atividade da água ( $a_w$ ) correspondente, em temperatura constante (Abramovič e Klofutar, 2006). Brunauer et al. (1940) classificaram as isothermas de sorção de acordo com a sua forma, estabelecendo cinco diferentes tipos, conforme pode ser observado na Figura 2 (a atividade da água é representada por  $A_a$ ).



**Figura 2:** Tipos de isothermas descritas por Brunauer (adaptado de Mathlouthi e Rogé, 2003).

As isothermas mais frequentemente encontradas em alimentos são as do tipo 2 e 4 (Basu et al., 2006; Blahovec e Yanniotis, 2009; Mathlouthi e Rogé, 2003) sendo normalmente determinadas a partir do ajuste de pontos experimentais a modelos matemáticos conhecidos.

Um dos métodos mais utilizados na determinação experimental de isothermas é o método gravimétrico. Esta técnica envolve o uso de soluções aquosas de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (ou soluções saturadas de diferentes sais) para manter a pressão de vapor constante dentro de uma câmara fechada (Spiess e Wolf, 1983). O alimento é colocado no interior dessa câmara, que se encontra também a temperatura constante. Para cada tipo de solução utilizada tem-se uma pressão de vapor diferente na câmara e, conseqüentemente, um diferente valor de  $a_w$  e  $X$  para o alimento (diferente ponto de uma mesma isoterma).

O método gravimétrico é barato e bastante simples de se implementar mas, por outro lado, a determinação experimental de isothermas é muito lenta, podendo levar várias semanas. Mulet et al. (1999), por exemplo, demoraram mais de um mês para determinar uma isoterma para a couve-flor fresca.

Visando tornar mais rápida a determinação de isothermas para um dado alimento, Staudt et al. (2013a) propuseram uma metodologia que consiste em prever a forma de isothermas a partir de modelos matemáticos, utilizando para isso os dados experimentais de uma única isoterma e o calor de sorção d'água a uma dada umidade de equilíbrio. A metodologia, chamada de SISH (*Single Isotherm Single Heat*), foi utilizada inicialmente com o modelo BET de adsorção e depois com o modelo GAB (Staudt et al., 2013b).

De acordo com a literatura, mais de 200 modelos matemáticos de isothermas já foram propostos (van den Berg e Bruin, 1981). Dentre estes, destaca-se o modelo GAB, que será apresentado com mais detalhes a seguir.

### 2.3 O modelo GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer)

O modelo GAB foi proposto independentemente por Guggenheim (1966), Anderson (1946) e de Boer (1953) (van den Berg, 1983). Este é um dos modelos mais citados na literatura, sendo talvez o mais utilizado (Broudin et al., 2015). A equação do modelo GAB é apresentada a seguir:

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

onde:

- $X$  = umidade de equilíbrio (kg água/kg alimento seco);
- $X_m$  = umidade da monocamada de água adsorvida (kg água/kg alimento seco);
- $a_w$  = atividade da água (adimensional);
- $C$  = parâmetro energético que leva em consideração a diferença de energia entre a monocamada e as múltiplas camadas de água adsorvida acima da monocamada (adimensional);
- $k$  = parâmetro energético que leva em consideração a diferença de energia entre a água livre (*bulk*) e a que se encontra adsorvida nas múltiplas camadas acima da monocamada (adimensional).

Os parâmetros  $C$  e  $k$  apresentam uma dependência com a temperatura ( $T$ ) do tipo Arrhenius:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{H_0 - H_n}{RT}\right) = C_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{H_n - H_l}{RT}\right) = k_0 \exp\left(\frac{Q^*}{RT}\right) \quad (4)$$

onde  $C_0$  e  $k_0$  são constantes adimensionais,  $H_0$ ,  $H_n$  e  $H_l$  são as entalpias molares de sorção (J/mol) para a água da monocamada, das múltiplas camadas acima da monocamada e livre, respectivamente, e  $R$  é a constante universal dos gases ideais.  $Q$  e  $Q^*$  são constantes (J/mol).

O modelo GAB se popularizou na literatura por possuir uma base teórica, ser matematicamente simples e apresentar parâmetros cujo sentido físico é de fácil interpretação (Andrade et al., 2011). Além disso, a equação de GAB consegue representar com grande precisão mais de 50 % das isotermas de frutas, vegetais e carnes (Lomauro et al., 2006).

No entanto, ele não é adequado para os casos onde  $a_w$  é superior a 0,9 (Blahovec e Yanniotis, 2008). O grupo de alimentos que apresenta elevada atividade da água é bastante grande, fazendo parte dele a melancia, o melão, a maçã, a banana, a cenoura, a uva, a batata, o tomate e a laranja (Fernández-Salguero et al., 1993). O modelo de GAB também deixa de ser adequado quando os parâmetros  $k$  e  $C$  são inferiores a 0,24 e 5,67, respectivamente, caso onde não se tem mais uma representação correta da forma sigmoideal da isoterma e o valor de  $X_m$  estimado apresenta um erro relativo cujo módulo é superior a 15,5 % (Lewicki, 1997).

Quando  $k = 1$ , o modelo GAB se reduz ao clássico modelo BET de adsorção, proposto por Brunauer, Emmett e Teller (1938). Excluindo algumas exceções, pode-se afirmar que o modelo BET gera resultados acurados somente para alimentos secos, cuja atividade da água não é superior a 0,5 (Staudt et al., 2013a). Logo, o modelo BET apresenta um menor intervalo de aplicação em  $a_w$  quando comparado ao modelo GAB.

Além dos modelos GAB e BET, vários outros estão disponíveis na literatura, muitos deles propostos recentemente. Estes modelos são normalmente classificados em empíricos e teóricos, sendo que alguns exemplos são mostrados a seguir.

## 2.4 Modelos empíricos de isotermas

### 2.4.1 Modelo de Iglesias-Chirife (1976)

Iglesias e Chirife (1976) propuseram a seguinte equação empírica para a modelagem de isotermas:

$$\ln \left[ X + (X^2 + X_{0,5})^{1/2} \right] = C_1 a_w + C_2 \quad (5)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são parâmetros empíricos a serem ajustados com dados experimentais e  $X_{0,5}$  é a umidade de equilíbrio para  $a_w = 0,5$ . Este modelo é adequado para alimentos com alto teor de açúcar, como frutas (Andrade et al., 2011).

### 2.4.2 Modelo de Peleg a 4 parâmetros (1993)

Trata-se de um modelo puramente empírico que é capaz de descrever isotermas tão bem quanto o modelo GAB (Andrade et al., 2011). Sua expressão é dada abaixo:

$$X = C_1 a_w^{C_3} + C_2 a_w^{C_4} \quad (6)$$

onde  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  são parâmetros empíricos que devem ser ajustados com dados experimentais de isotermas.

### 2.4.3 Modelo GAB generalizado (2008)

Para fazer com que o modelo GAB fosse capaz de descrever as isotermas de sorção ao longo de todo intervalo de  $a_w$ , Blahovec e Yanniotis (2008) propuseram que a constante energética  $C$  não fosse função somente da temperatura, mas também de  $a_w$ . Além disso, que esta dependência funcional fosse dada na forma de uma série de potências:

$$C = \frac{C_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)}{1 + x_1 a_w + x_2 a_w^2 + \dots} \quad (7)$$

onde  $x_1, x_2, \dots$  são parâmetros empíricos. Substituindo o valor de  $C$  dado pela Equação 7 na expressão de GAB (Equação 2), obtém-se o modelo GAB generalizado. Blahovec e

Yanniotis (2008), utilizando este modelo, conseguiram ajustar as isothermas de amido de batata e de trigo para toda a faixa de valores de  $a_w$  (de 0 a 1). Para isso, foi necessário utilizar polinômios em  $a_w$  da quarta ou sexta ordem, ou seja, a utilização de um número maior de parâmetros de ajuste.

## 2.5 Modelos teóricos de isothermas

### 2.5.1 Park modificado (1986)

Este modelo baseia-se no fato de que três diferentes mecanismos físicos podem explicar a forma de uma isoterma de sorção: adsorção de Langmuir, lei de Henry e fenômenos de agregação molecular (Park, 1986). A expressão matemática da isoterma é baseada na simples decomposição destes três fenômenos:

$$v_{H_2O} = \frac{Ab_L a_w}{1+b_L a_w} + s a_w + \frac{K_c s^n a_w^n}{n} \quad (8)$$

onde  $v_{H_2O}$  é a fração volumétrica de água adsorvida,  $A$  é a constante de capacidade de Langmuir (similar ao parâmetro de monocamada  $X_m$ ),  $b_L$  é a constante de afinidade de Langmuir (correspondendo ao parâmetro energético  $C$ ),  $s$  é o coeficiente de solubilidade da lei de Henry,  $K_c$  é a constante de equilíbrio para as reações de agregação molecular (*clustering*) e  $n$  é o número médio de moléculas de água por agregado.

Na Equação 8, o primeiro termo do lado direito representa a adsorção de Langmuir, o segundo termo a lei de Henry e o terceiro termo o equilíbrio associado à formação de agregados moleculares de água. O segundo termo predomina para baixos valores de  $a_w$ , enquanto que o terceiro termo predomina quando  $a_w$  tende a 1.

Broudin et al. (2015) concluíram que o modelo de Park modificado é o que melhor descreve o comportamento das isothermas de sorção d'água para a poliamida 6,6.

### 2.5.2 ENSIC (1996)

O modelo ENSIC (*ENGaged Species Induced Clustering*) foi desenvolvido recentemente. Este modelo considera a probabilidade de inserção de uma molécula não polimérica (água) em um sistema constituído apenas por polímero e água adsorvida (Favre et al., 1996). A equação do modelo ENSIC tem a seguinte forma:

$$v_{H_2O} = \frac{k_p}{k_s - k_p} \left[ \exp\left((k_s - k_p) \cdot a_w\right) - 1 \right] \quad (9)$$

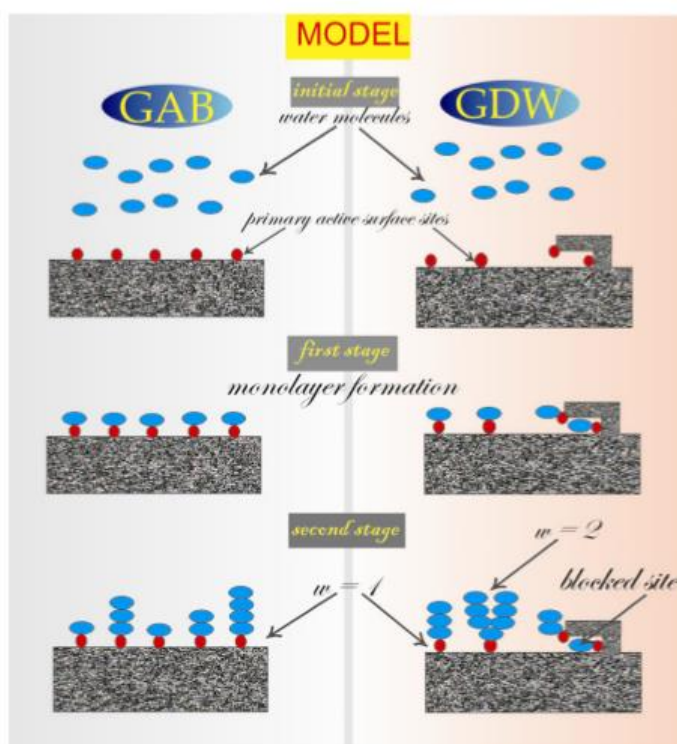
onde  $k_p$  e  $k_s$  são parâmetros que medem as afinidades solvente/polímero e solvente/solvente, respectivamente. Quanto maior for o valor de  $k_s$  em relação a  $k_p$ , maior a tendência das moléculas de água de se agregarem (*clustering*).

O modelo ENSIC descreveu várias isothermas de sistemas binários polímero-solvente (Favre et al., 1996).



## 2.5.3 GDW (2005)

O modelo GDW (*Generalised D'Arcy and Watt*), proposto por Furmaniak e Gauden (2005), é uma extensão do modelo GAB que leva em consideração a presença de sítios ativos primários e secundários para a adsorção de água. De acordo com este modelo, cada molécula de água se liga inicialmente a um sítio ativo primário (presente naturalmente na superfície do alimento), formando assim uma monocamada. Em seguida, cada molécula de água da monocamada se comporta como um novo sítio ativo de adsorção, chamado de sítio secundário. O modelo admite a possibilidade de cada molécula da monocamada dar origem a mais de um sítio secundário, assim como a possibilidade de existência de irregularidades na superfície que impeçam a formação de sítios secundários (sítios bloqueados) (Furmaniak et al., 2007). As diferenças entre os modelos GAB e GDW são mostradas na Figura 3.



**Figura 3:** Mecanismos de sorção d'água segundo os modelos GAB e GDW (extraído de Furmaniak et al., 2007).

Portanto, como GDW é capaz de considerar mais mecanismos de sorção que GAB, tem-se a seguinte relação entre os modelos: BET é um caso particular de GAB, que é um caso particular de GDW, o modelo mais geral (Furmaniak et al., 2007). A expressão matemática de GDW tem a seguinte forma:

$$X = \frac{mKa_w}{1+Ka_w} \cdot \frac{1-k(1-w)a_w}{1-ka_w} \quad (10)$$

onde  $m$  é a concentração de sítios ativos primários na superfície do alimento,  $K$  e  $k$  são as constantes cinéticas relacionadas com a sorção nos sítios ativos primários e secundários, respectivamente, e  $w$  o número médio de sítios secundários originados a partir de um sítio primário.

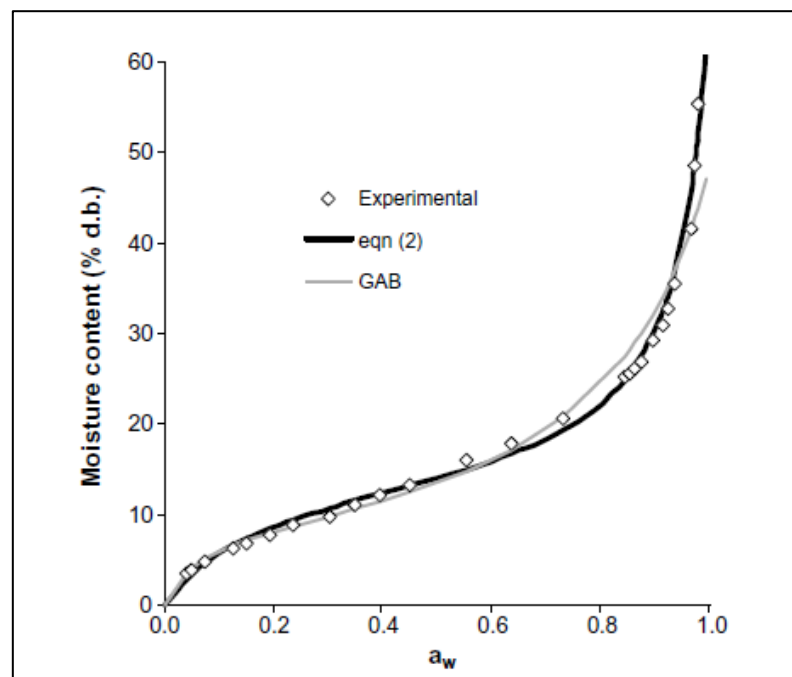
Furmaniak et al. (2007) conseguiram descrever o comportamento de isothermas de abacaxi entre 20 °C e 50 °C, de sardinha a 40 °C e de macarrão a 25 °C utilizando o modelo GDW.

#### 2.5.4 Modelo de Blahovec e Yanniotis - BY (2009)

O modelo proposto por Blahovec e Yanniotis, que será designado daqui em diante por BY, parte de uma ideia relativamente simples: a água total presente no alimento é a soma da água ligada aos sítios de adsorção do sólido com a água que não se adsorve e forma uma solução aquosa complexa de sais, açúcares e proteínas (Blahovec e Yanniotis, 2009).

Como este modelo apresenta quatro parâmetros, ele possui mais graus de liberdade que o modelo GAB, que apresenta três parâmetros. Além disso, assim como GAB, ele também possui uma base teórica bastante simples.

Blahovec e Yanniotis (2009) concluíram que a maior parte das isothermas é bem descrita pelo modelo BY ao longo de todo o intervalo de  $a_w$ . A Figura 4 mostra que o modelo BY pode também, em certos casos, se ajustar melhor aos pontos experimentais que o modelo GAB.



**Figura 4:** Comparação entre as isothermas ajustadas com o modelo GAB e com o modelo BY para dados experimentais de amido de batata gelatinizado a 20 °C (extraído de Blahovec e Yanniotis, 2009).

Dito isso, o modelo BY foi o escolhido para ser utilizado nesse trabalho e, portanto, será explicado em maiores detalhes na próxima seção.

### 3 Metodologia

#### 3.1 O modelo de isoterma utilizado

A expressão matemática do modelo utilizado neste trabalho, o modelo de Blahovec e Yanniotis (BY), é apresentada a seguir:

$$X = \frac{a_w}{a_1 + b_1 a_w} + \frac{a_w}{a_2 - b_2 a_w} \quad (11)$$

onde:

$$a_1 = \frac{1}{CX_m} \quad (11a)$$

$$b_1 = \frac{1}{X_m} \quad (11b)$$

$$a_2 = \frac{\gamma_w}{18n_{soluto}} \quad (11c)$$

$$b_2 = \frac{1}{18n_{soluto}} \quad (11d)$$

sendo  $C$  a constante energética de BET (ou GAB),  $X_m$  a umidade da monocamada de água adsorvida (kg água/kg alimento seco),  $\gamma_w$  o coeficiente de atividade da água livre no material e  $n_{soluto}$  o número de mols de soluto por unidade de massa de alimento seco.

O primeiro termo à direita da Equação 11 representa a quantidade de água adsorvida pelo alimento, enquanto que o segundo termo representa a quantidade de água livre que permanece em solução. O primeiro termo predomina quando  $a_w$  é pequeno, enquanto que o segundo termo predomina quando  $a_w$  é grande.

Para utilizar o modelo BY, é necessário saber como  $\gamma_w$  varia com a temperatura e com a composição do alimento. Neste sentido, assume-se que esta dependência funcional é bem representada pelo modelo termodinâmico de Wilson (que será mostrado na seção 3.3). Para simplificar os cálculos, foi feita a hipótese de que os alimentos são misturas homogêneas constituídas apenas por água, aminoácidos e açúcares.

Assim, num primeiro momento, foi necessário:

1. obter dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) ou equilíbrio sólido-líquido (ESL) para misturas binárias de água/aminoácido e água/açúcar;
2. determinar os parâmetros de interação binária do modelo de atividade de Wilson entre estas moléculas orgânicas e a água.

Depois, para diversos alimentos, precisou-se:

1. obter dados de isotermas experimentais;
2. obter dados sobre a composição dos alimentos estudados;
3. calcular os parâmetros  $n_{soluto}$  e a constante  $b_2$ ;

4. calcular as frações molares dos componentes do alimento, o coeficiente de atividade da água na solução ( $\gamma_w$ ) e  $a_2$  para cada umidade de equilíbrio e temperatura experimental;
5. estimar  $X_m$  e  $C_0$  com o modelo BET, utilizando para isso um único valor de calor de sorção ( $Q_s$ ) em uma umidade de equilíbrio conhecida ( $X_0$ ) e uma única isoterma experimental;
6. calcular a constante  $b_1$ ;
7. calcular  $a_1$  para cada temperatura experimental;
8. calcular  $a_w$  para cada umidade de equilíbrio e temperatura experimental, utilizando o modelo BY;
9. calcular o erro relativo médio a partir da diferença entre os valores de  $a_w$  experimentais e os valores calculados com o modelo BY.

### 3.2 Obtenção de dados de equilíbrio

Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) estão disponíveis na literatura para diversos sistemas água/açúcar e somente para alguns sistemas água/aminoácido. Como os açúcares e aminoácidos não são voláteis, pode-se supor que estas moléculas não estão presentes na fase vapor. Assim, os dados de ELV consistem em uma série de pontos experimentais caracterizados por três coordenadas: temperatura, fração molar de água na solução e pressão de vapor do sistema.

Os dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) referem-se normalmente a sistemas água/aminoácido, refletindo a solubilidade do aminoácido em água. Eles constituem um conjunto de pontos experimentais caracterizados por duas coordenadas: temperatura e solubilidade, expressa em gramas de aminoácido por grama de água.

A Tabela 1 mostra os sistemas para os quais foram encontrados dados de equilíbrio, assim como suas respectivas fontes.

**Tabela 1:** Tipos de dados de equilíbrio utilizados neste trabalho para a estimação dos parâmetros do modelo de atividade de Wilson.

Sistema	Soluto	Tipo de equilíbrio	T (°C)	Fonte
Água / Frutose	Açúcar	ELV	45	Cooke et al., 2002
Água / Glicose	Açúcar	ELV	25; 35; 45; 55; 65	Taylor e Rowlinson, 1955
Água / Sacarose	Açúcar	ELV	25; 70; 90	Cooke et al., 2002; Perman e Saunders, 1923
Água / Glicina	Aminoácido	ELV	25	Kuramochi et al., 1997
Água / L-Alanina	Aminoácido	ELV	25	Kuramochi et al., 1997
Água / L-Serina	Aminoácido	ELV	25	Kuramochi et al., 1997
Água / L-Valina	Aminoácido	ELV	25	Kuramochi et al., 1997
Água / Ácido L-Glutâmico	Aminoácido	ESL	25; 40; 60	Jin e Chao, 1992
Água / Ácido L-Aspártico	Aminoácido	ESL	25; 40; 60	Jin e Chao, 1992

### 3.3 Estimação dos parâmetros de Wilson

O modelo termodinâmico de Wilson, cuja expressão matemática é mostrada abaixo, foi utilizado para descrever a dependência do coeficiente de atividade da água com a composição do alimento:

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_{j=1}^N A_{ij}x_j\right) + 1 - \sum_{j=1}^N \frac{A_{ji}x_j}{\sum_{k=1}^N A_{jk}x_k} \quad (12)$$

onde  $A_{ij}$  são os parâmetros de Wilson que expressam a intensidade da interação entre os componentes  $i$  e  $j$ ,  $x_j$  é a fração molar do componente  $j$  na fase líquida e  $N$  é o número total de componentes da mistura. Para o caso de um sistema binário água/soluto ( $N = 2$ ), a Equação 12 se reduz às seguintes relações:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (12a)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (12b)$$

onde o índice 1 refere-se à água e o índice 2 ao soluto. Para cada sistema binário mencionado na Tabela 1, foi possível estimar os parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$  utilizando apenas os dados de equilíbrio. A metodologia empregada, no entanto, dependeu do tipo de equilíbrio envolvido (ELV ou ESL).

Para o caso de um ELV isotérmico, foi utilizado um algoritmo implementado no *software* Scilab (versão 5.5.2). Nessa rotina, a partir de uma estimativa inicial dos parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$  e dos dados de equilíbrio, calculou-se o valor de  $\gamma_1$  utilizando a Equação 12a. Partindo da Lei de Raoult Modificada e, considerando que apenas a água está em equilíbrio no líquido e no vapor, calculou-se a pressão de bolha da mistura ( $P_{calc}$ ) pela expressão:

$$P_{calc} = \gamma_1 x_1 P_1^{sat} \quad (13)$$

onde  $P_1^{sat}$  é a pressão de saturação da água pura na temperatura de equilíbrio. A pressão de saturação da água pode ser facilmente encontrada em tabelas termodinâmicas de vapor d'água ou calculada com o uso de correlações, como a equação de Antoine. Como se considerou que todos os solutos não passam para a fase vapor, foi assumido que  $P_2^{sat} = 0$ .

Para determinar os parâmetros do modelo de Wilson, o algoritmo implementado resolveu um problema de otimização, devendo minimizar a função objetivo (*fobj*) fazendo variar unicamente os parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$ :

$$fobj = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (P_{calc,i} - P_{exp,i})^2 \quad (14)$$

onde  $P_{exp,i}$  é a pressão de vapor do  $i$ -ésimo ponto experimental,  $P_{calc,i}$  é a pressão de vapor calculada para o  $i$ -ésimo ponto experimental e  $N_{exp}$  é o número total de pontos experimentais.

Para o caso de um ELV não-isotérmico, utilizou-se um algoritmo muito semelhante ao anterior, com a diferença principal na forma da função objetivo, que passou a ser escrita em termos de  $\ln \gamma_1$ :

$$fobj = \sum_{i=1}^{N_{exp}} ((RT \ln \gamma_1)_{calc,i} - (RT \ln \gamma_1)_{exp,i})^2 \quad (15)$$

onde  $T$  é a temperatura e  $R$  a constante universal dos gases. Como  $T$  passou a ser uma variável, ela foi incluída explicitamente na função objetivo. Os dados de ELV não-isotérmicos foram utilizados para os sistemas água/sacarose e água/glicose.

Os algoritmos utilizados na estimação dos parâmetros de Wilson a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor são mostrados no Apêndice A.

Para utilizar dados de equilíbrio sólido-líquido na estimação dos parâmetros de Wilson, foi necessária a equação abaixo, obtida a partir da igualdade entre as fugacidades do soluto na fase sólida e na fase líquida (Koretsky, 2007):

$$\ln(x_2 \gamma_2) = -\frac{\Delta h_{fus,Tf}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{\Delta C_p^{sl}}{R} \left[ 1 - \frac{T_f}{T} - \ln \left( \frac{T}{T_f} \right) \right] \quad (16)$$

onde  $\gamma_2$  é o coeficiente de atividade do soluto na fase líquida,  $x_2$  é a fração molar do soluto na fase líquida (solubilidade),  $T_f$  é a temperatura de fusão do soluto puro,  $\Delta h_{fus,Tf}$  é a entalpia molar de fusão do soluto puro na temperatura  $T_f$  e  $\Delta C_p^{sl}$  é a variação do calor específico molar do soluto puro, a pressão constante, que ocorre na fusão.

Geralmente, o termo que inclui  $\Delta C_p^{sl}$  é desconsiderado devido à dificuldade de obtenção desta propriedade. Este foi o caso no presente trabalho, uma vez que não se tem informações sobre o  $\Delta C_p^{sl}$  dos aminoácidos envolvidos. Assim, fazendo esta substituição na Equação 16 e isolando  $\gamma_2$ , chegou-se à seguinte expressão simplificada do ESL:

$$\ln(\gamma_2) = \frac{\Delta h_{fus,Tf}}{R} \left[ \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right] - \ln(x_2) \quad (17)$$

Para utilizar a Equação 17, é necessário conhecer *a priori* os valores de  $T_f$  e  $\Delta h_{fus,Tf}/R$  para cada soluto. Estas informações estão disponíveis na literatura e são mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Dados sobre a fusão de aminoácidos (adaptado de Held et al., 2011).

Aminoácido	$T_f$ (K)	$\Delta h_{fus,Tf}/R$ (K)
Ácido L-Glutâmico	586,8	3022,6
Ácido L-Aspártico	619	2802,7

A estimação de parâmetros a partir de dados de equilíbrio sólido-líquido foi realizada com o *software* Excel (versão 2010). Primeiro, utilizando os dados experimentais – pares  $(T, x_2)$  – calculou-se o valor de  $\gamma_2$  com a Equação 17. Em seguida, a partir de uma estimativa inicial para os parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$ , calculou-se  $\gamma_2$  com modelo de Wilson (Equação 12b). O problema de otimização consistiu em minimizar a função objetivo abaixo, fazendo variar unicamente os parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$ :

$$fobj = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (\gamma_{2calc,i} - \gamma_{2exp,i})^2 \quad (18)$$

onde  $\gamma_{2calc}$  é o coeficiente de atividade calculado com o modelo de Wilson e  $\gamma_{2exp}$  o coeficiente de atividade obtido a partir dos dados de equilíbrio experimentais. O

problema de otimização foi resolvido com o método GRG (gradiente reduzido generalizado) Não Linear do *solver* do Excel.

A qualidade da estimação de parâmetros foi medida pelo erro relativo médio (*ERM*), expresso em porcentagem. Para estimações a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor, ele é dado em termos de pressão:

$$ERM(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left| \frac{P_{calc,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right| \quad (19)$$

Quando os dados disponíveis são referentes a um equilíbrio sólido-líquido, ele é dado em termos do coeficiente de atividade do soluto:

$$ERM(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left| \frac{\gamma_{2calc,i} - \gamma_{2exp,i}}{\gamma_{2exp,i}} \right| \quad (20)$$

### 3.4 Obtenção de isotermas experimentais

Dados de isotermas experimentais estão disponíveis na literatura para diversos tipos de alimentos. A Tabela 3 mostra as fontes das isotermas utilizadas neste trabalho, bem como os alimentos aos quais elas se referem.

**Tabela 3:** Alimentos estudados neste trabalho com as fontes da literatura de onde foram retirados os dados experimentais das isotermas.

Alimentos	T (°C)	Fonte
Polpa de coco verde	30; 40; 50; 60; 70	Lavoyer et al., 2013
Uva, damasco, maçã, batata	30; 45; 60	Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004
Cenoura, tomate, pimentão verde, cebola	30; 45; 60	Kiranoudis et al., 1993

Todos os dados retirados desses artigos vêm de tabelas, sendo que cada ponto experimental é caracterizado por três coordenadas: temperatura (*T*), atividade da água (*a<sub>w</sub>*) e umidade de equilíbrio (*X*).

### 3.5 Obtenção de dados sobre a composição dos alimentos

Informações sobre a composição química de alimentos (em base úmida) estão disponíveis no banco de dados da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU), cujo acesso é feito via internet (<http://www.foodcomp.dk>). O site disponibiliza a fração mássica de aminoácidos (em mg/100 g de alimento) e de carboidratos (em g/100 g de alimento) para mais de 1000 tipos de alimentos. A Tabela 4 mostra a composição química da polpa de coco verde.

**Tabela 4:** Composição da polpa de coco verde (extraído de “*Danish Food Composition Databank - ed. 7.01*”)

Amino acids	mg/100g	mg/g N	Source
Isoleucin	290	240	00802
Leucine	510	420	00802
Lysine	270	220	00802
Methionine	130	110	00802
Cystine	120	100	00802
Phenylalanine	340	280	00802
Tyrosine	210	170	00802
Threonine	250	210	00802
Tryptophan	85	70	00802
Valine	410	340	00802
Arginine	990	820	00802
Histidine	160	130	00802
Alanine	340	280	00802
Aspartic acid	660	550	00802
Glutamic acid	1400	1170	00802
Glycine	340	280	00802
Proline	280	230	00802
Serine	360	300	00802
<b>Carbohydrates</b>			
	<b>g/100g</b>		<b>Source</b>
Fructose			
Glucose			
Lactose			
Maltose			
Saccharose			
All sugars, total	6.4		00802
Starch	0		00802
Dietary fibre, total (AOAC)			

Para o caso particular da polpa de coco verde, não há informações sobre os tipos de açúcares presentes, somente sobre a quantidade total deles (6,4 g/100 g de alimento). Neste caso, admite-se que a sua composição seja igual à da água de coco, onde a frutose, a glicose e a sacarose correspondem a 15 %, 50 % e 35 % dos açúcares totais, respectivamente (Kuberski et al., 1979).

A Tabela 5 mostra quais foram os alimentos selecionados no banco de dados DTU para representar aqueles mostrados na Tabela 3.

**Tabela 5:** Equivalência entre os alimentos dos artigos (Tabela 3) e os do banco de dados DTU.

Alimento	Equivalente no banco de dados DTU
Polpa de coco verde	Coconut meat, desiccated
Uva	Grape, raw
Damasco	Apricot, dried
Maçã	Apple, raw, all varieties
Batata	Potato, raw
Cenoura	Carrot, raw (n° 1129)
Tomate	Tomato, danish, ripe, raw
Pimentão verde	Pepper, sweet, green, raw
Cebola	Onion, raw



A composição simplificada de cada alimento foi obtida considerando-se que os únicos açúcares e aminoácidos presentes são aqueles cujos parâmetros de interação de Wilson foram calculados, sendo que essa foi a composição utilizada neste trabalho. A Tabela 6 mostra a composição aproximada da polpa de coco verde.

**Tabela 6:** Composição simplificada da polpa de coco verde (adaptado de “Danish Food Composition Databank - ed. 7.01”)

Aminoácidos	massa (mg/100 g)
Glicina (1)	340
L-Alanina (2)	340
L-Serina (3)	360
L-Valina (4)	410
Ácido L-Glutâmico (5)	1400
Ácido L-Aspártico (6)	660
Açúcares	massa (g/100 g)
Glicose (7)	3,2
Frutose (8)	0,96
Sacarose (9)	2,24

### 3.6 Cálculo de $n_{soluto}$ e da constante $b_2$

Conhecendo-se a massa molar dos aminoácidos e dos açúcares da Tabela 6, pode-se obter facilmente o número de mols destes solutos por grama de alimento seco:

$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \quad (21)$$

onde  $n_i$  é o número de mols do  $i$ -ésimo soluto por grama de alimento seco,  $w_i$  é a massa do  $i$ -ésimo soluto por grama de alimento seco e  $M_i$  é a massa molar do  $i$ -ésimo soluto. A Tabela 7 mostra os valores de massa molar utilizados neste trabalho.

**Tabela 7:** Massas molares dos açúcares e aminoácidos considerados neste trabalho.

Molécula	$M$ (g/mol)
Glicina	75,07
L-Alanina	89,09
L-Serina	105,09
L-Valina	117,15
Ácido L-Glutâmico	147,13
Ácido L-Aspártico	133,1
Glicose	180,16
Frutose	180,16
Sacarose	342,3

O número total de mols de soluto por grama de alimento seco ( $n_{soluto}$ ) foi calculado somando-se todos os  $n_i$ 's :

$$n_{soluto} = \sum_{i=1}^9 n_i \quad (22)$$

Com  $n_{soluto}$ , obteve-se  $b_2$  a partir da Equação 11d.

### 3.7 Cálculo do vetor de frações molares, $\gamma_w$ e $a_2$

O número de mols de água por grama de alimento seco ( $n_w$ ) é dado por:

$$n_w = \frac{X}{M_w} \quad (23)$$

onde  $X$  é a umidade de equilíbrio (expressa em g/g b.s.) e  $M_w$  é a massa molar da água (18,02 g/mol). A partir de  $n_w$ , calculou-se a fração molar de água no alimento ( $x_w$ ):

$$x_w = \frac{n_w}{n_w + n_{soluto}} \quad (24)$$

Analogamente, calculou-se a fração molar de cada um dos solutos no alimento:

$$x_i = \frac{n_i}{n_w + n_{soluto}} \quad (25)$$

onde  $i$ , o índice do soluto, varia de 1 a 9. Com o vetor de frações molares determinado, obteve-se o coeficiente de atividade da água ( $\gamma_w$ ) a partir do modelo de Wilson (Equação 12). O parâmetro  $a_2$  foi então calculado com a Equação 11c. É importante observar que  $a_2$  não é uma constante, mas sim uma função implícita de  $X$ . Assim, o vetor de frações molares teve de ser atualizado para cada ponto experimental de cada isoterma.

### 3.8 Estimação dos parâmetros $X_m$ e $C_0$

Este trabalho utilizou a metodologia SISH (Single Isotherm Single Heat) proposta por Staudt et al. (2013a) para estimar os parâmetros  $X_m$  e  $C_0$  com o modelo BET. Para aplicar esta técnica a um dado alimento, é necessário conhecer os pontos de uma única isoterma experimental e o calor de sorção d'água ( $Q_s$ ) a uma umidade de referência ( $X_0$ ).

A isoterma experimental escolhida para ser utilizada na estimação de parâmetros foi a de 30 °C, para cada um dos alimentos selecionados. Os calores de sorção e as umidades nas quais eles foram obtidos são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Calores de sorção para os alimentos utilizados neste trabalho.

Alimento	$X_0$ (g/g b.s.)	$Q_s$ (J/mol)	Fonte
Polpa de coco verde	0,6	231,4	Lavoyer et al., 2013
Uva	0,13947	15345,3	Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004
Damasco	0,3004	1227,6	Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004
Maçã	0,3004	3222,5	Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004
Batata	0,14066	5063,9	Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004
Cenoura	0,14	19800	Kiranoudis et al., 1993
Tomate	0,14	36100	Kiranoudis et al., 1993
Pimentão Verde	0,14	30700	Kiranoudis et al., 1993
Cebola	0,14	29900	Kiranoudis et al., 1993

Para a polpa de coco verde, os valores de  $X_0$  e  $Q_s$  não foram lidos de uma tabela, mas sim de um gráfico. Utilizou-se nesse caso o *software* g3data (versão 1.5.1), que encontra a localização exata de pontos em gráficos.

A equação do modelo BET é mostrada abaixo:

$$X = \frac{X_m C a_w}{(1-a_w)(1+a_w(C-1))} \quad (26)$$

onde a dependência de  $C$  com a temperatura é dada pela Equação 3. A estimação de parâmetros consistiu em determinar os valores de  $X_m$  e  $C$  a 30 °C tal que a função objetivo abaixo fosse minimizada:

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (a_{wcalc,i} - a_{wexp,i})^2 \quad (27)$$

onde  $a_{wexp,i}$  é a atividade da água do  $i$ -ésimo ponto experimental e  $a_{wcalc,i}$  é a atividade da água calculada com o modelo BET para o  $i$ -ésimo ponto experimental. Este problema de otimização foi resolvido com o *software* EMSO (versão beta acadêmica 0.10.6), que estima os valores de  $X_m$  e  $C$  e calcula o valor de  $Q$  no ponto ótimo. O algoritmo utilizado foi uma adaptação daquele fornecido como material suplementar por Staudt et al. (2013a), sendo mostrado no Apêndice B.

Uma vez conhecido  $C$  a 30 °C, pôde-se determinar  $C_0$  a partir do seu isolamento na Equação 3:

$$C_0 = \frac{C}{\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (28)$$

A qualidade da estimação de parâmetros foi medida pelo *ERM*, calculado em termos de  $a_w$ :

$$ERM(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left| \frac{a_{wcalc,i} - a_{wexp,i}}{a_{wexp,i}} \right| \quad (29)$$

### 3.9 Cálculo de $b_1$ , $C$ e $a_1$

Uma vez conhecido o valor de  $X_m$  para cada alimento, pôde-se calcular a constante  $b_1$  com a Equação 11b.

Para cada temperatura experimental, calculou-se o valor de  $C$  com a Equação 3. Estes valores foram utilizados na Equação 11a, juntamente com  $X_m$ , para o cálculo dos parâmetros  $a_1$ . É importante observar que  $a_1$  não é uma constante, mas sim uma função implícita da temperatura.

### 3.10 Cálculo de $a_w$ com o modelo BY

Reescrevendo o modelo BY (Equação 11) na forma polinomial, chega-se à seguinte equação quadrática:

$$(b_1 - b_2 + X b_1 b_2) a_w^2 + (a_1 + a_2 - X a_2 b_1 + X a_1 b_2) a_w - X a_1 a_2 = 0 \quad (30)$$

onde  $b_1$  e  $b_2$  são constantes,  $a_1 = f_1(T)$  e  $a_2 = f_2(X)$ . Resolvendo a Equação 30 para  $a_w$  e considerando somente a solução que possui sentido físico ( $a_w$  não pode ser negativo), tem-se o seguinte resultado:

$$a_w = \frac{-(a_1+a_2-Xa_2b_1+Xa_1b_2)+\sqrt{(a_1+a_2-Xa_2b_1+Xa_1b_2)^2+4Xa_1a_2(b_1-b_2+Xb_1b_2)}}{2(b_1-b_2+Xb_1b_2)} \quad (31)$$

A Equação 31 foi utilizada para calcular  $a_w$  a partir de  $T$  e  $X$ , sendo assim capaz de descrever a forma de isothermas.

Neste trabalho, os resultados obtidos com a Equação 31 foram comparados com dados de isothermas experimentais, visando verificar se o modelo BY é capaz de prever a realidade. A qualidade da predição foi medida pelo *ERM* em termos de  $a_w$  (Equação 29), onde  $a_{wcalc,i}$  é, neste caso, a atividade da água calculada com o modelo BY para o  $i$ -ésimo ponto experimental.

## 4 Resultados

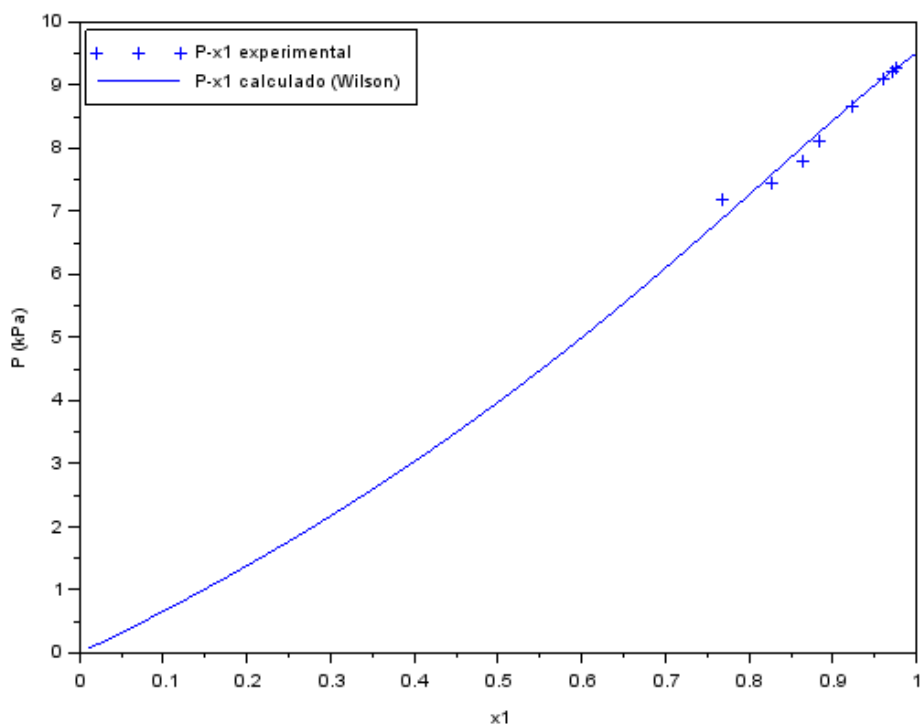
### 4.1 Parâmetros do modelo de Wilson

A Tabela 9 mostra os valores dos parâmetros de Wilson estimados para os sistemas água/soluto da Tabela 1. Observa-se que o erro médio ficou abaixo de 2 % para todos os sistemas, sugerindo uma boa adequação entre o modelo de Wilson e os dados experimentais.

**Tabela 9:** Parâmetros de Wilson estimados em Scilab.

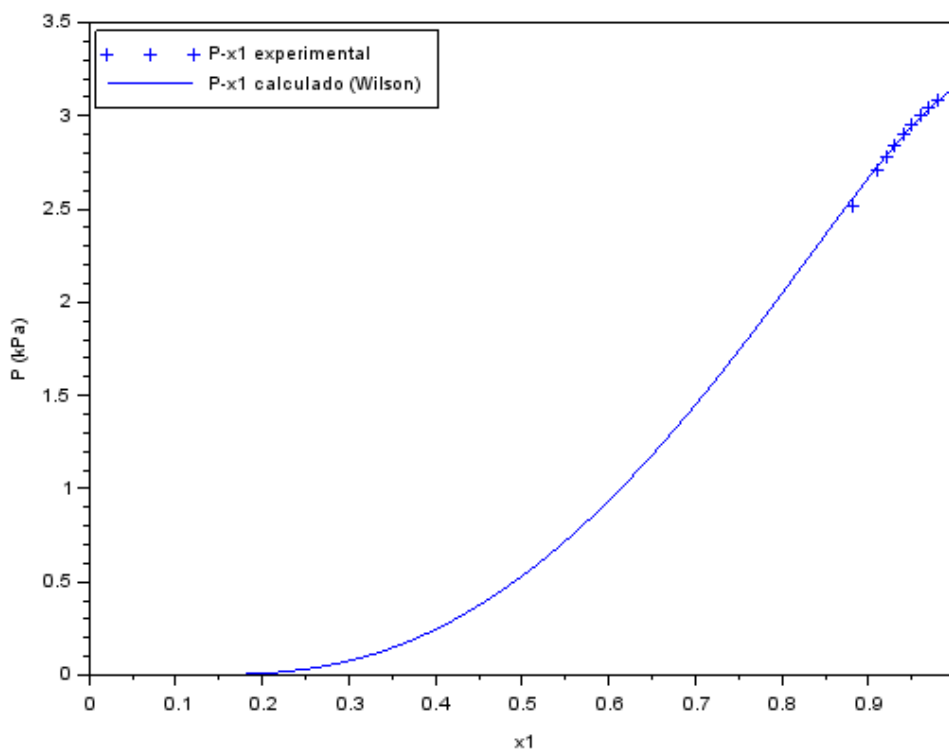
Sistema	$A_{12}$	$A_{21}$	ERM (%)	Variável de referência para ERM
Água (1) / Glicose (2)	1,66	4,82	0,33	P
Água (1) / Frutose (2)	2,88	0,35	1,46	P
Água (1) / Sacarose(2)	3,81	3,00E+11	0,69	P
Água (1) / Glicina (2)	-3,8E-05	0,25	0,05	P
Água (1) / L-Alanina (2)	-1,8E-05	0,41	0,03	P
Água (1) / L-Serina (2)	4,29	0,033	0,06	P
Água (1) / L-Valina (2)	7,78	0,13	0,04	P
Água (1) / Ácido L-Glutâmico (2)	3,01	0,019	0,83	$\gamma_2$
Água (1) / Ácido L-Aspártico (2)	2,91	0,012	0,70	$\gamma_2$

A Figura 5 mostra a curva de  $P$  em função de  $x_1$  para o sistema água/frutose, cujo erro médio (1,46 %) é o maior de todos. Mesmo nesse caso, a diferença entre os pontos experimentais e os calculados não é muito expressiva.



**Figura 5:** Comparação entre as pressões de vapor experimentais e as calculadas com o modelo de Wilson para o ELV água (1) / frutose (2) a 45 °C.

Pode-se verificar na Tabela 9 que o parâmetro  $A_{21}$  para o sistema sacarose/água é da ordem de  $10^{11}$ , um valor muito elevado em relação aos demais, sugerindo que o modelo de Wilson talvez não seja o mais adequado para representar a intensidade das interações sacarose-água. No entanto, a Figura 6 mostra que, também nessa situação, o modelo se ajusta bem aos pontos experimentais.



**Figura 6:** Comparação entre as pressões de vapor experimentais e as calculadas com o modelo de Wilson para o ELV água (1) / sacarose (2) a 25 °C.

#### 4.2 Constante $b_2$

A Tabela 10 mostra os valores calculados de  $n_{soluto}$  e da constante  $b_2$  para cada alimento.

**Tabela 10:** Valores calculados de  $n_{soluto}$  e da constante  $b_2$ .

Alimento	$n_{soluto}$ (mol/g b.s.)	$b_2$
Polpa de coco verde	6,08E-04	91,41
Uva	5,24E-03	10,60
Damasco	2,23E-03	24,90
Maçã	3,12E-03	17,78
Batata	5,95E-04	93,42
Cenoura	2,93E-03	18,93
Tomate	2,61E-03	21,30
Pimentão verde	2,24E-03	24,75
Cebola	2,65E-03	21,00

### 4.3 Constante $b_1$

A Tabela 11 mostra para cada alimento os valores estimados de  $X_m$  e  $C_0$  e da constante  $b_1$ . O erro relativo médio associado ao modelo BET não passa de 13 %, sendo mais elevado para a cenoura, o tomate, o pimentão verde e a cebola.

**Tabela 11:** Resultados da estimação de parâmetros com o modelo BET em EMSO.

Alimento	$X_m$ (g/g b.s.)	C para $T = 30^\circ\text{C}$	Q (kJ/mol)	$C_0$	$b_1$	ERM (%)
Polpa de coco verde	0,098	1,79	16,6	2,46E-03	10,26	0,92
Uva	0,122	17,39	56,7	2,97E-09	8,22	3,1
Damasco	0,089	6,55	59,4	3,76E-10	11,25	5,8
Maçã	0,135	25,82	150	3,79E-25	7,40	7,4
Batata	0,054	19,10	291	1,66E-49	18,38	4,7
Cenoura	0,116	19,37	89,0	8,92E-15	8,64	10
Tomate	0,133	136,61	111	1,02E-17	7,50	12,5
Pimentão verde	0,134	47,48	85,0	1,07E-13	7,47	11
Cebola	0,130	47,16	96,0	1,35E-15	7,71	12

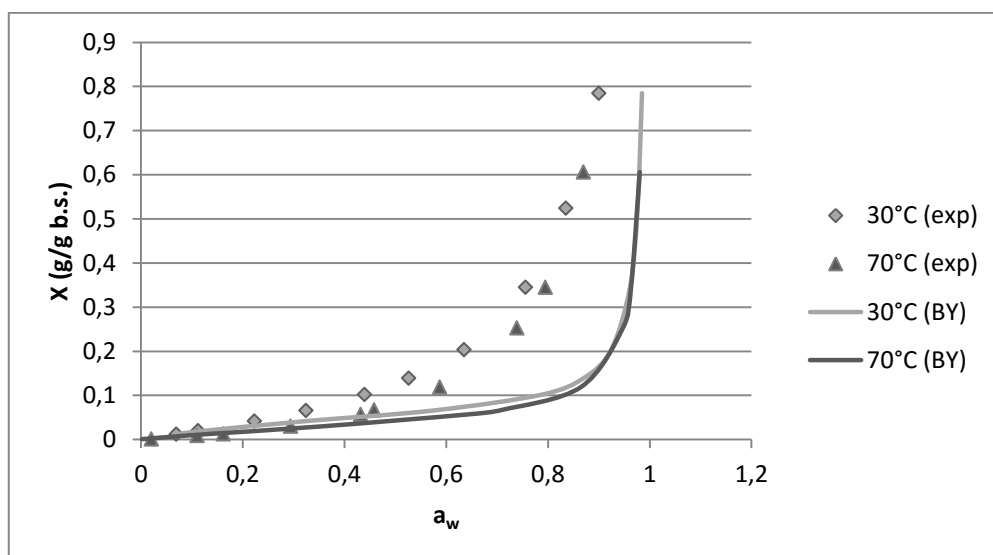
### 4.4 Avaliação do modelo BY

O erro relativo médio associado ao uso do modelo BY para prever a forma de isotermas é mostrado na Tabela 12, para cada alimento estudado. Observa-se que ele é muito elevado, chegando mesmo a ultrapassar os 100 % no caso da batata.

**Tabela 12:** ERM associado ao modelo BY.

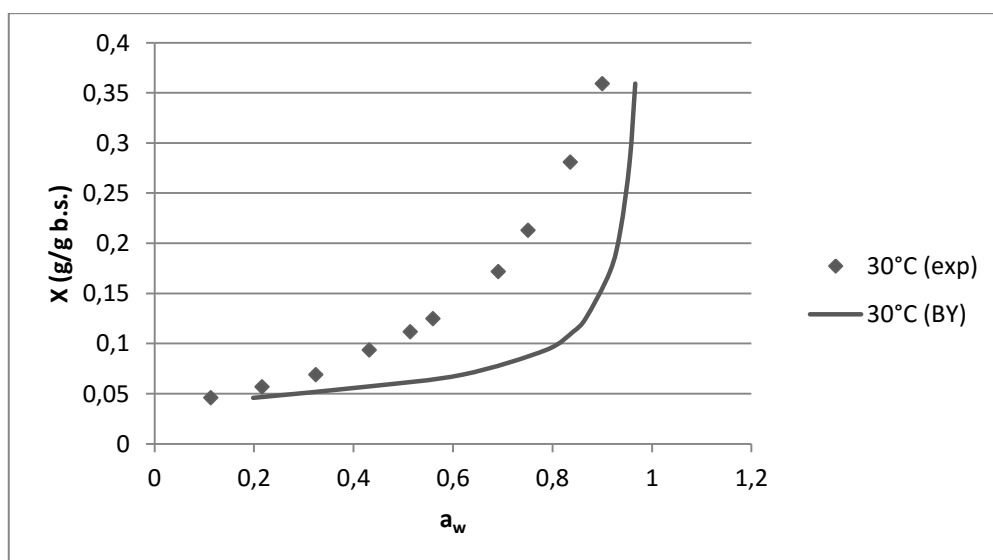
Alimento	Faixa de temperaturas ( $^\circ\text{C}$ )	ERM (%)
Polpa de coco verde	30 a 70	35,40
Uva	30 a 60	9,76
Damasco	30 a 60	16,72
Maçã	30 a 60	55,38
Batata	30 a 60	107,55
Cenoura	30 a 60	19,40
Tomate	30 a 60	33,43
Pimentão verde	30 a 60	27,50
Cebola	30 a 60	25,12

A Figura 7 mostra as isotermas de  $30^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$  da polpa de coco verde. Nota-se que a diferença entre os valores experimentais (exp) e os valores calculados (BY) é maior na região de altos valores de  $a_w$  e que a atividade de água predita pelo modelo é sempre maior que a atividade experimental em uma dada umidade.



**Figura 7:** Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a polpa de coco verde, evidenciando o grande erro na predição.

Este mesmo comportamento também é observado para as isotermas de outros alimentos, sendo ainda mais acentuado quando o ERM é superior a 100 %. A Figura 8, por exemplo, mostra a grande discrepância existente entre os valores experimentais e os calculados para a isoterma de 30 °C da batata.



**Figura 8:** Comparação entre a isoterma de 30 °C experimental e a calculada com o modelo BY para a batata, evidenciando o grande erro na predição.

As Figuras 7 e 8 sugerem que a fonte de erro do modelo BY deve estar no termo associado à água livre, que predomina quando  $a_w$  é maior que 0,6. Visando corrigir este problema, uma nova metodologia de cálculo para a constante  $b_2$  foi proposta.



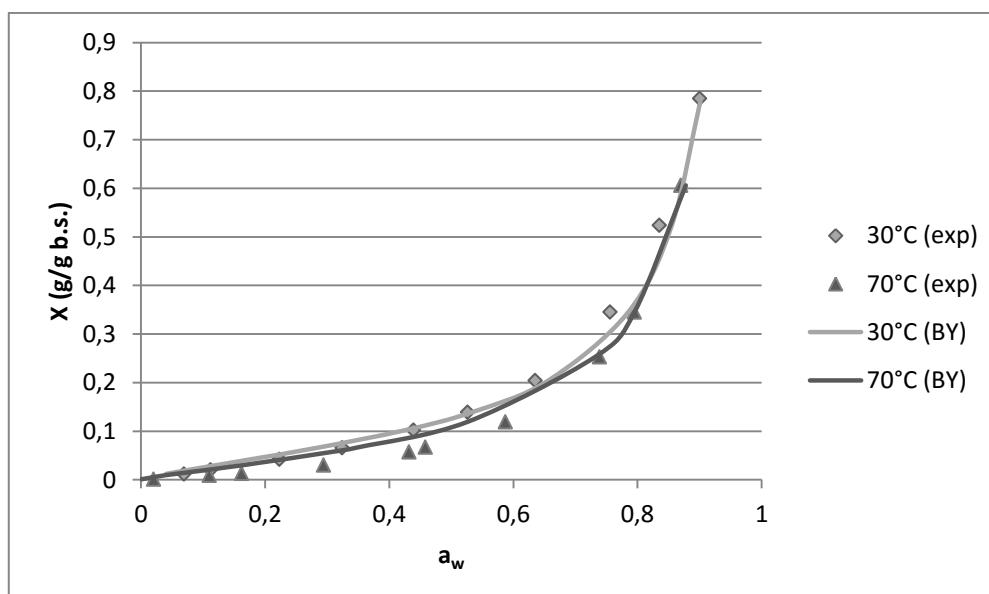
#### 4.5 Recalculando $b_2$

Utilizando o *solver* do Excel (método GRG Não Linear), minimizou-se a função objetivo da Equação 27 a partir dos valores de  $a_w$  calculados com o modelo BY, fazendo variar unicamente o parâmetro  $b_2$  e considerando somente os pontos experimentais da isoterma de 30 °C. A Tabela 13 mostra os novos valores calculados para  $b_2$  e os novos erros médios obtidos ( $b_1$  permanece inalterado). Observa-se que  $b_1 \approx b_2$ .

**Tabela 13:** Novos valores calculados para  $b_2$  e *ERM* do modelo BY.

Alimento	Faixa de temperaturas (°C)	$b_1$	$b_2$	<i>ERM</i> (%)
Polpa de coco verde	30 a 70	10,26	12,79	23,05
Uva	30 a 60	8,22	11,74	8,01
Damasco	30 a 60	11,25	15,65	18,59
Maçã	30 a 60	7,40	8,24	23,30
Batata	30 a 60	18,38	18,91	35,26
Cenoura	30 a 60	8,64	10,72	11,14
Tomate	30 a 60	7,50	8,66	15,26
Pimentão verde	30 a 60	7,47	8,40	15,47
Cebola	30 a 60	7,71	9,19	13,12

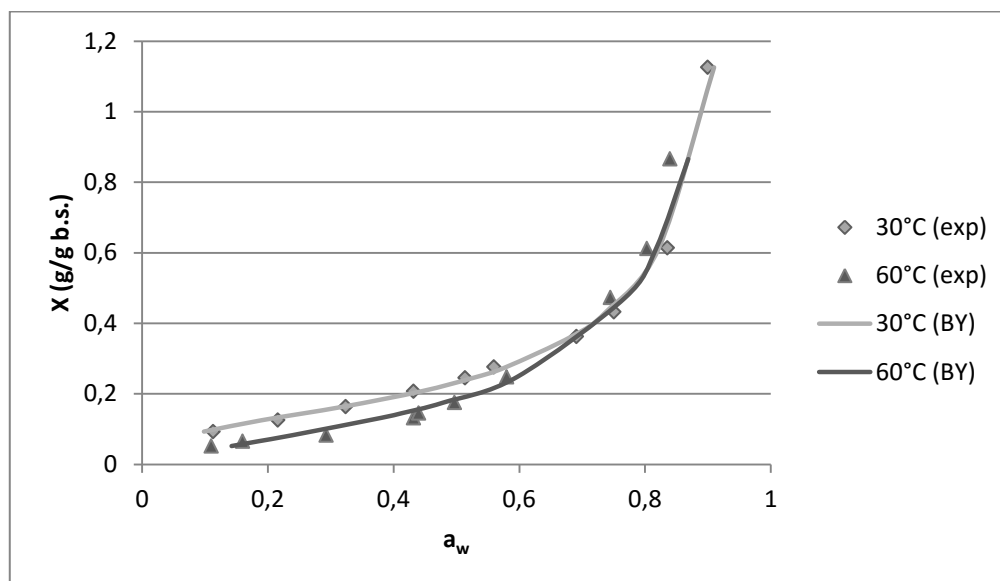
A mudança no modo de cálculo de  $b_2$  gerou uma melhoria expressiva na capacidade de predição do modelo BY, uma vez que *ERM* ficou abaixo de 40 % para todos os alimentos estudados. A Figura 9 mostra as novas isotermas de 30 °C e 70 °C para a polpa de coco verde. Diferentemente da Figura 7, observa-se agora uma boa adequação entre o modelo BY e os pontos experimentais (são mostradas somente duas isotermas porque as outras se sobrepõem a estas, dificultando a visualização dos resultados).



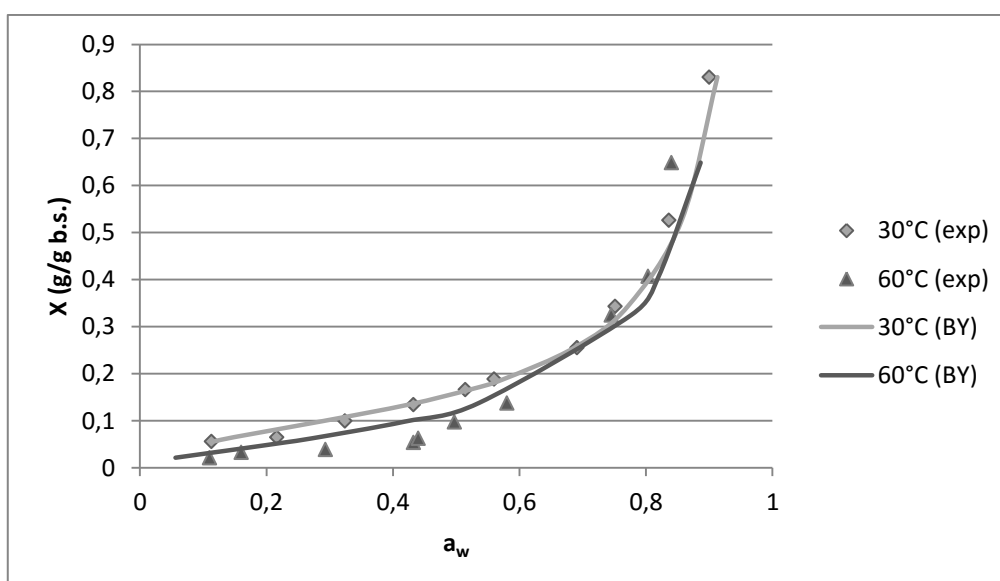
**Figura 9:** Nova comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a polpa de coco verde.

#### 4.6 Resultados finais

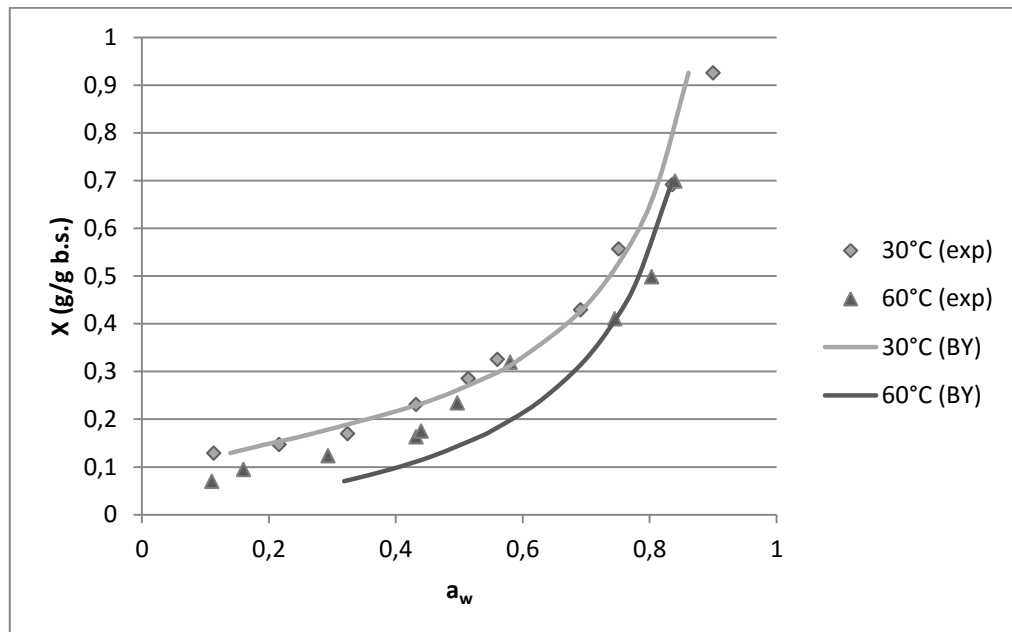
As Figuras 10 a 17 mostram as isothermas obtidas com o modelo BY para os outros alimentos estudados. Para facilitar a visualização dos resultados, são mostradas somente as isothermas de 30 °C (isothermas de ajuste do modelo) e as isothermas de 60 °C (isothermas previstas pelo modelo). É importante lembrar que os valores de *ERM* não podem ser inferidos diretamente da observação das figuras abaixo, pois eles foram calculados considerando todas as isothermas disponíveis nos dados experimentais.



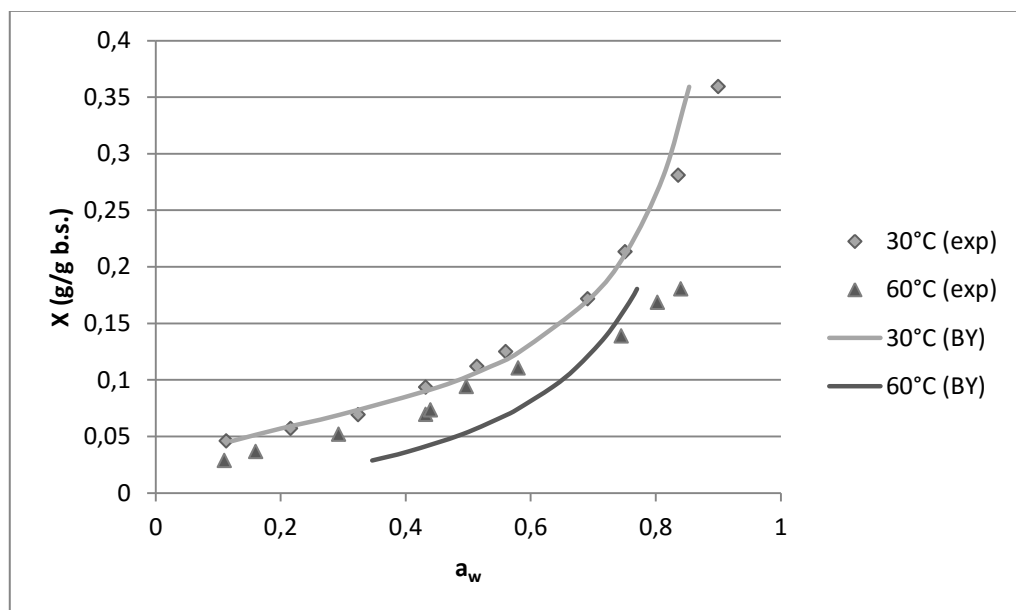
**Figura 10:** Comparação entre as isothermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a uva.



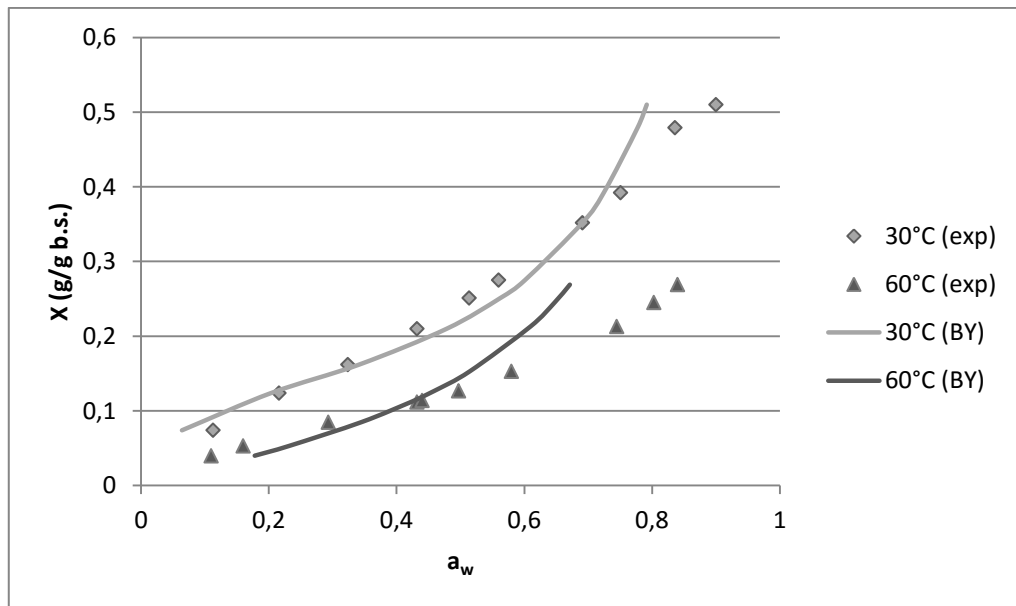
**Figura 11:** Comparação entre as isothermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para o damasco.



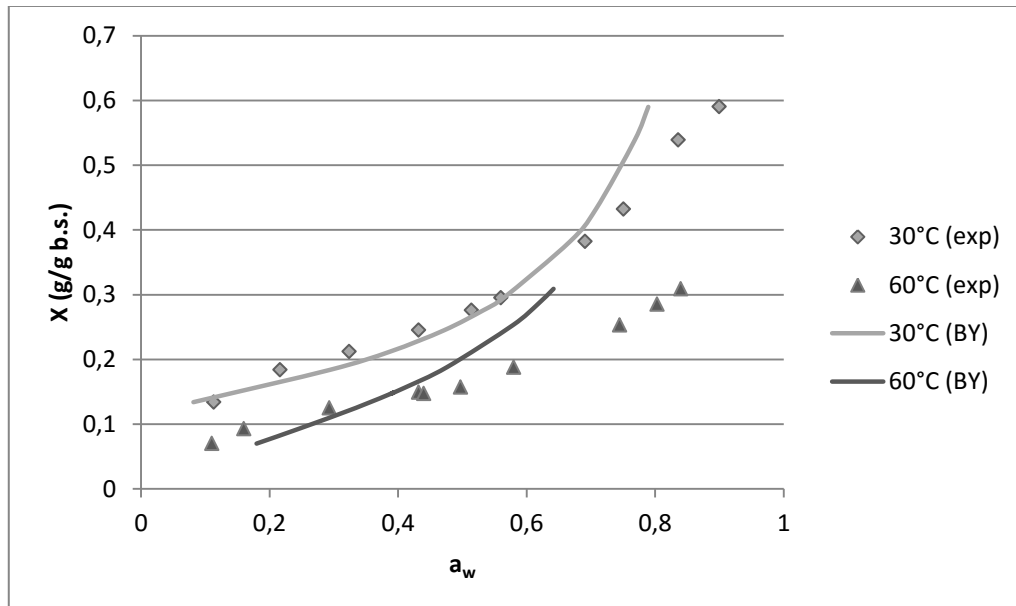
**Figura 12:** Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a maçã.



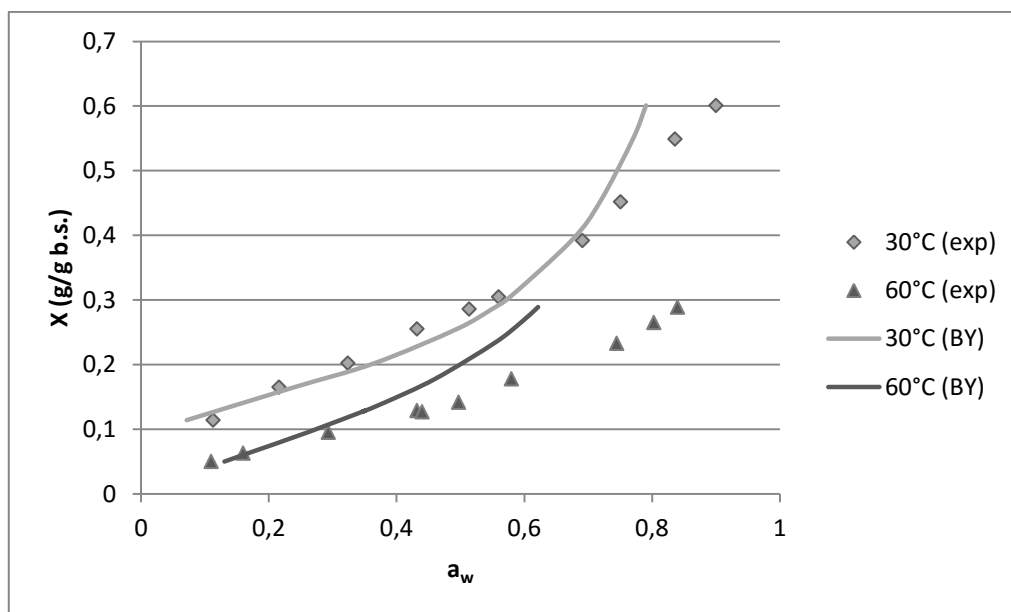
**Figura 13:** Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a batata.



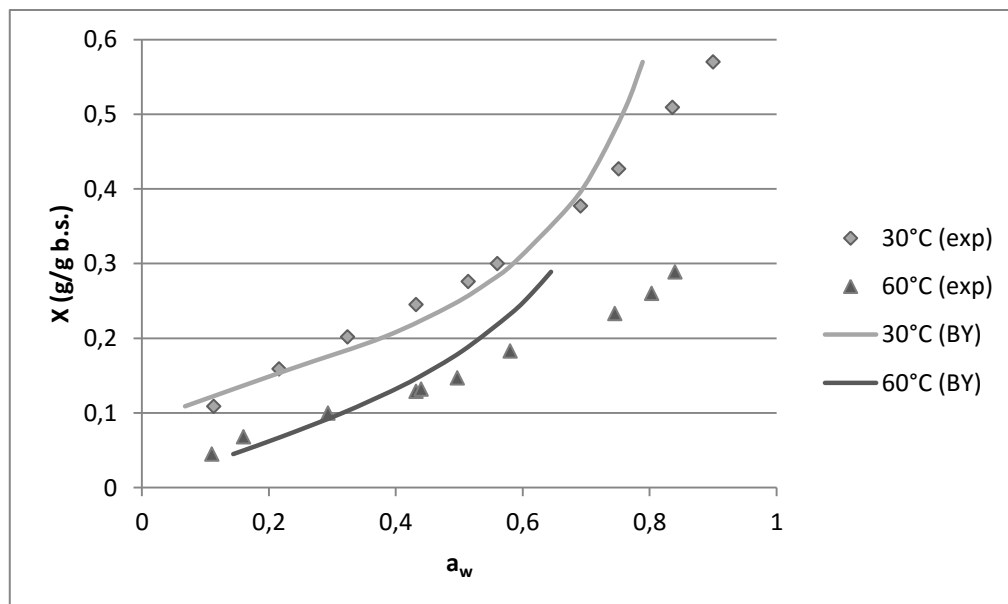
**Figura 14:** Comparação entre as isothermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a cenoura.



**Figura 15:** Comparação entre as isothermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para o tomate.



**Figura 16:** Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para o pimentão verde.



**Figura 17:** Comparação entre as isotermas experimentais e as calculadas com o modelo BY para a cebola.

#### 4.7 Discussão dos resultados

Analisando as isotermas e os erros obtidos para cada um dos nove alimentos estudados, percebe-se que:

1. O modelo BY consegue prever com uma boa acurácia o comportamento das isotermas de polpa de coco verde (Figura 9), uva (Figura 10) e damasco (Figura 11), apresentando um *ERM* inferior a 25 %. As melhores previsões foram obtidas para o caso da uva (*ERM*=8,01 %).
2. Para a maçã (Figura 12), o modelo BY superestima os valores de  $a_w$  na isoterma de 60 °C quando  $X$  é pequeno. Tem-se que *ERM*=23,30 %.
3. Para a batata (Figura 13), o modelo BY não prevê corretamente o comportamento da isoterma de 60 °C, superestimando os valores de  $a_w$  quando  $X$  é pequeno e os subestimando quando  $X$  é grande. Tem-se que *ERM*=35,26 %, o maior dentre todos os alimentos estudados.
4. Para os legumes – cenoura (Figura 14), tomate (Figura 15), pimentão verde (Figura 16) e cebola (Figura 17) – apesar de se ter um *ERM* inferior a 20 %, o modelo BY subestima os valores de  $a_w$  nas isotermas de 30 °C e 60 °C quando  $X$  é elevado.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os da literatura, constatou-se que o modelo que melhor se ajustou às isotermas experimentais do damasco foi o modelo Halsey (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004), enquanto que para os outros alimentos foi o modelo GAB (Kaymak-Ertekin e Gedik, 2004; Kiranoudis et al., 1993; Lavoyer et al., 2013). A metodologia empregada neste trabalho, até onde se saiba, não apresenta precedentes na literatura e, apesar de apresentar um erro relativamente elevado, é a única capaz de fazer previsões de isotermas a partir da composição química de alimentos.

Blahovec e Yanniotis (2009) obtiveram previsões acuradas ao aplicar o modelo BY na seguinte forma, cuja dedução é mostrada em detalhes no seu artigo:

$$\frac{a_w}{X} = X_1 + X_2' a_w - X_3' \frac{a_w^2}{1 + X_4 a_w} \quad (32)$$

onde  $X_1$ ,  $X_2'$ ,  $X_3'$  e  $X_4$  são parâmetros empíricos determinados unicamente a partir do ajuste do modelo a pontos experimentais. Esta abordagem, apesar de fornecer melhores resultados, utiliza parâmetros que não possuem sentido físico. Assim sendo, é inadequada para a previsão de isotermas a partir da composição de alimentos.

Verificou-se que a qualidade das previsões feitas com o modelo BY melhora significativamente quando  $b_1 \approx b_2$  (Tabela 13). A dedução de novas expressões analíticas para os parâmetros  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  e  $b_2$  poderia vir a reduzir ainda mais o erro relativo médio associado a este modelo.

Observou-se também que a qualidade das previsões está intimamente relacionada com a quantidade de material solúvel considerada em cada alimento, conforme pode ser observado na Tabela 14:

**Tabela 14:** Influência da massa de soluto na qualidade das predições feitas com o modelo BY

Alimento	$m_{soluto}$ (g/100 g b.s.)	ERM (%)
Polpa de coco verde	10,14	23,05
Uva	95,22	8,01
Damasco	58,24	18,59
Maçã	57,69	23,30
Batata	10,26	35,26
Cenoura	57,41	11,14
Tomate	44,55	15,26
Pimentão verde	37,74	15,47
Cebola	53,15	13,12

Para o caso da uva, a massa de soluto corresponde a 95,22 % de sua massa seca, enquanto que para a batata, ela corresponde a somente 10,26 % da massa seca. Isso justifica, em parte, o porquê de o erro relativo médio ter sido tão baixo para as isotermas da uva e tão alto para as isotermas da batata. O valor de  $m_{soluto}$  ficou baixo para a batata porque não foi considerado o amido, o seu principal constituinte (não foram encontrados dados de equilíbrio para o sistema amido/água na literatura).

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A partir da composição química de um alimento e dos pontos de uma de suas isothermas experimentais, foi possível prever a forma de suas outras isothermas com o modelo BY. No entanto, para se obter resultados aceitáveis, foi necessário recalcular a constante  $b_2$ , cujo novo valor ficou muito próximo do da constante  $b_1$ . Isto fez o *ERM* máximo do modelo BY passar de 107,55 % para 35,26 %.

Esta nova metodologia de cálculo foi aplicada a nove alimentos distintos, sendo que o menor erro foi obtido para a uva (8,01 %) e o maior para a batata (35,26 %). Não foram encontrados erros sistemáticos, pois em certos casos o modelo não conseguiu prever a forma da isoterma na região de baixa umidade e, em outros, falhou na região de umidade elevada.

Apesar das previsões não terem sido tão acuradas ( $ERM < 40\%$ ), a metodologia proposta envolveu a utilização de poucos dados experimentais, se mostrando eficiente nos casos onde a coleta de dados demanda muito tempo. É importante lembrar que a aquisição de dados experimentais de uma única isoterma pelo método gravimétrico pode levar várias semanas.

Neste trabalho, os pontos experimentais da isoterma de 30 °C foram utilizados em dois momentos distintos: primeiro, para ajustar o modelo BET (estimação de  $X_m$  e  $C_0$ ) e depois, para ajustar o modelo BY (recálculo de  $b_2$ ). Assim sendo, este trabalho representou somente um primeiro passo na busca por uma metodologia que permita prever a forma de isothermas sem a necessidade de qualquer ponto experimental.

A metodologia apresentada pode ser melhorada sob diversos aspectos. Abaixo, são mostradas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- assumir que o alimento é composto por um maior número de aminoácidos e açúcares, de modo a se obter uma melhor representação da realidade;
- estabelecer novas expressões analíticas para o cálculo dos parâmetros  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  e  $b_2$  do modelo BY, de modo que possam ser determinados sem a necessidade do ajuste de modelos a pontos experimentais;
- procurar na literatura ou deduzir matematicamente outros modelos que possam ser capazes de prever a forma de isothermas a partir da composição química de alimentos.



## 6 Referências

- Abramovič, H., Klofutar, C., 2006. Water adsorption isotherms of some gellan gum samples. *J. Food Eng.* 77, 514–520. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.06.064
- Andrade, R., Lemus, R., Pérez, C., 2011. Models of Sorption Isotherms for Food : Uses and Limitations. *Vitae, Rev. La Fac. Química Farm.* 18, 325–334.
- Basu, S., Shivhare, U.S., Mujumdar, a. S., 2006. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. *Dry. Technol.* 24, 917–930. doi:10.1080/07373930600775979
- Blahovec, J., Yanniotis, S., 2009. Modified classification of sorption isotherms. *J. Food Eng.* 91, 72–77. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.08.007
- Blahovec, J., Yanniotis, S., 2008. GAB Generalized Equation for Sorption Phenomena. *Food Bioprocess Technol.* 1, 82–90. doi:10.1007/s11947-007-0012-3
- Broudin, M., Saux, V. Le, Gac, P.Y. Le, Champy, C., Robert, G., Charrier, P., Marco, Y., 2015. Moisture sorption in polyamide 6.6: Experimental investigation and comparison to four physical-based models. *Polym. Test.* 43, 10–20. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.004
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723–1732. doi:10.1021/ja01864a025
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. doi:citeulike-article-id:4074706
- Cooke, S.A., Jónsdóttir, S.Ó., Westh, P., 2002. The vapour pressure of water as a function of solute concentration above aqueous solutions of fructose, sucrose, raffinose, erythritol, xylitol, and sorbitol. *J. Chem. Thermodyn.* 34, 1545–1555. doi:10.1016/S0021-9614(02)00172-6
- Danish Food Composition Databank - ed. 7.01 [WWW Document], [s.d.]. URL [www.foodcomp.dk](http://www.foodcomp.dk) (acessado em 26/09/2015).
- Favre, E., Nguyen, Q.T., Clément, R., Néel, J., 1996. The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers. *J. Memb. Sci.* 117, 227–236. doi:10.1016/0376-7388(96)00060-9
- Fernández-Salguero, J., Gómez, R., Carmona, M.A., 1993. Water Activity in Selected High-Moisture Foods. *J. Food Compos. Anal.* 6, 364–369. doi:10.1006/jfca.1993.1040
- Furmaniak, S., Gauden, P.A., 2005. Improving the fundamental ideas of Dubinin, Serpinsky and Barton—further insights into theoretical description of water adsorption on carbons. *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska LX*, 151–182.
- Furmaniak, S., Terzyk, A.P., Gauden, P. a., 2007. The general mechanism of water sorption

- on foodstuffs - Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. *J. Food Eng.* 82, 528–535. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.012
- Held, C., Cameretti, L.F., Sadowski, G., 2011. Measuring and modeling activity coefficients in aqueous amino-acid solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 131–141. doi:10.1021/ie100088c
- Iglesias, H.A., Chirife, J., 1976. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *Int. J. Food Sci. Technol.* 11, 109–116. doi:10.1111/j.1365-2621.1976.tb00707.x
- Jin, X.Z., Chao, K.C., 1992. Solubility of four amino acids in water and of four pairs of amino acids in their water solutions. *J. Chem. Eng. Data* 37, 199–203. doi:10.1021/je00006a016
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A., 2004. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Sci. Technol.* 37, 429–438. doi:10.1016/j.lwt.2003.10.012
- Kiranoudis, C., Maroulis, Z., Tsami, E., Marinou-Kouris, D., 1993. Equilibrium Moisture Content and Heat of Desorption of Some Vegetables. *J. Food Eng.* 20, 55–74. doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02321.x
- Koretsky, M.D., 2007. *Termodinâmica para Engenharia Química.*, 1. ed. LTC Editora.
- Kuberski, T., Roberts, A., Linehan, B., Bryden, R.N., Teburae, M., 1979. Coconut water as a rehydration fluid. *N. Z. Med. J.* 90, 98–100.
- Kuramochi, H., Noritomi, H., Hoshino, D., Nagahama, K., 1997. Measurements of Vapor Pressures of Aqueous Amino Acid Solutions and Determination of Activity Coefficients of Amino Acids. *J. Chem. Eng. Data* 42, 470–474. doi:10.1021/je960113r
- Labuza, T.P., 1975. Interpretation of Sorption Data in Relation to the State of Constituent Water, in: *Water Relations of Foods*. Elsevier, p. 155–172. doi:10.1016/B978-0-12-223150-6.50014-6
- Lavoyer, F.C.G., Gabas, A.L., Oliveira, W.P., Telis-Romero, J., 2013. Study of adsorption isotherms of green coconut pulp. *Food Sci. Technol.* 33, 68–74. doi:10.1590/S0101-20612013005000017
- Lewicki, P., 1997. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *Int. J. Food Sci. Technol.* 32, 553–557.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., Labuza, T.P., 2006. Moisture Transfer Properties of Dry and Semimoist Foods. *J. Food Sci.* 50, 397–400. doi:10.1111/j.1365-2621.1985.tb13411.x
- Mathlouthi, M., Rogé, B., 2003. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chem.* 82, 61–71. doi:10.1016/S0308-8146(02)00534-4
- Mulet, A., García-Reverter, J., Sanjuan, R., Bon, J., 1999. Sorption isosteric heat

- determination by thermal analysis and sorption isotherms. *J. Food Sci.* 64, 64–68. doi:10.1111/j.1365-2621.1999.tb09862.x
- Park, G.S., 1986. Transport Principles—Solution, Diffusion and Permeation in Polymer Membranes, in: *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*. Springer Netherlands, Dordrecht, p. 57–107. doi:10.1007/978-94-009-4712-2\_3
- Perman, E.P., Saunders, H.L., 1923. The vapour pressures of concentrated cane sugar solutions. *Trans. Faraday Soc.* 19, 112. doi:10.1039/tf9231900112
- Rosa, G.S., Moraes, M. a., Pinto, L. a a, 2010. Moisture sorption properties of chitosan. *LWT - Food Sci. Technol.* 43, 415–420. doi:10.1016/j.lwt.2009.09.003
- Spiess, W.E.L., Wolf, W.F., 1983. The results of the COST 90 project on water activity. *Phys. Prop. Foods* 65–91.
- Staudt, P.B., Kechinski, C.P., Tessaro, I.C., Marczak, L.D.F., de P. Soares, R., Cardozo, N.S.M., 2013a. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *J. Food Eng.* 114, 139–145. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.07.016
- Staudt, P.B., Tessaro, I.C., Marczak, L.D.F., Soares, R. de P., Cardozo, N.S.M., 2013b. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures: Extension to the GAB model. *J. Food Eng.* 118, 247–255. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.04.013
- Taylor, J.B., Rowlinson, J.S., 1955. Thermodynamic properties of aqueous solutions of glucose. *Trans. Farad. Soc.* 51, 1183–1192.
- van den Berg, C., 1983. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the G.A.B. model of sorption, in: *Third International Congress on Engineering and Food*. p. 311–320.
- van den Berg, C., Bruin, S., 1981. *Water Activity: Influences on Food Quality, Water Activity: Influences on Food Quality*. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-591350-8.50007-3
- Yan, H., Cai, B., Cheng, Y., Guo, G., Li, D., Yao, X., Ni, X., Phillips, G.O., Fang, Y., Jiang, F., 2012. Mechanism of lowering water activity of konjac glucomannan and its derivatives. *Food Hydrocoll.* 26, 383–388. doi:10.1016/j.foodhyd.2011.02.018

## APÊNDICE A – Algoritmos para estimação dos parâmetros de Wilson

### A.1 Caso de um ELV isotérmico

```

clear // Apaga as variáveis anteriores.

// Vetor coluna: Fração molar do componente 1 - água - no líquido (dado experimental).
x1exp = []

// Vetor coluna: Pressão total (dado experimental).
Pexp = []

P1sat = // Escalar: Pressão de saturação do componente 1 - água - puro.
Punit = 'kPa' // Unidade da pressão.

par = [0.5;0.5] // Estimativa inicial dos parâmetros ([A12; A21]).

err = 1 // Para calcular o erro em termos de pressão, fazer err = 1.

// Fim da parte interativa.

if size(x1exp, 'r') <> size(Pexp, 'r') then
    printf("\n Os vetores x1exp e Pexp não possuem o mesmo tamanho. \n")
    abort // O algoritmo terá seu funcionamento cancelado (o número de dados experimentais nos vetores x1exp e Pexp
    deve ser idêntico).
end

for i=1:size(x1exp, 'r')
    gama1exp(i) = Pexp(i)/(x1exp(i)*P1sat) // Coeficiente de atividade do componente 1 (valor experimental).
end

function gama1=Wilson_gama1(x1, x2, par) // Função coeficiente de atividade do componente 1 (segundo o modelo de
Wilson).
    gama1=exp(-log(x1+x2*par(1))+x2.*(par(1)*(x1+x2*par(1)).^(-1)-par(2)*(x2+x1*par(2)).^(-1)))
endfunction

function gama2=Wilson_gama2(x1, x2, par) // Função coeficiente de atividade do componente 2 (segundo o modelo de
Wilson).
    gama2=exp(-log(x2+x1*par(2))-x1.*(par(1)*(x1+x2*par(1)).^(-1)-par(2)*(x2+x1*par(2)).^(-1)))
endfunction

function gE_por_RT=Wilson_gE(par, x1, x2) // Função gE/RT (segundo o modelo de Wilson).
    gE_por_RT = -x1.*log(x1+x2*par(1))-x2.*log(x2+x1*par(2))
endfunction

function e=erro(par, x1exp, Pexp, P1sat) // Função erro.
    e = Wilson_gama1(x1exp, 1-x1exp, par).*x1exp*P1sat - Pexp
endfunction

[e_opt, par_opt, g_opt] = leastsq(list(erro,x1exp,Pexp,P1sat),par) // Estimação dos parâmetros de Wilson.
par = par_opt

//Inicialização do vetor x1calc.
for i=1:100
    x1calc(i)=0.01*i
end

gama1calc = Wilson_gama1(x1calc, 1-x1calc, par) // Cálculo do coeficiente de atividade para o componente 1.
gama2calc = Wilson_gama2(x1calc, 1-x1calc, par) // Cálculo do coeficiente de atividade para o componente 2.
gE_por_RTcalc = Wilson_gE(par, x1calc, 1-x1calc) // Cálculo de gE/RT.

Pcalc=(gama1calc.*x1calc)*P1sat // Cálculo da pressão total.

if err == 1 then // Cálculo do erro em termos de pressão.
    gama1exp_calc=Wilson_gama1(x1exp, 1-x1exp, par)
    gama2exp_calc=Wilson_gama2(x1exp, 1-x1exp, par)

```

```

Pexp_calc=(gama1exp_calc.*x1exp)*P1sat
erro_P=(sum(abs(Pexp_calc-Pexp)./Pexp)/size(x1exp, 'r'))*100
printf("\n")
print(%io(2),erro_P)
end

// Comandos gráficos.
xset('window', 0)
plot(x1exp, Pexp, "+b")
plot(x1calc, Pcalc, "b")
legend("P-x1 experimental", "P-x1 calculado (Wilson)", 5)
xtitle("", "x1", "P" + "(" + Punit + ")")

xset('window', 1)
plot(x1exp, log(gama1exp), "+b")
plot(x1calc, log(gama1calc), "b")
plot(x1calc, log(gama2calc), "r")
plot(x1calc, gE_por_RTcalc, "g")
legend("ln(gama1)-x1 experimental", "ln(gama1)-x1 calculado (Wilson)", "ln(gama2)-x1 calculado (Wilson)", "gE/RT-x1 calculado (Wilson)", 5)
xtitle("", "x1", "ln(gama), gE/RT")

```

## A.2 Caso de um ELV não-isotérmico

```

clear // Apaga as variáveis anteriores.

option = 2 // 1 para ajuste em P e 2 para ajuste em RT*ln(gama1)

m = // Escalar: Primeiro ponto experimental do gráfico.
n = // Escalar: Último ponto experimental do gráfico.

R = 8.314 // J/(mol.K)

// Vetor coluna: Temperatura da mistura (dado experimental).
Texp = []

Tgraf = // Escalar: Temperatura em que será plotado o gráfico.

Tunit = 'K' // Unidade da temperatura.

// Vetor coluna: Fração molar do componente 1 - água - no líquido (dado experimental).
x1exp = []

// Vetor coluna: Pressão total (dado experimental).
Pexp = []

// Vetor coluna: Pressão de saturação do componente 1 - água - puro.
P1sat = []

P1sat_graf = // Escalar: Pressão em que será plotado o gráfico.

Punit = 'kPa' // Unidade da pressão.

par = [0.5;0.5] // Estimativa inicial dos parâmetros ([A12; A21]).

err = 1 // Para calcular o erro em termos de pressão, fazer err = 1.

// Fim da parte interativa.

if size(Texp, 'r') <> size(x1exp, 'r') | size(Texp, 'r') <> size(Pexp, 'r') | size(Texp, 'r') <> size(P1sat, 'r') | size(x1exp, 'r') <> size(Pexp, 'r') | size(x1exp, 'r') <> size(P1sat, 'r') | size(Pexp, 'r') <> size(P1sat, 'r') then
    printf("\n Os vetores Texp, x1exp, Pexp e P1sat não possuem o mesmo tamanho. \n")
    abort // O algoritmo terá seu funcionamento cancelado (o número de dados experimentais nos vetores Texp, x1exp, Pexp e P1sat deve ser idêntico).
end

for i=1:size(x1exp, 'r')
    gama1exp(i) = Pexp(i)/(x1exp(i)*P1sat(i)) // Coeficiente de atividade do componente 1 (valor experimental).
end

```

```
function RT_Ingama1=Wilson_gama1(x1, x2, T, R, par) // Função coeficiente de atividade do componente 1 (segundo o modelo de Wilson).
```

```
RT_Ingama1=(-log(x1+x2*par(1))+x2.*(par(1)*(x1+x2*par(1)).^(-1)-par(2)*(x2+x1*par(2)).^(-1))).*(T*R)
endfunction
```

```
function RT_Ingama2=Wilson_gama2(x1, x2, T, R, par) // Função coeficiente de atividade do componente 2 (segundo o modelo de Wilson).
```

```
RT_Ingama2=(-log(x2+x1*par(2))-x1.*(par(1)*(x1+x2*par(1)).^(-1)-par(2)*(x2+x1*par(2)).^(-1))).*(T*R)
endfunction
```

```
function gE=Wilson_gE(par, x1, x2, T, R) // Função gE/RT (segundo o modelo de Wilson).
```

```
gE = (-x1.*log(x1+x2*par(1))-x2.*log(x2+x1*par(2))).*(T*R)
endfunction
```

```
if option == 1 then
```

```
function e=erro(par, x1exp, Pexp, P1sat, Texp, R) // Função erro.
```

```
e = (exp(Wilson_gama1(x1exp, 1-x1exp, Texp, R, par)./(R*Texp)).*x1exp).*P1sat-Pexp
endfunction
```

```
[e_opt, par_opt, g_opt] = leastsq(list(erro,x1exp,Pexp,P1sat,Texp,R),par) // Estimação dos parâmetros de Wilson.
```

```
par = par_opt
```

```
end
```

```
if option == 2 then
```

```
function e=erro(par, x1exp, Texp, R, gama1exp) // Função erro.
```

```
e = Wilson_gama1(x1exp, 1-x1exp, Texp, R, par)-R*Texp.*log(gama1exp)
endfunction
```

```
[e_opt, par_opt, g_opt] = leastsq(list(erro,x1exp,Texp,R,gama1exp),par) // Estimação dos parâmetros de Wilson.
```

```
par = par_opt
```

```
end
```

```
//Inicialização do vetor x1calc.
```

```
for i=1:100
```

```
    x1calc(i)=0.01*i
```

```
    Tcalc(i)=Tgraf
```

```
end
```

```
gama1calc = exp(Wilson_gama1(x1calc, 1-x1calc, Tcalc, R, par)./(R*Tcalc)) // Cálculo do coeficiente de atividade para o componente 1.
```

```
gama2calc = exp(Wilson_gama2(x1calc, 1-x1calc, Tcalc, R, par)./(R*Tcalc)) // Cálculo do coeficiente de atividade para o componente 2.
```

```
gE_por_RTcalc = Wilson_gE(par, x1calc, 1-x1calc, Tcalc, R)./(R*Tcalc) // Cálculo de gE/RT.
```

```
Pcalc=(gama1calc.*x1calc)*P1sat_graf // Cálculo da pressão total.
```

```
if err == 1 then // Cálculo do erro em termos de pressão.
```

```
gama1exp_calc=exp(Wilson_gama1(x1exp, 1-x1exp, Texp, R, par)./(R*Texp))
```

```
gama2exp_calc=exp(Wilson_gama2(x1exp, 1-x1exp, Texp, R, par)./(R*Texp))
```

```
Pexp_calc=(gama1exp_calc.*x1exp).*P1sat
```

```
erro_P=(sum(abs(Pexp_calc-Pexp)./Pexp)/size(x1exp, 'r'))*100
```

```
printf("\n")
```

```
print(%io(2),erro_P)
```

```
end
```

```
// Comandos gráficos.
```

```
xset('window', 0)
```

```
plot(x1exp(m:n), Pexp(m:n), "+b")
```

```
plot(x1calc, Pcalc, "b")
```

```
legend("P-x1 experimental", "P-x1 calculado (Wilson)", 5)
```

```
xtitle("", "x1", "P " + "(" + Punit + ")")
```

```
xset('window', 1)
```

```
plot(x1exp(m:n), log(gama1exp(m:n)), "+b")
```

```
plot(x1calc, log(gama1calc), "b")
```

```
plot(x1calc, log(gama2calc), "r")
```

```
plot(x1calc, gE_por_RTcalc, "g")
```

```
legend("ln(gama1)-x1 experimental", "ln(gama1)-x1 calculado (Wilson)", "ln(gama2)-x1 calculado (Wilson)", "gE/RT-x1 calculado (Wilson)", 5)
```

```
xtitle("", "x1", "ln(gama), gE/RT")
```

## APÊNDICE B – Algoritmo para estimação dos parâmetros de BET

```

using "types";

FlowSheet BET_Qs

VARIABLES
aw as Real(Default=0.667, Lower=0.0, Upper=1);
X as Real(Default=0.175, Lower=0.0, Upper=1000);
T as temperature(Default=30, Lower=0);
TK as temperature (Default = 303.15);
aw_ref as Real(Default=0.667, Upper=1);
Q as Real(Default=2400, Lower=0, Unit='J/mol');
Qs as Real(Brief = "Calor líquido de sorção", Lower=0, Unit='J/mol');

PARAMETERS
Xm as Real;
C as positive;
R as Real(Default=8.314, Unit='J/mol/K');
X_ref as Real(Default=0.175);
T_ref as temperature(Lower=0);

EQUATIONS
"Modelo BET"
1/X = (1-aw)/aw*(1/(Xm*C) + (C-1)*aw/(Xm*C));

"T (K)"
TK = T + 273.15 * 'K';

"Modelo BET na condição de referência"
1/X_ref = (1-aw_ref)/aw_ref*(1/(Xm*C) + (C-1)*aw_ref/(Xm*C));

"Relação entre Qs e Q"
Qs = (Q*aw_ref*aw_ref-2*Q*aw_ref+Q)/((C-1)*aw_ref*aw_ref+1);

SET
Xm = 0.1;
C = 3;
T_ref = 30*'K';# Está realmente em °C (apenas para evitar erros de unidade)
X_ref = 0.14;

SPECIFY
X = 0.175;
T = 30*'K';# Está realmente em °C.
Qs = 29900*'J/mol';

OPTIONS
Dynamic = false;
end

Estimation BETEstimation as BET_Qs

ESTIMATE
# PAR START LOWER UPPER
Xm 0.09 0.001 3;
C 5 0.001 400;

```

```
EXPERIMENTS
# FILE                               WEIGHT
"cebola.dat"                          1 "fit";

OPTIONS
NumJac = false;
Statistics (
Parameter = true
);

NLPsolver(
  File = "complex", MaxIterations=1000
);
Dynamic = false;
end
```