



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO DE SISTEMAS
AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS,
AÇÚCARES E SUCOS DE FRUTAS**

MARIA CRISTINA BEVITÓRI MAFFIA DE OLIVEIRA
Engenheira de Alimentos
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

PROF. DR. ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas,
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia de Alimentos.

CAMPINAS – SP
FEVEREIRO – 2005

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
(Membro Titular)

Prof^a. Dr^a. Jane Selia dos Reis Coimbra
(Membro Titular)

Prof. Dr. Martin Aznar
(Membro Titular)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa
(Membro Titular)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
(Membro Suplente)

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(Membro Suplente)

Para meu pai, minha mãe, Cristiano e Rubia

Entre a dificuldade se encontra a oportunidade.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas e à Faculdade de Engenharia de Alimentos, pela oportunidade de realizar o curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por conceder a bolsa de estudo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, por guiar cada etapa do desenvolvimento do trabalho com excepcional habilidade e sabedoria.

Aos Profs. Drs. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, Jane Selia dos Reis Coimbra, Martin Aznar, Paulo de Tarso Vieira e Rosa, Eduardo Augusto Caldas Batista e Fernando Antonio Cabral, por contribuírem no aprimoramento do trabalho.

Ao Secretário de Pós-Graduação Cosme Perota.

À Alessandra, Cintia e Luciana, pela amizade e pelo carinho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE QUADROS	xv
NOMENCLATURA	xviii
RESUMO	xxii
SUMMARY	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS EM SISTEMAS ALIMENTÍCIOS	5
2.2. AÇÚCARES EM SISTEMAS ALIMENTÍCIOS	6
2.2.1. Monossacarídeos	8
2.2.2. Dissacarídeos	9
2.2.3. Polióis.....	9
2.3. SUCOS DE FRUTAS.....	10
2.3.1. Composição química.....	10
2.3.2. Processamento	12
2.4. PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO.....	18
2.4.1. Atividade de água (a_w)	18
2.4.1.1. Conceito e impacto na estabilidade do alimento	18
2.4.1.2. Determinação experimental.....	25
2.4.2. pH.....	27
2.4.3. Solubilidade.....	31
2.4.4. Temperatura de congelamento	34
2.4.5. Temperatura de ebulição	38

2.5. TÉCNICAS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.....	40
2.5.1. Modelo UNIFAC	41
2.5.1.1. Modelo UNIFAC modificado	45
2.5.1.2. Modelo UNIFAC modificado para eletrólitos.....	46
2.5.2. Aplicabilidade em sistemas alimentícios	50
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	53
3.1. MATERIAL.....	53
3.1.1. Equipamentos	53
3.1.2. Reagentes.....	53
3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	54
3.2.1. Preparo de sistemas aquosos.....	55
3.2.1.1. Sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos.....	55
3.2.1.2. Sistemas saturados com sais.....	56
3.2.2. Medida da atividade de água	56
3.2.3. Medida da densidade	57
3.2.4. Medida do pH.....	59
3.2.5. Medida do equilíbrio sólido-líquido na mistura água + ácido policarboxílico + sacarose	60
3.3. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS	63
3.3.1. Estrutura química de ácidos policarboxílicos	63
3.3.2. Dissociação parcial	63
3.3.3. Desenvolvimento do modelo	67
3.3.4. Propriedades de equilíbrio	69
3.3.5. Dados experimentais.....	71
3.3.6. Parâmetros estruturais e de interação entre grupos	71
3.3.6.1. Parâmetros estruturais	72
3.3.6.2. Parâmetros de interação entre grupos	73
3.3.7. Predição de propriedades de equilíbrio.....	76

3.4. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM AÇÚCARES	77
3.4.1. Estrutura química de açúcares.....	77
3.4.2. Desenvolvimento do modelo	80
3.4.3. Propriedades de equilíbrio	80
3.4.4. Dados experimentais.....	83
3.4.5. Parâmetros estruturais e de interação entre grupos	84
3.4.5.1. Parâmetros estruturais	86
3.4.5.2. Parâmetros de interação entre grupos	88
3.4.6. Predição de propriedades de equilíbrio.....	88
3.5. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS E AÇÚCARES.....	89
3.5.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio	89
3.5.2. Predição de propriedades de equilíbrio.....	91
3.6. PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SUCOS DE FRUTAS	92
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1. MEDIDA EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO	92
4.2. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS	97
4.2.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio	97
4.2.2. Predição de propriedades de equilíbrio.....	108
4.3. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM AÇÚCARES	112
4.3.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio	112
4.3.2. Predição de propriedades de equilíbrio.....	119
4.4. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS E AÇÚCARES.....	121

4.4.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio	121
4.4.2. Predição de propriedades de equilíbrio.....	125
4.5.PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SUCOS DE FRUTAS	128
5. CONCLUSÕES.....	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139
ANEXO A	149
ANEXO B	151
ANEXO C	153
ANEXO D.....	157
ANEXO E	159
ANEXO F	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Processamento do suco de fruta pasteurizado	14
Figura 2.2. Processamento do suco de fruta concentrado	17
Figura 2.3. Isoterma de sorção em pêra a 60 °C (adaptado de PARK et al., 2001)	22
Figura 2.4. Solubilidade em H ₂ O de constituintes químicos, entre 0 e 100 °C (APELBLAT & MANZUROLA, 1987; LIDE, 2004; MULLIN, 1993; NORRISH, 1967).....	33
Figura 3.1. Diagrama do aparelho AQUA-LAB CX-2T	57
Figura 3.2. Esquema da célula de equilíbrio empregada para a medida da solubilidade. (A) Preparo da mistura, continuamente agitada para dissolver a sacarose. (B) Aspecto do sistema em repouso, ao atingir o equilíbrio sólido-líquido	61
Figura 3.3. Estrutura química de ácidos policarboxílicos (LEHNINGER et al., 2002)	64
Figura 3.4. Estrutura química da glicose (LEHNINGER et al., 2002)	78
Figura 3.5. Estrutura química da frutose (LEHNINGER et al., 2002)	78
Figura 3.6. Estrutura química da sacarose (LEHNINGER et al., 2002).....	79
Figura 3.7. Estrutura química da maltose (LEHNINGER et al., 2002).....	80
Figura 3.8. Divisão da estrutura molecular da glicose em grupos	85
Figura 3.9. Divisão da estrutura molecular da frutose em grupos	85

Figura 4.1. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido policarboxílico (cítrico, málico, malônico e tartárico) a 298,15 K	103
Figura 4.2. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido policarboxílico (oxálico e succínico) a 298,15 K	103
Figura 4.3. pH experimental e calculado para a mistura água + ácido policarboxílico (cítrico, málico, malônico e tartárico) a 298,15 K.....	104
Figura 4.4. pH experimental e calculado para a mistura água + ácido policarboxílico (oxálico e succínico) a 298,15 K.....	105
Figura 4.5. Solubilidade de ácidos policarboxílicos em água entre 278,15 e 338,15 K.....	107
Figura 4.6. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido málico + ácido cítrico a 298,15 K.....	108
Figura 4.7. pH experimental e calculado para a mistura água + ácido málico + ácido cítrico a 298,15 K.....	109
Figura 4.8. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido tartárico + ácido cítrico a 298,15 K	109
Figura 4.9. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + tartarato de potássio a 298,15 K	110
Figura 4.10. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + tartarato de sódio a 298,15 K.....	111
Figura 4.11. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + sacarídeo (frutose, glicose, maltose e sacarose) a 298,15 K.....	114
Figura 4.12. Solubilidade de sacarídeos (frutose, glicose, maltose e sacarose) em água entre 273,15 e 373,15 K.....	115
Figura 4.13. Temperatura de congelamento para a mistura água + sacarídeo (frutose, glicose, maltose e sacarose).....	116
Figura 4.14. Temperatura de ebulição para a mistura água + sacarídeo (frutose, glicose e sacarose)	118

Figura 4.15. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + frutose + glicose + sacarose a 298,15 K	119
Figura 4.16. Temperatura de ebulição experimental e calculada para a mistura água + frutose + glicose + sacarose.....	120
Figura 4.17. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido policarboxílico + sacarídeo a 298,15 K.....	122
Figura 4.18. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido cítrico + glicose entre 298,15 e 308,15 K.....	123
Figura 4.19. Equilíbrio sólido-líquido na mistura água (1) + ácido cítrico (2) + sacarose (3) a 298,15 K.....	124
Figura 4.20. Equilíbrio sólido-líquido na mistura água (1) + ácido málico (2) + sacarose (3) a 298,15 K.....	124
Figura 4.21. Atividade de água experimental e calculada em sistema modelo de suco de laranja a 298,15 K.....	126
Figura 4.22. Atividade de água experimental e calculada em sistema modelo de suco de tangerina a 298,15 K	126
Figura 4.23. Temperatura de congelamento experimental e calculada em sistema modelo de suco de laranja	127
Figura 4.24. Atividade de água experimental e calculada em suco de fruta (abacaxi, limão e tangerina) a 298,15 K.....	129
Figura 4.25. Atividade de água experimental e calculada em suco de fruta (laranja, tangerina e grapefruit) a 298,15 K.....	129
Figura 4.26. pH experimental e calculado em suco de fruta (laranja e tangerina) a 298,15 K.....	130
Figura 4.27. Temperatura de congelamento experimental e calculada em suco de fruta (abacaxi, limão e tangerina).....	130
Figura 4.28. Temperatura de congelamento experimental e calculada em suco de laranja	131

Figura 4.29. Temperatura de ebulição experimental e calculada em suco de laranja	131
Figura 4.30. Efeito de um componente adicional (ácido oxálico) na estimativa de propriedades de equilíbrio em sistema modelo de suco de laranja	134

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1. Ácidos policarboxílicos em sistemas alimentícios	7
Quadro 2.2. Exemplo da composição aproximada de sucos de frutas.....	13
Quadro 2.3. Atividade de água (a_w) e crescimento microbiano.....	24
Quadro 2.4. Valor de pH e crescimento microbiano.....	28
Quadro 2.5. Valor aproximado de pH em alimentos.....	29
Quadro 2.6. Aditivo alimentar e pH recomendado para o seu uso	31
Quadro 2.7. Alimento resfriado ou congelado e temperatura de estocagem.....	36
Quadro 3.1. a_w (298,15 K) de sistemas aquosos saturados com sais	56
Quadro 3.2. Constantes de equilíbrio ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$) a 298,15 K	66
Quadro 3.3. Entalpia e temperatura de fusão para ácidos policarboxílicos.....	71
Quadro 3.4. Dados experimentais para a mistura água (1) + ácido policarboxílico (2).....	72
Quadro 3.5. Parâmetros estruturais para o modelo UNIFAC	73
Quadro 3.6. Energia de interação u_{nn} (K)	74
Quadro 3.7. Energia de interação u_{nm} (K).....	75
Quadro 3.8. Entalpia e temperatura de fusão para sacarídeos.....	81
Quadro 3.9. Dados experimentais para a mistura água (1) + sacarídeo (2).....	84
Quadro 3.10. Divisão em grupos da frutose, glicose, maltose e sacarose.....	86
Quadro 3.11. Parâmetros estruturais para o modelo UNIFAC	87
Quadro 3.12. Parâmetros estruturais para o Anel–Glicose e o Anel–Frutose.....	87
Quadro 3.13. a_w para a mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) + sacarídeo (3).....	90

Quadro 3.14. Solubilidade da sacarose na mistura água (1) + ácido policarboxílico (2).....	90
Quadro 3.15. Sistema modelo de suco de laranja e suco de tangerina	91
Quadro 3.16. Sistema modelo de suco de laranja.....	92
Quadro 3.17. Dados experimentais para sucos de frutas.....	93
Quadro 3.18. Composição aproximada de sucos de frutas.....	94
Quadro 4.1. a_w da mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) a 298,15 K.....	96
Quadro 4.2. a_w da mistura água (1) + ácido málico (2) + ácido cítrico (3) a 298,15 K.....	97
Quadro 4.3. Densidade ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$) da mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) entre 293,15 e 323,15 K.....	98
Quadro 4.4. Densidade ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$) da mistura água (1) + ácido málico (2) + ácido cítrico (3) entre 293,15 e 323,15 K.....	99
Quadro 4.5. Valores de pH da mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) a 298,15 K.....	100
Quadro 4.6. Valores de pH da mistura água (1) + ácido málico (2) + ácido cítrico (3) a 298,15 K	101
Quadro 4.7. Equilíbrio sólido-líquido na mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) + sacarose (3) a 298,15 K.....	101
Quadro 4.8. Parâmetros de interação a_{nm} (K) para sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos.....	102
Quadro 4.9. Desvio (Eq. 4.1) entre a atividade de água experimental e calculada	104
Quadro 4.10. Desvio (Eq. 4.1) entre o pH experimental e calculado a 298,15 K	106
Quadro 4.11. Desvio (Eq. 4.1) entre a solubilidade experimental e calculada ..	107
Quadro 4.12. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada ..	111
Quadro 4.13. Parâmetros de interação a_{nm} (K) para sistemas aquosos com sacarídeos	113

Quadro 4.14. Desvio (Eq. 4.1) entre a atividade de água experimental e calculada	114
Quadro 4.15. Desvio (Eq. 4.1) entre a solubilidade experimental e calculada ..	116
Quadro 4.16. Desvio (Eq. 4.1) entre T_f (K) experimental e calculado	117
Quadro 4.17. Desvio (Eq. 4.1) entre T_b (K) experimental e calculado	118
Quadro 4.18. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada ..	120
Quadro 4.19. Parâmetros de interação a_{nm} (K) para sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos e sacarídeos	122
Quadro 4.20. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada ..	125
Quadro 4.21. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada ..	127
Quadro 4.22. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada ..	132
Quadro 4.23. Sistema modelo de suco de laranja.....	133

NOMENCLATURA

- a atividade, parâmetro de interação (K)
- A_ϕ termo de Debye–Hückel $(g \times \text{mol}^{-1})^{0,5}$
- A_ω área superficial de van der Waals $(\text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1})$
- b parâmetro de interação (K)
- c concentração molar $(\text{mol} \times \text{L}^{-1})$, parâmetro de interação (K)
- ΔC_p calor específico $(\text{J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1})$
- D constante dielétrica (–)
- f fugacidade (–)
- F frequência oscilatória (s^{-1}) , função
- g^E energia de Gibbs em excesso $(\text{J} \times \text{mol}^{-1})$
- ΔH entalpia $(\text{J} \times \text{mol}^{-1})$
- HR umidade relativa (–)
- K_o constante de Van't Hoff $(1856 \text{ g} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1})$
- m massa (g)
- m, n par paramétrico
- n n.º de pontos experimentais
- M massa molar $(\text{g} \times \text{mol}^{-1})$
- Nh n.º de hidratação
- p pressão de vapor (bar)
- P pressão (bar), propriedade

q	medida da área superficial ($\text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$)
r	medida do volume ($\text{cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$)
R	constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$)
T	temperatura (K)
u	energia de interação (K)
V	volume (cm^3)
V_{ω}	volume de van der Waals ($\text{cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$)
x	fração molar (líquido)
X	fração molar (-)
y	fração molar (gás)
w	fração mássica (-)

LETRAS GREGAS

Φ	fração de volume (-)
Γ	coeficiente de atividade residual (-)
I	interação iônica
K	constante de equilíbrio ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$)
N	n.º de pontos experimentais
Θ	fração de área superficial (-)
Ψ	parâmetro de interação adimensional (-)
Z	valor de coordenação (-)
β	parâmetro (-)
δ	desvio relativo
ε	valor absoluto da carga iônica
ϕ	coeficiente de fugacidade (-)
γ	coeficiente de atividade (-)
φ	fração de volume (-)

v	n.º grupos
θ	fração de área superficial (-)
ρ	densidade ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$)
τ	período oscilatório (s)
v	volume molar ($\text{L} \times \text{mol}^{-1}$)

SOBRESCRITOS

*	assimétrico
C	combinatorial
FH	Flory–Huggins
H	hidratado
i	componente
L	fase líquida
LR	longo alcance
o	componente puro, referencial
∞	diluição infinita
R	residual
S	fase sólida
SR	curto alcance
V	fase vapor

SUBSCRITOS

l	água
b	ebulição
c	crítica
f	fusão
i	componente, propriedade

j	componente
k	grupo
l	grupo
m	grupo
n	grupo, ponto experimental
o	componente puro, concentração inicial
s	soluto, solvente
w	água

RESUMO

Ácidos policarboxílicos ocorrem amplamente em suco de fruta, molho de tomate, leite fermentado e extrato de café. Açúcares compreendem principalmente mono e dissacarídeos, ocorrendo naturalmente em frutas, leite, mel e vegetais. Ácidos policarboxílicos e açúcares constituem as principais substâncias solúveis do suco de fruta. A medida experimental e a estimativa de propriedades de equilíbrio em sistemas alimentícios despertam grande interesse no campo de ensino e pesquisa, bem como na esfera industrial. O presente trabalho teve como principal objetivo correlacionar e prever propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos e açúcares, a partir do modelo UNIFAC (UNiversal Functional-group Activity Coefficient), ampliado para considerar a dissociação parcial do ácido policarboxílico. O modelo desenvolvido correlaciona e prevê adequadamente a atividade de água, pH, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição em sistemas aquosos simples e complexos com ácidos policarboxílicos e sacarídeos. O modelo prevê adequadamente a atividade de água, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição em sucos de frutas (abacaxi, laranja, limão, tangerina e grapefruit), a partir de sua composição em ácidos policarboxílicos e sacarídeos, com desvio igual a 0,46 %, 0,47 % e 0,04 %, respectivamente. O resultado para o pH, com desvio comparativamente maior (6,60 %), poderia ser melhorado considerando a composição exata do suco de fruta, apesar de sua variabilidade com o cultivo, geografia, maturidade, sazonalidade e variedade da fruta.

SUMMARY

Polycarboxylic acids are important constituents of coffee extract, fermented milk, fruit juice and tomato paste. Sugars occur extensively in food systems like fruit, honey, milk and vegetable. Polycarboxylic acids and sugars are the main soluble solids in fruit juice. Experimental measurement and estimation of equilibrium properties are of great value in research and industrial field. The aim of the present work was to correlate and predict equilibrium properties in aqueous polycarboxylic acid and sugar systems, by using the UNIFAC (UNIversal Functional-group Activity Coefficient) model, which was extended to take into account the partial dissociation of the polycarboxylic acid. The developed model did accurately correlate and predict water activity, pH, solubility, freezing point and boiling temperature in binary, ternary and complex aqueous systems with polycarboxylic acids and sugars. Water activity, freezing point and boiling temperature of fruit juices (grapefruit, lemon, orange, pineapple and tangerine) were accurately predicted, by using their polycarboxylic acid and sugar composition, with deviation of 0.46 %, 0.47 % and 0.04 %, respectively. The pH deviation (6.60 %) could be improved by considering the fruit juice exact composition, despite its variability with fruit cultivation, geography, maturity, season and variety.

1. INTRODUÇÃO

Ácidos policarboxílicos ocorrem amplamente em suco de fruta, molho de tomate, leite fermentado e extrato de café. Apresentam extensa aplicabilidade e multifuncionalidade no processamento do alimento, com papel acidificante, emulsificante, flavorizante, seqüestrante e tamponante. Ácidos policarboxílicos constituem eletrólitos potenciais, por se dissociarem parcialmente em sistemas aquosos.

Açúcares compreendem principalmente mono (frutose, galactose, glicose, manose) e dissacarídeos (lactose, maltose, sacarose, trealose), ocorrendo naturalmente em frutas, leite, mel e vegetais. Conferem ao alimento um sabor doce, com ampla aplicabilidade no processamento de bala, biscoito, bolo, caramelo, chocolate, fruta em calda, leite condensado, refrigerante, sorvete e suco de fruta.

O suco de fruta constitui um produto muito apreciado e consumido, devido ao seu sabor e alto valor nutricional. A composição química de sucos de frutas varia com o cultivo, geografia, maturidade, sazonalidade e variedade da fruta, o que dificulta muito a sua medida exata.

Ácidos policarboxílicos e açúcares constituem as principais substâncias solúveis do suco de fruta. Ácidos policarboxílicos consistem principalmente em cítrico, málico, oxálico e tartárico, dependendo do tipo de fruta. Açúcares incluem principalmente frutose, glicose e sacarose.

A medida experimental e a estimativa de propriedades de equilíbrio (como a_w , pH, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição) em sistemas alimentícios despertam grande interesse no campo de ensino e pesquisa, bem como na esfera industrial.

A atividade de água (a_w) permite quantificar o grau de liberdade da água contida no alimento, bem como sua disponibilidade para atuar como solvente ou participar em reações químicas e bioquímicas, sendo uma propriedade comumente empregada para indicar a estabilidade do alimento.

O pH representa a medida do teor hidrogeniônico em um sistema, constituindo uma importante propriedade no controle do crescimento microbiano e da atividade enzimática e química no alimento.

O abaixamento da atividade de água e do pH do alimento permite retardar o crescimento microbiano e controlar reações enzimáticas e químicas.

A solubilidade desempenha importante papel na etapa de preparo do produto, bem como no controle do processo de aquecimento e resfriamento, em particular quando se deseja favorecer ou evitar que um determinado componente precipite.

A temperatura de congelamento desempenha papel fundamental no controle do processo de crioconcentração, bem como no resfriamento e congelamento do alimento, enquanto a temperatura de ebulição desperta particular interesse no desenho industrial de evaporadores de múltiplo efeito e no controle do processo de evaporação.

O modelo UNIFAC (UNiversal Functional-group Activity Coefficient), com base no conceito de contribuição de grupos, tem apresentado expressiva aplicabilidade na estimativa de propriedades de equilíbrio em sistemas alimentícios, biológicos, bioquímicos e químicos. No entanto, o comportamento de eletrólitos potenciais em sistemas aquosos tem sido pouco considerado na literatura especializada.

O modelo mencionado assume que o coeficiente de atividade de um fluido constitui a soma da contribuição de cada grupamento da estrutura molecular do sistema. Um grupo funcional pode estar presente em uma grande quantidade de constituintes, o que permite determinar propriedades de um elevado número de fluidos a partir de um número relativamente menor de variáveis, as quais descrevem a contribuição de grupos individuais.

O presente trabalho tem como objetivos:

- (1) Determinar experimentalmente propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos, com limitada disponibilidade na literatura.
- (2) Modelar e prever propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos a partir do modelo UNIFAC, ampliado para incluir o comportamento do eletrólito na mistura.
- (3) Modelar e prever propriedades de equilíbrio, empregando o modelo UNIFAC, em sistemas aquosos com açúcares.
- (4) A partir da metodologia desenvolvida em (2) e (3), modelar e prever propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos simples e complexos (modelo de sucos de frutas), com ácidos policarboxílicos e açúcares.
- (5) Avaliar a aplicabilidade do modelo desenvolvido na estimativa de propriedades de equilíbrio em sucos de frutas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS EM SISTEMAS ALIMENTÍCIOS

Ácidos policarboxílicos são compostos bioquímicos que ocorrem extensivamente em sistemas alimentícios como suco de fruta, molho de tomate, leite fermentado e extrato de café. Em sucos de frutas consistem principalmente em cítrico, málico, oxálico e tartárico, dependendo do tipo de fruta. Contribuem para o desenvolvimento do sabor em sucos determinando, em particular, um característico sabor amargo (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; SOULE & GRIERSON, 1986; TING & ROUSEFF, 1986).

A presença de ácidos é responsável pelo baixo valor do pH (em torno de 1,5 a 4,5) de sucos, permitindo o abrandamento do tempo e da temperatura durante o processamento, o que diminui o efeito prejudicial do calor na qualidade do produto. Tem a vantagem adicional de prevenir o crescimento de microorganismos potencialmente prejudiciais à qualidade do alimento (ARAÚJO, 1995; CHEN, 1993).

Ácidos policarboxílicos apresentam mais de um grupo carboxila em sua estrutura e constituem eletrólitos fracos, com dissociação parcial em sistemas aquosos, apresentando ampla aplicação no processamento de alimentos. Obtêm-se ácidos policarboxílicos a partir de uma fonte natural, de processo fermentativo ou sinteticamente (FRANCIS, 1999; OKIYAMA, 2004).

O seu efeito antimicrobiológico relaciona-se com a forma não-dissociada, cuja concentração depende do pKa do ácido policarboxílico, i. e., pH, no qual 50%

da molécula se encontra na forma dissociada, e do pH do meio. Acredita-se que a forma não-dissociada do ácido atravessa a membrana celular, tornando-se ionizada no interior da célula. A concentração intracelular do ácido altera o funcionamento normal do gradiente relacionado ao sistema de transporte da membrana celular (ARAÚJO, 1995; LINDSAY, 1985).

Comumente se incorporam ácidos policarboxílicos em cerveja e refrigerante para desenvolver um sabor amargo, bem como para intensificar o sabor de outros agentes flavorizantes naturais ou artificiais. Ácidos policarboxílicos desempenham um importante papel na estabilidade do alimento por atuarem como seqüestrantes ao se complexarem com metais, inibindo seu efeito catalisador sobre reações de oxidação (em óleos e gorduras) e o escurecimento da fruta e do vegetal durante o processamento. Em conjunto com seus sais, ácidos policarboxílicos apresentam excelente efeito tamponante, o que contribui para a estabilidade do pH do alimento no decorrer do processamento. Ácidos policarboxílicos reagem com monoglicérides, resultando em ésteres com alta capacidade emulsionante (ARAÚJO, 1995; FRANCIS, 1999; LINDSAY, 1985; OKIYAMA, 2004).

O Quadro 2.1 descreve, de forma concisa, a aplicabilidade de ácidos policarboxílicos em sistemas alimentícios.

2.2. AÇÚCARES EM SISTEMAS ALIMENTÍCIOS

Carboidratos representam a principal fonte de energia alimentar, contribuindo com 40 a 80% do total de energia consumida.

Dividem-se em poli- hidroxí- ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros (FAO/WHO, 1998).

Classificam-se segundo o grau de polimerização como açúcares, oligossacarídeos e polissacarídeos (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

Quadro 2.1. Ácidos policarboxílicos em sistemas alimentícios *

Ácido	Fonte natural	Uso funcional	Produto alimentício
cítrico	abacaxi, framboesa, laranja, limão, morango, tangerina	acidificante, emulsificante, flavorizante, seqüestrante, tamponante	aperitivo, carne, cerveja, doce, biscoito, bolo, fermento, fruta desidratada, fruto do mar, gelatina, geléia, óleo e gordura, laticínio, mistura para sopa, molho, refrigerante, sorvete, suco de fruta, vegetal congelado, vinho
málico	cereja, maçã, pêssego	acidificante, flavorizante, seqüestrante	aperitivo, extrato de tomate, fruta desidratada, geléia, molho, suco de fruta, vegetal congelado, vinho
malônico	maracujá, uva	flavorizante	mate, refrigerante
oxálico	abacaxi, morango	seqüestrante	óleo e gordura
succínico	manga, maçã	emulsificante, seqüestrante, tamponante	massa, mistura para sopa, pudim, vinho
tartárico	uva	acidificante, emulsificante, flavorizante, seqüestrante, tamponante	biscoito, bolo, doce, fermento, refrigerante, sorvete, suco de fruta, vinho

* ARAÚJO (1995), BATES et al. (2001), CHEN (1993), FRANCIS (1999), LINDSAY (1985), OKIYAMA (2004), SOULE & GRIERSON (1986), TING & ROUSEFF (1986).

Cada grupo mencionado ainda pode ser subdividido com base em sua composição em monossacarídeos. Açúcares compreendem monossacarídeos (frutose, galactose, glicose, manose), dissacarídeos (lactose, maltose, sacarose, trealose) e polióis (manitol, sorbitol, xilitol). Oligossacarídeos incluem estaquiose, fruto-oligossacarídeos, rafinose e malto-oligossacarídeos (como a maltodextrina, proveniente da hidrólise do amido). O grupo final relaciona-se aos polissacarídeos que compreendem o amido (amilose, amilopectina, amido modificado), celulose, hemicelulose, goma, mucilagem e pectina (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

Como fonte alimentar de carboidratos destacam-se cereais, frutas, leite e vegetais.

Convencionalmente, aplica-se o termo “açúcares” para descrever mono e dissacarídeos. Por outro lado, emprega-se o termo “açúcar” para descrever a sacarose.

Em alimentos, encontram-se principalmente frutose, glicose, lactose e sacarose. Em menor quantidade, encontram-se arabinose e xilose na fruta, galactose em leite fermentado e maltose no amido hidrolisado.

2.2.1. Monossacarídeos

A glicose (dextrose) ocorre em frutas, mel, vegetais e xarope de milho (em geral como resultado da hidrólise do amido e da sacarose), comumente na forma enantiomérica D. Pode ser empregada como ingrediente alimentar no preparo de chocolate, refresco e sorvete, devido à sua higroscopicidade e por conferir ao alimento um sabor doce (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

A frutose (levulose) consiste em um isômero estrutural da glicose, sendo encontrada principalmente em frutas e mel (em geral como resultado da hidrólise da sacarose), comumente na forma enantiomérica D. Apresenta alto poder edulcorante, sendo empregada como ingrediente alimentar no preparo de biscoito,

bolo, caramelo, chocolate, geléia e refrigerante (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

A glicose e a frutose por serem, respectivamente, uma aldo-hexose e uma ceto-hexose apresentam potencial redutor e, portanto, alta reatividade com aminoácidos resultando na reação de Maillard ou escurecimento, a qual contribui para o desenvolvimento da cor e do sabor em carne assada, cerveja, chocolate e crosta de pão (ARAÚJO, 1995).

2.2.2. Dissacarídeos

A sacarose (α -D-Glicopiranosil- β -D-Frutfuranosídio) consiste no principal dissacarídeo que integra a dieta, sendo encontrada principalmente em bagas, frutas, mel e vegetais. A sacarose, um composto não-redutor, pode ser comercialmente preparada a partir da beterraba ou cana. Confere ao alimento um sabor doce e melhora a sua viscosidade, sendo empregada como ingrediente alimentar no preparo de bala, biscoito, bolo, doce, fruta em calda, geléia, leite condensado, sobremesa, sorvete e suco de fruta. Quando em maior quantidade, a sacarose apresenta alto potencial osmótico, prolongando a estabilidade do alimento (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

A lactose (4-O- β -D-Galactopiranosil-D-Glicose) é um dissacarídeo redutor encontrado no leite e em seus derivados, como iogurte, manteiga, queijo, ricota e sorvete. O soro do leite, por apresentar alto teor de lactose, é empregado como ingrediente alimentar no preparo de achocolatado, carne processada, etc (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

2.2.3. Polióis

Denominam-se polióis os monossacarídeos e dissacarídeos em que ocorreu a redução da aldose e cetose ao grupamento hidroxila.

O manitol, sorbitol e xilitol, por exemplo, encontram-se em pequena quantidade em frutas e vegetais. Devido ao seu poder edulcorante, empregam-se polióis como ingrediente alimentar no processamento de biscoito, chocolate, goma de mascar e refrigerante (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

2.3. SUCOS DE FRUTAS

O suco de fruta é um produto amplamente apreciado e consumido, devido ao seu sabor e alto valor nutricional, sendo uma fonte expressiva de vitamina (A, complexo B, C, E, K) e geralmente apresentando baixo teor de gordura (DELLA TORRE et al., 2003; SUGAI et al., 2002).

O Brasil se destaca como grande produtor de sucos de frutas, em particular de suco de laranja, exportando em torno de 34% e 54% de suco de laranja concentrado e congelado para o mercado americano e europeu, respectivamente (DELLA TORRE et al., 2003; SILVA et al., 1998).

2.3.1. Composição química

A composição química de sucos de frutas varia muito com o cultivo, geografia, maturidade, sazonalidade e variedade da fruta, o que dificulta a sua medida exata. Comercialmente, o suco de fruta pode ser considerado como uma mistura aquosa complexa contendo ácidos policarboxílicos, açúcares, constituintes do aroma, gordura, minerais, pectina, pigmento, proteínas e vitaminas. Prepara-se o suco de fruta clarificado separando a fase fluida de substâncias insolúveis. Por outro lado, o suco de fruta com polpa (néctar) apresenta partículas sólidas insolúveis (CHEN, 1993; CORREA & FARIA, 1999).

A água constitui o principal componente do suco de fruta. O oxigênio encontra-se dissolvido no suco, proveniente do rompimento da estrutura da fruta,

durante o seu esmagamento para extrair o suco. O suco extraído deve ser processado rapidamente para evitar a atividade oxidativa, a qual afeta a qualidade nutricional e sensorial do produto. Durante o processamento do suco de laranja, o qual apresenta alto teor de ácido ascórbico (vitamina C), o O₂ pode ser efetivamente removido por um desaerador à vácuo. Tal procedimento evita que o ácido ascórbico converta-se em ácido deidroascórbico, o que posteriormente resulta no surgimento de um pigmento de cor escura, causando o escurecimento do suco (ARAÚJO, 1995; BATES et al., 2001; CHEN, 1993; CORREA & FARIA, 1999).

Ácidos policarboxílicos e açúcares constituem as principais substâncias solúveis em sucos de frutas. Ácidos policarboxílicos consistem principalmente em cítrico (abacaxi, framboesa, laranja, limão, morango, tangerina), málico (cereja, maçã, pêssigo), oxálico (abacaxi, morango) e tartárico (uva). Açúcares incluem principalmente a frutose, glicose e sacarose (CHEN, 1993; FRANCIS, 1999; SOULE & GRIERSON, 1986; TING & ROUSEFF, 1986).

Constituintes do aroma (álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, substâncias heterocíclicas) ocorrem em quantidade muito pequena e apresentam alta volatilidade. A composição química do aroma é altamente complexa e mesmo uma pequena alteração pode afetar significativamente a qualidade sensorial do suco. Desta forma, o processamento do suco de fruta deve ser projetado com o objetivo de diminuir a alteração e a perda de constituintes do aroma (CHEN, 1993; CORREA & FARIA, 1999).

Sucos de frutas constituem uma fonte natural de minerais (Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na) e vitaminas (A, complexo B, C, E, K). Adicionalmente à sua importância nutricional, a vitamina C (encontrada geralmente em acerola, goiaba, laranja, lima, limão, manga, morango e tangerina) atua como antioxidante e conservante. É comumente empregada como aditivo alimentar em carne processada, cerveja e vinho (ARAÚJO, 1995; CARTER, 1993; CHEN, 1993; DELLA TORRE et al., 2003; SUGAI et al., 2002).

A pectina na fruta verde ocorre como protopectina, a qual é insolúvel em água. A protopectina na fruta madura converte-se em hidro-pectina, a qual se dissolve no suco como colóide, resultando em aumento da viscosidade e o turvamento do suco. Durante o processamento do suco, a pectina em suspensão pode ser removida por meio do processo de clarificação (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; CORREA & FARIA, 1999; DAUTHY, 1995; TING & ROUSEFF, 1986).

Proteínas ocorrem em sucos de frutas na forma coloidal. Coagulam durante o aquecimento, podendo contribuir para o turvamento do suco. O esmagamento da fruta danifica a sua integridade celular, liberando enzimas que podem degradar qualquer substância orgânica presente no suco. A enzima polifenol oxidase (PPO), por exemplo, encontra-se praticamente em todo vegetal. Ao ser liberada pode causar o escurecimento do alimento e afetar a sua qualidade sensorial e nutricional. A inativação enzimática no suco ocorre geralmente por meio do aquecimento. (ARAÚJO, 1995; BATES et al., 2001; CHEN, 1993; CORREA & FARIA, 1999, DAUTHY, 1995; TING & ROUSEFF, 1986).

O Quadro 2.2 exemplifica a composição química aproximada de sucos de abacaxi, laranja, maçã e uva.

2.3.2. Processamento

No processamento de sucos de frutas se destacam as operações unitárias de pasteurização e concentração, a qual pode ser realizada por evaporação, crioconcentração e osmose inversa.

O suco de fruta integral é pasteurizado com base no binômio tempo/temperatura requerido para a inativação enzimática, o qual é igualmente suficiente para limitar o crescimento microbiano (BATES et al., 2001; DAUTHY, 1995; DELLA TORRE et al., 2003; CHEN, 1993; SUGAI et al., 2002, TING & ROUSEFF, 1986).

Quadro 2.2. Exemplo da composição aproximada de sucos de frutas *

Componente	Abacaxi	Laranja	Maçã	Uva
$\text{g} \times (0,1 \text{ kg})^{-1}$				
água	86	88–92	88	82
ácido cítrico	0,7–0,9	0,4–1,5	0,005–0,04	0,02–0,05
ácido málico	0,1–0,2	0,1–0,3	0,2–1,3	0,3–0,7
ácido tartárico	—	—	—	0,5–1,1
frutose	2,1–2,4	1,6–3,0	3,0–10,5	8,0
glicose	2,1–2,4	1,0–2,6	1,8–4,1	7,8
sacarose	8,4–9,5	3,1–5,1	0,5–5,6	0,2–2,3
gordura	0,1	0,1	—	—
proteínas	0,4–0,5	0,4–1,1	0,03–0,2	0,1–0,2
cinzas **	0,2–0,5	0,3–0,5	0,1–0,3	0,2–0,4
$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$				
constituintes voláteis	50–500	30–45	40–60	—
vitaminas	110–166	300–800	2–40	20–25

* CHEN (1993)

** Elementos inorgânicos incombustíveis (minerais)

Pode ser aplicada ao suco uma temperatura de 96 °C durante 30 s, por exemplo, por meio de um trocador de calor de placa ou tubular. O processo altera pouco o aroma e o valor nutricional do suco. O produto é subseqüentemente resfriado, geralmente pelo contato indireto com o suco fresco que entra no trocador de calor, sendo posteriormente envasado e refrigerado a uma temperatura abaixo de 10 °C para manter a estabilidade do produto (BATES et al.,

2001; DAUTHY, 1995; DELLA TORRE et al., 2003; CHEN, 1993; SUGAI et al., 2002, TING & ROUSEFF, 1986).

A Figura 2.1 ilustra o processo anteriormente descrito.

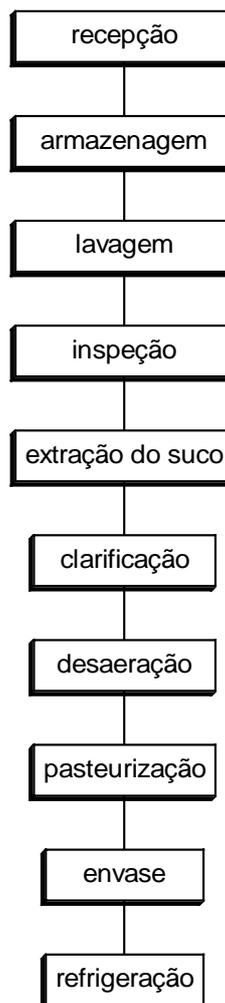


Figura 2.1. Processamento do suco de fruta pasteurizado.

Dentro do procedimento aplicado ao suco de fruta, previamente ao seu aquecimento, destacam-se as operações unitárias de clarificação e desaeração.

Aplica-se a clarificação quando se deseja remover os constituintes que causam o turvamento do suco de fruta. O suco clarificado pode ser obtido por: (I) Centrifugação, a qual remove principalmente fragmentos de casca e polpa, sendo geralmente considerada como uma pré-clarificação. (II) Clarificação enzimática, a qual se baseia na hidrólise parcial ou total da pectina em seus constituintes solúveis (como ácido galacturônico, frutose e xilose), a partir do emprego de um preparado contendo despolimerases e esterases. Aplica-se em seguida um aquecimento moderado para a inativação enzimática. (III) Ultrafiltração, a qual consiste em um processo de separação por membranas empregado para fracionar misturas contendo macromoléculas. Pode ser aplicada durante o processamento do suco, removendo principalmente celulose, hemicelulose, pectina, proteínas em suspensão e tanino (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; CORREA & FARIA, 1999; DAUTHY, 1995; TING & ROUSEFF, 1986).

Como anteriormente mencionado, a desaeração tem como objetivo remover o O₂ dissolvido no suco de fruta, sendo geralmente empregado um desaerador à vácuo.

A concentração de sucos de frutas tem como finalidade prolongar sua estabilidade e diminuir o custo da embalagem, estocagem e transporte. O concentrado pode ser empregado para reconstituir o suco de fruta (especialmente na entressafra), no preparo de suco misto, iogurte, massa para bolo, pudim e sorvete. Por apresentar a relação açúcar/ácido com um valor geralmente entre 10 e 20, o suco de fruta concentrado pode ser considerado como uma mistura concentrada de açúcares e ácidos. Sua elevada pressão osmótica e alta acidez limitam a atividade enzimática e o crescimento microbiano, resultando em um produto com maior estabilidade (BATES et al., 2001; CHEN, 1993).

A evaporação é o principal processo empregado para concentrar leite, polpa de tomate, suco de fruta e xarope. Emprega-se em geral um evaporador de múltiplo efeito, o qual requer menor quantidade de energia que o de efeito simples (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; NAGATO et al., 2003).

O suco de fruta concentrado é subseqüentemente resfriado ou congelado e embalado em recipiente adequado, sendo estocado a uma temperatura inferior a -10 °C. O emprego de calor durante o processo resulta em perda de constituintes do aroma e vitamina (principalmente C). Um procedimento atualmente empregado consiste em recuperar parcialmente o aroma e o reincorporar posteriormente ao produto (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; NAGATO et al., 2003).

O processo de concentração do suco de fruta é ilustrado na Figura 2.2.

A crioconcentração envolve o congelamento parcial do produto e a subseqüente retirada de cristais de gelo puro que resultaram do processo. O fluido remanescente constitui o produto concentrado. O processo é baseado no conceito da depressão do ponto de congelamento e envolve o equilíbrio sólido-líquido, sendo atualmente empregado para concentrar cerveja, extrato de café, suco de fruta e vinho (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995).

O emprego da crioconcentração diminui a perda de constituintes do aroma e vitamina C, resultando em um produto com alta qualidade sensorial e nutricional. O custo relativamente maior deste processo ainda limita seu uso comercial em larga escala (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995).

O processo de osmose inversa consiste em aplicar, sobre uma mistura, uma pressão superior à sua pressão osmótica, resultando na passagem do solvente por uma membrana, a qual retém o soluto. A osmose inversa é empregada principalmente para concentrar constituintes solúveis do soro de leite. O alto teor em soluto do suco de fruta requer o emprego de uma elevada pressão operacional, limitando a aplicabilidade do processo.. Entretanto, a osmose inversa pode ser comercialmente aplicada para uma pré-concentração do suco de fruta, consistindo em uma etapa preliminar à evaporação (CHEN, 1993; SÁ et al., 2003; SILVA et al., 1998).

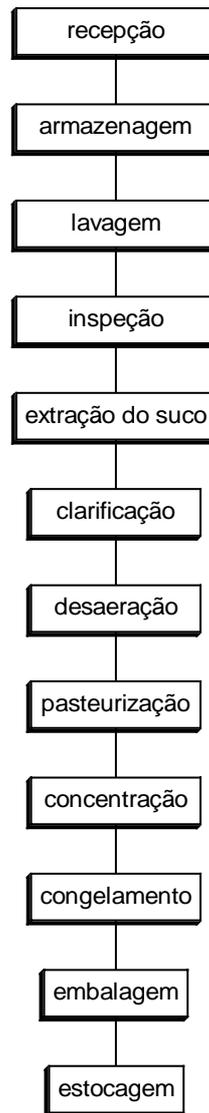


Figura 2.2. Processamento do suco de fruta concentrado.

O emprego da osmose inversa em suco de abacaxi e laranja, previamente à evaporação, resultou em menor consumo de energia e um concentrado com melhor qualidade nutricional e sensorial. O uso combinado da ultrafiltração permite diminuir o valor da pressão transmembrana requerida na osmose inversa,

facilitando o processo de pré-concentração do suco de fruta (CHEN, 1993; SÁ et al., 2003; SILVA et al., 1998).

2.4. PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO

Para se obter de maneira eficiente e a um custo menor um produto com alta qualidade nutricional e sensorial, torna-se fundamental o conhecimento de propriedades de equilíbrio do alimento (como atividade de água, pH, solubilidade, temperatura de congelamento e ebulição) durante o seu preparo, processamento, embalagem e estocagem (CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; FENNEMA, 1985; TAOUKIS et al., 1997).

2.4.1. Atividade de água (a_w)

2.4.1.1. Conceito e impacto na estabilidade do alimento

A água no alimento pode estar quimicamente ligada ao soluto (covalentemente, por ligação dipolo-dipolo, etc), adsorvida superficialmente à matriz do alimento, retida intermolecularmente por efeito capilar ou relativamente livre. Na forma livre, a água favorece o crescimento microbiano e atua como meio de transporte em reações enzimáticas e químicas. O teor de umidade representa a medida da quantidade de água no alimento. A atividade de água permite quantificar o grau de liberdade da água contida no alimento, bem como sua disponibilidade para atuar como solvente ou participar em reações químicas e bioquímicas, sendo uma propriedade amplamente empregada para indicar a estabilidade do alimento (CHEN, 1987; FENNEMA, 1985; LERICI et al., 1983; TAOUKIS et al., 1997).

O equilíbrio, envolvendo um componente i em um sistema líquido–gás pode ser expresso como (LEVINE, 1995; PRAUSNITZ et al., 1998; REID et al., 1987; SANDLER, 1998):

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.1)$$

em que f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida e f_i^V é a fugacidade do componente i na fase vapor, em uma determinada temperatura e pressão.

A fugacidade na fase líquida é expressa como:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{o,L} \quad (2.2)$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade do componente i , x_i é a fração molar do componente i e $f_i^{o,L}$ é a fugacidade do componente i puro na fase líquida.

A atividade do componente i (a_i) em um sistema é expressa como a relação entre f_i^L e $f_i^{o,L}$:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i^L}{f_i^{o,L}} \quad (2.3)$$

O coeficiente de atividade pode ser relacionado à energia de Gibbs em excesso, como apresentado abaixo:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.4)$$

em que g^E é a energia de Gibbs em excesso ($J \times mol^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($J \times mol^{-1} \times K^{-1}$) e T é a temperatura do sistema (K).

O coeficiente de atividade de um componente em um sistema representa o grau de não-idealidade do sistema, i.e., quantifica o desvio do comportamento ideal. Um componente em uma mistura ideal apresenta coeficiente de atividade igual a 1, resultando em energia de Gibbs em excesso igual a 0.

A fugacidade na fase vapor é expressa como:

$$f_i^V = \phi_i y_i P \quad (2.5)$$

em que ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i , y_i é a fração molar do componente i e P é a pressão da mistura (bar).

Similarmente ao coeficiente de atividade, o coeficiente de fugacidade do componente na fase vapor representa o grau de não-idealidade do sistema, i.e., quantifica o desvio do comportamento ideal. Um componente em uma mistura ideal de gases apresenta coeficiente de fugacidade igual a 1.

Em um valor baixo de pressão (~ 1 atm), o comportamento da fase vapor pode ser considerado ideal ($\phi_i = 1$), e a fugacidade pode ser expressa como:

$$f_i^V = P_i = y_i P \quad (2.6)$$

em que P_i é a pressão parcial do componente i na fase vapor.

Adicionalmente, assumindo um valor baixo de pressão, a fugacidade do componente i puro na fase líquida ($f_i^{0,L}$) pode ser representada como:

$$f_i^{0,L} = P_i^0 \quad (2.7)$$

em que P_i^o é a pressão de vapor do componente i puro.

Igualando f_i^L e f_i^V resulta em:

$$\gamma_i x_i P_i^o = P_i \quad (2.8)$$

A atividade do componente i pode ser expressa como:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^o} \quad (2.9)$$

Considerando a água como um componente de uma amostra, a Eq. (2.9) pode ser reescrita como (CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; FENNEMA, 1985; TAOUKIS et al., 1997):

$$a_w = \gamma_w x_w = \frac{p_w}{p_w^o} \quad (2.10)$$

sendo

$$\frac{p_w}{p_w^o} = \frac{HR}{100} \quad (2.11)$$

em que a_w é a atividade de água, γ_w é o coeficiente de atividade da água, x_w é a fração molar da água, p_w é a pressão parcial do vapor de água, p_w^o é a pressão de vapor da água e HR é a umidade relativa do ar circundante, em equilíbrio com a amostra na temperatura determinada.

A pressão parcial do vapor de água diminui com o aumento do teor de soluto, resultando no abaixamento da atividade de água, como mostrado na Eq. (2.10).

Por ser uma propriedade coligativa, a atividade de água influencia o ponto de congelamento e o ponto de ebulição de um sistema. À medida que o valor de a_w diminui, ocorre o abaixamento da temperatura de congelamento e o aumento da temperatura de ebulição (CHEN, 1987; LERICI et al., 1983).

O aumento na atividade de água é comumente seguido por um aumento no teor de umidade, entretanto em uma forma não-linear. Em uma determinada temperatura, a atividade de água pode ser relacionada ao teor de umidade do alimento por uma isoterma de sorção, como exemplificado na Figura 2.3, para pêra (PARK et al., 2001).

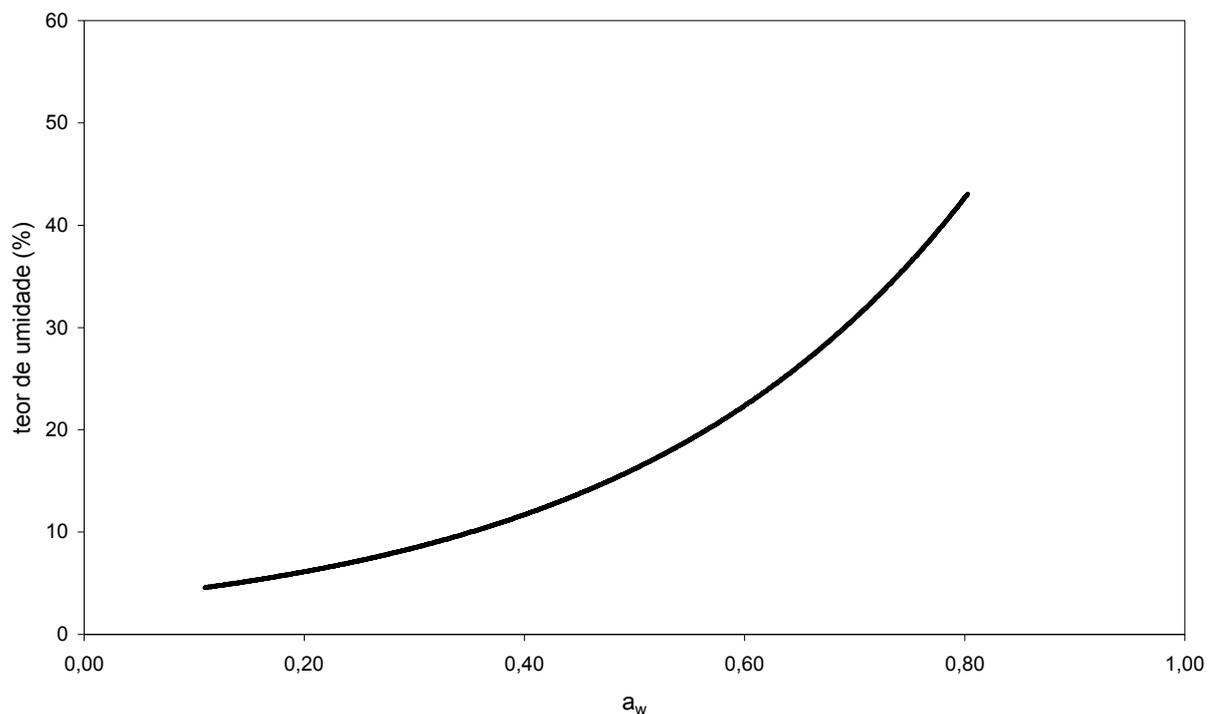


Figura 2.3. Isoterma de sorção em pêra a 60 °C (adaptado de PARK et al., 2001).

A medida e o controle da atividade de água permitem retardar o crescimento microbiano e controlar reações enzimáticas e químicas. O abaixamento da atividade de água em um alimento com alto teor de umidade (umidade maior que 50% e a_w superior a 0,85) pode ocorrer por: (I) Retirada parcial da água presente no alimento. (II) Incorporando ao alimento um componente com alta capacidade umectante (NaCl, sacarose, etc) (ARAÚJO, 1995; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; FENNEMA, 1985).

Para a retirada parcial da água do alimento aplicam-se a crioconcentração, evaporação, osmose inversa e secagem (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; SILVA et al., 1998). O sal (NaCl) é comumente empregado no preparo de charque (SABADINI et al., 2001). De forma similar, a sacarose é amplamente empregada no preparo de doce em pasta, fruta em calda e glaceada, geléia e leite condensado (ARAÚJO, 1995; BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998; FENNEMA, 1985).

O abaixamento da atividade de água pode resultar em um alimento com teor intermediário de umidade ou baixo teor de umidade. O alimento com teor intermediário de umidade (umidade entre 15 e 50% e a_w entre 0,60 e 0,85) requer tratamento adicional (abaixamento do pH, aquecimento moderado, congelamento, resfriamento, etc) para prolongar sua estabilidade. O produto com baixo teor de umidade (umidade menor que 25% e a_w inferior a 0,60), adequadamente embalado e estocado, apresenta estabilidade relativamente longa (ARAÚJO, 1995; CHEN, 1993)

O crescimento de bactérias comumente ocorre em a_w superior a 0,85. Fungos e leveduras geralmente crescem em uma faixa de a_w entre 0,65 e 0,85 (DAUTHY, 1995; DODDS, 1989; FONTANA, 2000; ROLAND & BEUCHAT, 1984).

O Quadro 2.3 apresenta valores de a_w a partir dos quais ocorre o retardamento do crescimento microbiano no alimento.

Quadro 2.3. Atividade de água (a_w) e crescimento microbiano *

a_w^{**}	Alimento	Microorganismo
0,95	carne fresca, fruta, leite, peixe, ovo, vegetal	<u>Bacillus</u> , <u>Clostridium perfringens</u> , <u>Escherichia</u> , <u>Shigella</u> , <u>Proteus</u> , <u>Pseudomonas</u>
0,91	carne curada, queijo (Cheddar, Provolone)	<u>Clostridium botulinum</u> , <u>Lactobacillus</u> , <u>Listeria</u> , <u>Pediococcus</u> , <u>Salmonella</u> , <u>Serratia</u> , <u>Vibrio parahaemolyticus</u>
0,87	bolo, margarina, queijo ralado desidratado, salame	<u>Micrococcus</u> , levedura (<u>Hansenula</u> , <u>Torulopsis</u>)
0,80	farinha, leite condensado, suco de fruta concentrado, xarope	<u>Staphylococcus aureus</u> , fungo (<u>Penicillium</u>), levedura (<u>Saccharomyces</u>)
0,75	carne salgada, cobertura para bolo, doce em pasta, fruta glaceada	bactéria halofílica, fungo (<u>Aspergillus</u>)
0,65	fruta desidratada, geléia	fungo xerofílico (<u>Aspergillus chevalieri</u>), levedura (<u>Saccharomyces bisporus</u>)
0,60	caramelo, chocolate, fruta desidratada (umidade ~ 10–20%), mel	fungo (<u>Aspergillus echinulatus</u>), levedura osmofílica (<u>Saccharomyces rouxii</u>)
< 0,50	biscoito (umidade ~ 4%), espaguete (umidade ~ 12%), leite em pó (umidade ~ 2%), sopa desidratada (umidade ~ 5%), tempero (umidade ~ 10%), vegetal desidratado (umidade ~ 5%)	—

* DAUTHY (1995), DODDS (1989), FONTANA (2000), ROLAND & BEUCHAT (1984)

** Valor de a_w a partir do qual ocorre o retardamento do crescimento do microorganismo no alimento

A atividade enzimática ocorre principalmente em a_w superior a 0,80. A oxidação de lipídeos ocorre rapidamente em a_w entre 0,55 e 0,85. Entretanto, um valor de a_w muito baixo (inferior a 0,20), aumenta a susceptibilidade do alimento ao O_2 e acelera o processo de oxidação. A reação de Maillard ocorre principalmente em a_w entre 0,50 e 0,80. Em um valor de a_w elevado, o efeito diluente da água retarda a oxidação de lipídeos e a reação de Maillard. O alimento com a_w entre 0,20 e 0,40 geralmente apresenta alta estabilidade, sem a necessidade do uso de conservante para o controle do crescimento microbiano e sem ser alterado pela oxidação de lipídeos e reação de Maillard (ARAÚJO, 1995; DAUTHY, 1995; FENNEMA, 1985; TAOUKIS et al., 1997).

2.4.1.2. Determinação experimental

Dentro do procedimento para a medida da atividade de água destacam-se:

(I) Metodologia isopiética

Consiste em equilibrar, em uma determinada temperatura, uma amostra e um material referencial em um dessecador evacuado. O equilíbrio geralmente ocorre em intervalo de tempo superior a 24 h. Subseqüentemente, o teor de umidade do material referencial é determinado, sendo obtida a atividade de água a partir da isoterma de sorção. A amostra apresenta o mesmo valor de a_w , por estar em equilíbrio com o material.

Esta metodologia apresenta melhor desempenho em a_w entre 0,80 e 0,99, sendo empregada na medida da atividade de água em carne, frutas, leite e vegetais (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2003; PARK et al., 2001).

(II) Higrômetro elétrico

Este aparelho consiste geralmente em um sensor calibrado com um sal saturado. O material absorve a umidade da amostra, alterando sua capacidade em transmitir eletricidade, a qual pode ser quantificada e subseqüentemente expressa como a_w . Tal instrumento apresenta sensibilidade à constituintes voláteis, que podem ocorrer na camada de ar circundante ao alimento, interferindo na medida da atividade de água (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2003; COMESAÑA et al., 1999, 2001; CORREA et al., 1994, 1997).

(III) Ponto de congelamento

Esta metodologia, a ser posteriormente apresentada, permite determinar a atividade de água de uma amostra fluida a partir da medida da depressão do ponto de congelamento (CHEN, 1987; LERICI et al., 1983).

(IV) Ponto de orvalho

O fundamento desta metodologia consiste na medida da temperatura do ponto de orvalho (i. e. ponto em que o vapor condensa) de um sistema. A amostra é colocada em um pequeno compartimento, sendo acionada uma ventoinha para acelerar o estabelecimento do equilíbrio entre a amostra e o ambiente, o qual geralmente ocorre em intervalo de tempo inferior a 4 min. O vapor de água entra em contato com um espelho situado na parte superior do compartimento. Este espelho é continuamente aquecido e resfriado para se obter uma medida precisa da temperatura do ponto de orvalho do vapor em equilíbrio com a amostra. A temperatura do ponto de orvalho pode ser relacionada com a pressão parcial do vapor de água em equilíbrio com a amostra, sendo subseqüentemente determinada a atividade de água (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2003; FONTANA, 2000; NINNI, 1999; VELEZMORO, 1999).

Esta metodologia apresenta sensibilidade à constituintes voláteis, que podem interferir na medida da atividade de água. Por outro lado, requer curto intervalo de tempo entre cada medida e pequena quantidade de amostra. Possibilita a medida em ampla faixa de a_w (0,03 – 1,00), sendo empregada em sistemas aquosos com ácidos hidroxí e policarboxílicos (MAFFIA et al., 2000; MAFFIA & MEIRELLES, 2001; VELEZMORO & MEIRELLES, 1998), açúcares (VELEZMORO et al., 2000), aminoácidos (NINNI et al., 1999a; NINNI & MEIRELLES, 2001), maltodextrina (NINNI, 1999), poli (etileno glicol) (NINNI et al., 1999b), polióis (NINNI et al., 2000), sais orgânicos (VELEZMORO & MEIRELLES, 1999), carne (SABADINI et al., 2001) e sucos de frutas (MOURA et al., 1998, 1999; VELEZMORO, 1999).

2.4.2. pH

O pH, o qual representa a medida do teor hidrogeniônico em um sistema, constitui uma importante propriedade no controle do crescimento microbiano e da atividade enzimática e química, sendo um fator essencial na escolha do processo de aquecimento requerido para preservar o alimento.

A estimativa do pH tem como base o equilíbrio químico da mistura, o qual adota como referência de comportamento ideal o conceito de sistema idealmente diluído. O emprego desta referência é denominado convenção assimétrica, segundo a qual cada soluto presente na mistura encontra-se infinitamente diluído no solvente. Desta forma, o pH pode ser definido como (LEVINE, 1995):

$$\text{pH} = -\log (\gamma_{\text{c}_{\text{H}^+}}^* \text{c}_{\text{H}^+}) \quad (2.12)$$

em que $\gamma_{\text{c}_{\text{H}^+}}^*$ é o coeficiente de atividade assimétrico em escala molar e c_{H^+} é a concentração molar do H^+ ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$).

Bactérias apresentam maior sensibilidade ao abaixamento do pH e um valor inferior a 4,6 geralmente inibem o crescimento. Fungos e leveduras toleram melhor um valor baixo de pH, como apresentado no Quadro 2.4.

Quadro 2.4. Valor de pH e crescimento microbiano *

Microorganismo	pH geralmente requerido para o crescimento		
	mínimo	ótimo	máximo
bactérias	4,6 **	5,0–7,0	9,0
fungos	2,0	4,0–7,0	10,0
leveduras	2,0	4,0–6,0	9,0

* ARAÚJO (1995), DAUTHY (1995), DODDS (1989), MCGLYNN (1992)

** Valor limite para o desenvolvimento do esporo do Clostridium botulinum, adotado como referencial por apresentar alta patogenicidade e ser altamente resistente ao calor

Um alimento com pH igual ou superior a 4,6 é considerado como um alimento de baixa acidez, no qual pode ocorrer o desenvolvimento do esporo do Clostridium botulinum. Tal microorganismo cresce anaerobicamente, em a_w superior a 0,92 e, em sua forma vegetativa, libera uma neurotoxina potencialmente letal. O esporo bacteriano é altamente resistente ao calor, requerendo intenso aquecimento para ser inativado, em um processo denominado esterilização comercial. Tal tratamento envolve uma temperatura superior a 100 °C e tempo maior que 20 min, sendo aplicado no processamento do alimento hermeticamente fechado, estocado em temperatura ambiente, com pH acima de 4,6 e a_w superior a 0,92 (carne enlatada, vegetal em conserva, etc) para evitar o crescimento do C. botulinum (ARAÚJO, 1995; DAUTHY, 1995; DODDS, 1989; MCGLYNN, 1992).

O alimento com alta acidez apresenta pH inferior a 4,6, o qual inibe o desenvolvimento do esporo do *C. botulinum*, possibilitando o emprego de uma temperatura de aquecimento inferior a 100 °C e menor intervalo de tempo, suficiente para inativar bactérias na forma vegetativa, fungos, leveduras e manter a estabilidade enzimática do produto (ARAÚJO, 1995; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; MCGLYNN, 1992).

O Quadro 2.5 apresenta o valor aproximado de pH em sistemas alimentícios.

Quadro 2.5. Valor aproximado de pH em alimentos *

Alimento	pH
bolo de chocolate	7,2–7,6
carne enlatada	6,6
clara de ovo	7,0–9,0
ervilha em conserva	5,8–6,0
farinha de trigo	6,0–6,4
gema de ovo	6,4
leite	6,2–7,2
milho em conserva	6,0
peixe fresco	6,6–6,8
queijo Cottage	5,0
suco de laranja	3,6–4,4
suco de limão	2,4

* MCGLYNN (1992)

O controle do pH no alimento contribui para o aumento de sua qualidade nutricional e sensorial. O pH apresenta efeito sobre a estrutura conformacional da enzima, acelerando ou retardando sua atividade. Por exemplo, a peroxidase (atua no desenvolvimento do sabor oxidado durante a estocagem do vegetal em conserva) e a polifenol oxidase apresentam maior atividade em pH em torno de 3,0–7,0 e 6,0–7,0, respectivamente. A reação de Maillard ocorre principalmente em pH entre 4,0 e 8,0, enquanto a reação de caramelização apresenta maior atividade em pH em torno de 2,0–4,0 e 8,0–10,0 (ARAÚJO, 1995; DAUTHY, 1995).

O pH desempenha papel fundamental no controle do processo fermentativo em cerveja, chucrute, iogurte, leite fermentado, vinagre e vinho.

Durante o processamento de iogurte, por exemplo, o pH diminui progressivamente devido à conversão parcial da lactose em ácido láctico pela cultura adicionada ao leite (Lactobacillus bulgaricus e Streptococcus thermophilus). O pH requer controle durante o processo, apresentando um valor em torno de 5,4, o qual favorece o crescimento da cultura láctica. Ao ser atingida a textura desejada, o pH é reduzido a um valor em torno de 4,0, sendo o produto subseqüentemente resfriado (FELLOWS & HAMPTON, 1992).

No preparo da geléia, um componente acidulante (como ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico) é adicionado para o abaixamento do pH a um valor em torno de 3,0, aumentando a capacidade gelificante da pectina e contribuindo para o desenvolvimento do sabor no alimento (FRANCIS, 1999; LINDSAY, 1985).

Adicionalmente, o pH influencia a estabilidade e a funcionalidade do aditivo incorporado ao alimento, como exemplificado no Quadro 2.6 (ARAÚJO, 1995; LINDSAY, 1985).

2.4.3. Solubilidade

A solubilidade de constituintes do alimento desempenha importante papel na etapa de preparo do produto, bem como no controle do processo de aquecimento e resfriamento, em particular quando se deseja favorecer ou evitar que um determinado componente precipite (GMEHLING et al., 1978; MULLIN, 1993).

Quadro 2.6. Aditivo alimentar e pH recomendado para o seu uso *

Aditivo	Uso funcional	pH
ácido benzóico	conservante	< 4,0
ácido sórbico	conservante	< 4,0
antocianina	corante	2,0–3,5
betanina	corante	4,0–7,0
dióxido de enxofre	conservante	< 4,5
nitrito/nitrato	conservante	< 5,0

* ARAÚJO (1995)

O equilíbrio, envolvendo um soluto sólido parcialmente dissolvido em um solvente líquido, pode ser expresso como (GMEHLING et al., 1978):

$$f_s^S = f_s^L \quad (2.13)$$

em que f_s^S é a fugacidade do soluto na fase sólida e f_s^L é a fugacidade do soluto na fase líquida.

A fugacidade na fase líquida é expressa como:

$$f_s^L = \gamma_s x_s f_s^{0,L} \quad (2.14)$$

em que γ_s é o coeficiente de atividade do soluto, x_s é a solubilidade do soluto em fração molar e $f_s^{0,L}$ é a fugacidade do soluto puro na fase líquida (sub-resfriado) em uma determinada temperatura.

Assumindo que o solvente não dissolve no soluto sólido, a fugacidade na fase sólida pode ser expressa como:

$$f_s^S = f_s^{0,S} \quad (2.15)$$

em que $f_s^{0,S}$ é a fugacidade do soluto puro na fase sólida.

A Eq. (2.15) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{f_s^{0,S}}{f_s^{0,L}} \right)_s = \gamma_s x_s \quad (2.16)$$

A relação $\left(\frac{f_s^{0,S}}{f_s^{0,L}} \right)_s$ pode ser expressa como (PRAUSNITZ et al., 1998; REID et al., 1987):

$$\ln \left(\frac{f_s^{0,S}}{f_s^{0,L}} \right)_s = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left[\ln \left(\frac{T_f}{T} \right) - \frac{T_f - T}{T} \right] \quad (2.17)$$

em que ΔH_f é a entalpia de fusão do soluto ($\text{J} \times \text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$) T é a temperatura do sistema (K), T_f é a temperatura de fusão do soluto (K) e ΔC_p é a variação entre o calor específico do soluto puro na fase líquida e na fase sólida ($\text{J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$).

A Figura 2.4 apresenta a solubilidade em água, expressa em fração mássica (w), de constituintes de sistemas alimentícios.

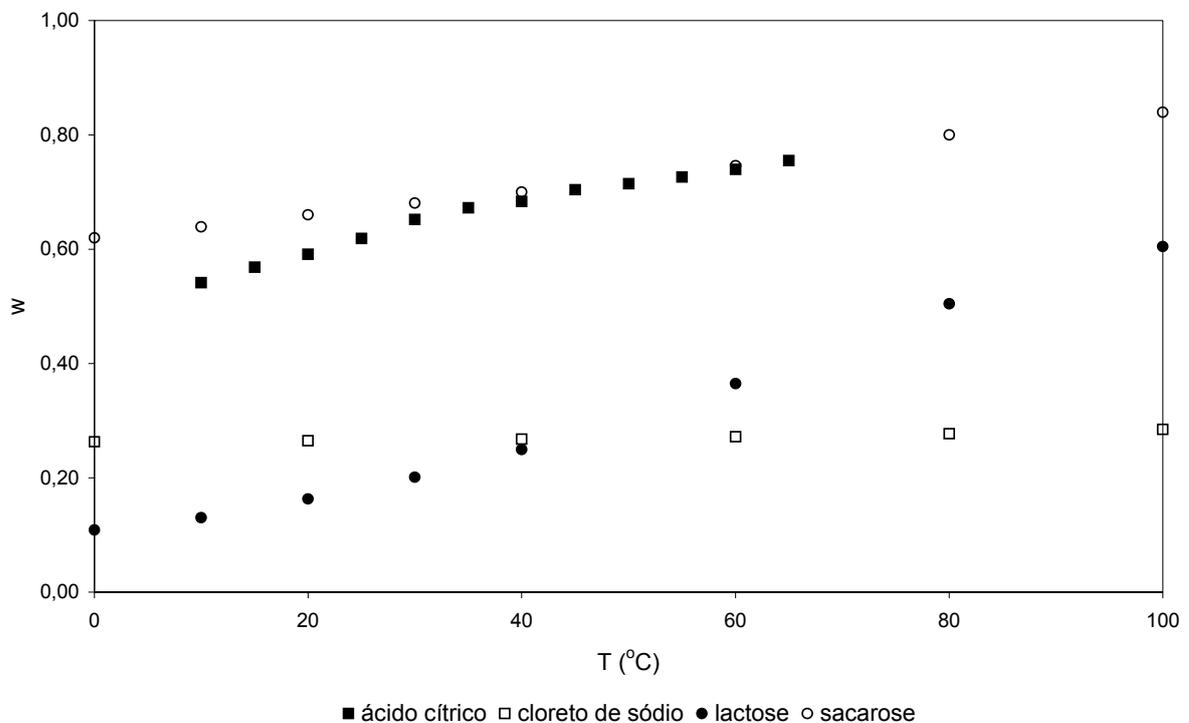


Figura 2.4. Solubilidade em H_2O de constituintes químicos, entre 0 e 100 °C (APELBLAT & MANZUROLA, 1987; LIDE, 2004; MULLIN, 1993; NORRISH, 1967).

2.4.4. Temperatura de congelamento

O aumento do teor de soluto em um sistema resulta no abaixamento do ponto de congelamento. A depressão do ponto de congelamento (FPD), uma propriedade coligativa, consiste na variação entre a temperatura de congelamento de uma mistura e a temperatura de congelamento do solvente puro (LEVINE, 1995).

Analogamente à solubilidade, o abaixamento da temperatura de congelamento envolve o equilíbrio sólido-líquido. O equilíbrio entre o cristal de gelo e a água, em uma determinada temperatura de congelamento, pode ser expresso como (PRAUSNITZ et al., 1998; REID et al., 1987):

$$f_w^S = f_w^L \quad (2.18)$$

em que f_w^S é a fugacidade do cristal de gelo na fase sólida e f_w^L é a fugacidade da água na fase líquida.

A fugacidade na fase líquida é expressa como:

$$f_w^L = \gamma_w x_w f_w^{0,L} \quad (2.19)$$

em que γ_w é o coeficiente de atividade da água, x_w é a fração molar da água e $f_w^{0,L}$ é a fugacidade da água pura na fase líquida.

Assumindo que a fase sólida consiste essencialmente em cristais de gelo, a fugacidade pode ser expressa como:

$$f_w^S = f_w^{0,S} \quad (2.20)$$

em que $f_w^{o,S}$ é a fugacidade do cristal de gelo puro na fase sólida.

A Eq. (2.20) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{f^{o,S}}{f^{o,L}} \right)_w = \gamma_w x_w = a_w \quad (2.21)$$

em que a_w é a atividade de água.

A relação $\left(\frac{f^{o,S}}{f^{o,L}} \right)_w$ pode ser derivada a partir da expressão de Clapeyron e expressa como (LEVINE, 1995; REID et al., 1987):

$$\ln \left(\frac{f^{o,S}}{f^{o,L}} \right)_w = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^o} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left[\ln \left(\frac{T_f^o}{T_f} \right) - \frac{T_f^o - T_f}{T_f} \right] \quad (2.22)$$

sendo

$$\Delta T_f = T_f^o - T_f \quad (2.23)$$

em que ΔH_f é a entalpia de fusão da água ($J \times mol^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($J \times mol^{-1} \times K^{-1}$), T_f é a temperatura de congelamento do sistema (K), T_f^o é a temperatura de congelamento da água a 1 atm (273,15 K), ΔT_f é a depressão do ponto de congelamento (K) e ΔC_p é a variação do calor específico entre a água e o gelo ($J \times mol^{-1} \times K^{-1}$).

O conceito de abaixamento da temperatura de congelamento desempenha papel fundamental no controle do processo de crioconcentração, como

anteriormente mencionado, bem como no resfriamento e congelamento do alimento (BATES et al., 2001; CHEN et al., 1990; DAUTHY, 1995).

O crescimento microbiano no alimento ocorre principalmente em valor de temperatura superior a 5 °C. O processo de resfriamento prolonga a estabilidade do alimento, limitando o crescimento microbiano e diminuindo a atividade enzimática e química no alimento (ARAÚJO, 1995; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; ROLAND & BEUCHAT, 1984).

O processo de congelamento diminui a atividade de água do alimento, a qual se transforma parcialmente em gelo. O baixo valor de temperatura (geralmente inferior a -5 °C) e o abaixamento do a_w , inibem o crescimento microbiano e retardam a atividade enzimática, oxidação de lipídeos e reação de Maillard (ARAÚJO, 1995; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995; ROLAND & BEUCHAT, 1984).

O Quadro 2.7 apresenta a faixa de temperatura recomendada para a estocagem do alimento resfriado ou congelado.

Quadro 2.7. Alimento resfriado ou congelado e temperatura de estocagem *

Produto alimentício	Temperatura (°C)
carne fresca ^a	-20
leite pasteurizado ^b	4
manteiga ^a	-10
peixe fresco ^a	-24
suco de fruta concentrado ^a	-18
suco de fruta integral ^b	2

* ARAÚJO (1995), CHEN (1993)

^a Alimento congelado

^b Alimento resfriado

Como anteriormente mencionado, a atividade de água em uma amostra fluida pode ser determinada a partir da medida do abaixamento da temperatura de congelamento.

CHEN (1987, 1988) sugeriu o seguinte modelo:

$$a_w = \frac{1 - w_s - \beta w_s}{1 - w_s - \beta w_s + \frac{M_w}{M_s} w_s} \quad (2.24)$$

sendo

$$M_s = \sum_i w_i \sum_i (w_i / M_i) \quad (2.25)$$

$$\beta = \frac{1}{w_s} \left(1 - w_s - \frac{K_o w_s}{M_s \Delta T_f} \right) \quad (2.26)$$

em que a_w é a atividade de água, w_s é a fração mássica total de soluto, β é um parâmetro que quantifica o desvio da idealidade do sistema, M_w é a massa molar da água ($18,02 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), M_s é a massa molar efetiva de soluto ($\text{g} \times \text{mol}^{-1}$), w_i é a fração mássica do componente i , M_i é a massa molar do componente i ($\text{g} \times \text{mol}^{-1}$), K_o é a constante de Van't Hoff ($\text{g} \times \text{K} \times \text{mol}^{-1}$) e ΔT_f é a depressão do ponto de congelamento (K).

LERICI et al. (1983) sugeriram o seguinte modelo:

$$-\ln a_w = 27,62 - 528,38(1/T_f) - 4,58 \ln T_f \quad (2.27)$$

em que a_w é a atividade de água e T_f é a temperatura de congelamento (K).

Esta metodologia tem a desvantagem de determinar a atividade de água na temperatura de congelamento. Por outro lado, apresenta bom desempenho em valor elevado de a_w ($> 0,98$) e permite determinar a atividade de água em um sistema com alto teor de constituintes voláteis, sendo empregada em bebida à base de café, leite desnatado e suco de fruta (CHEN, 1998; LERICI et al., 1983; MOURA et al., 1998).

2.4.5. Temperatura de ebulição

O ponto de ebulição normal de um sistema é a temperatura na qual a sua pressão de vapor é igual a 1 atm. Um soluto não-volátil diminui a pressão de vapor do sistema, o qual requer uma temperatura maior para que a pressão de vapor atinja 1 atm, resultando no aumento do ponto de ebulição. A elevação do ponto de ebulição, uma propriedade coligativa, consiste na variação entre a temperatura de ebulição de uma mistura e a temperatura de ebulição do solvente puro (LEVINE, 1995).

A elevação da temperatura de ebulição desempenha importante papel no projeto industrial de evaporadores de múltiplo efeito e no controle do processo de evaporação, amplamente empregado para concentrar leite, polpa de tomate, suco de fruta e xarope, como anteriormente mencionado (BATES et al., 2001; CHEN, 1993; DAUTHY, 1995).

Em um sistema aquoso à baixa pressão, a pressão de vapor pode ser diretamente relacionada à atividade de água, como apresentado na Eq. (2.10). Para determinar a elevação da temperatura de ebulição em sistemas aquosos, ACHARD et al. (1992) e PERES & MACEDO (1996) sugeriram o seguinte procedimento:

$$a_w = \frac{p_w(T_b)}{p_w^o(T_b)} \quad (2.28)$$

sendo

$$p_w = y_w P \quad (2.29)$$

em que a_w é a atividade de água do sistema, p_w e p_w^o correspondem, respectivamente, à pressão parcial do vapor de água e à pressão de vapor da água pura na temperatura de ebulição, y_w é a fração molar da água na fase vapor e P é a pressão do sistema (1 atm).

Assumindo que somente o solvente ocorre na fase vapor ($y_w = 1$), p_w se torna equivalente à P . A pressão de vapor da água pura na temperatura de ebulição pode ser expressa como (PRAUSNITZ et al., 1998; REID et al., 1987):

(I) Equação de Antoine

$$\ln[p_w^o(T_b)] = A - \frac{B}{T_b + C} \quad (2.30)$$

em que p_w^o é a pressão de vapor da água (kPa), T_b é a temperatura de ebulição do sistema ($^{\circ}\text{C}$), A (7,1962), B (1730,60 $^{\circ}\text{C}$) e C (233,42 $^{\circ}\text{C}$) constituem parâmetros da equação.

(II) Equação de Wagner

$$\ln\left[\frac{p_w^o(T_b)}{P_c}\right] = \frac{1}{1-x} (A \times x + B \times x^{1.5} + C \times x^3 + D \times x^6) \quad (2.31)$$

sendo

$$x = 1 - \frac{T_b}{T_c} \quad (2.32)$$

em que p_w^o é a pressão de vapor da água (bar), P_c é a pressão crítica da água (221,2 bar), T_b é a temperatura de ebulição do sistema (K), T_c é a temperatura crítica da água (647,30 K), A (-7,7645), B (1,4584), C (-2,7758) e D (-1,2330) constituem parâmetros da equação.

Subseqüentemente, a elevação da temperatura de ebulição do sistema pode ser calculada como segue:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^o \quad (2.33)$$

em que ΔT_b é a elevação da temperatura de ebulição (K) e T_b^o é a temperatura de ebulição da água a 1 atm (373,15 K).

2.5. TÉCNICAS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

A medida experimental, correlação e predição de propriedades de equilíbrio em sistemas alimentícios despertam grande interesse no campo de ensino e pesquisa, bem como na esfera industrial.

O desenvolvimento de técnicas para a estimativa de propriedades de equilíbrio apresenta amplo emprego no projeto e aumento da escala industrial de um determinado processo como aquecimento, congelamento, crioconcentração, evaporação e resfriamento (CHEN, 1993; PRAUSNITZ et al., 1998; REID et al., 1987; TAOUKIS et al., 1997).

Técnicas de contribuição de grupos, como o modelo ASOG (KOJIMA & TOCHIGI, 1980) e, particularmente, o modelo UNIFAC (FREDENSLUND et al.,

1975), têm apresentado expressivo uso na estimativa de propriedades de equilíbrio em sistemas alimentícios, biológicos, bioquímicos e químicos.

O fundamento desta metodologia consiste em assumir que o coeficiente de atividade de um fluido constitui a soma da contribuição de cada grupamento funcional (amina, carboxila, hidroxila, metila, etc) da estrutura molecular do sistema. Um grupo funcional pode ocorrer em uma grande quantidade de constituintes, o que permite determinar propriedades de um elevado número de fluidos a partir de um número relativamente menor de variáveis, as quais descrevem a contribuição de grupos individuais.

O conceito de contribuição de grupos causa particular impacto na estimativa de propriedades em misturas, visto que ocorrem em quantidade muito maior do que a de substâncias que as constituem.

2.5.1. Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC (UNiversal Functional-group Activity Coefficient), baseado no modelo UNQUAC (UNiversal QUAsiChemical), permite calcular o coeficiente de atividade da fase líquida em uma mistura não-eletrolítica e não-polimérica, em baixo valor de pressão e faixa de temperatura entre 275 e 425 K (FREDENSLUND et al., 1975; GMEHLING et al., 1982; SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979; REID et al., 1987).

Este modelo considera a energia de Gibbs em excesso como o resultado da soma entre um termo combinatorial e um termo residual:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^{E,C}}{RT} + \frac{g^{E,R}}{RT} \quad (2.34)$$

em que g^E é a energia de Gibbs em excesso ($J \times mol^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($J \times mol^{-1} \times K^{-1}$), T é a temperatura do sistema (K), C e R correspondem, respectivamente, ao termo combinatorial e ao termo residual.

De forma similar para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.35)$$

A parte combinatorial considera variações na forma e no tamanho molecular, envolvendo somente propriedades de constituintes individuais, sendo expressa como:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.36)$$

sendo

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad (2.37)$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.38)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.39)$$

em que o subscrito i corresponde ao componente molecular i , o subscrito j corresponde a um componente molecular diferente de i , Θ é a fração de área superficial, Φ é a fração de volume, q é uma medida da área superficial de van

der Waals, r é uma medida do volume de van der Waals, x é a fração molar do componente e Z é um valor de coordenação (= 10). Cada somatório envolve os constituintes da mistura em sua totalidade, incluindo o componente i .

O parâmetro de volume para um componente da mistura é expresso como a soma do volume de cada grupo funcional:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.40)$$

em que $v_k^{(i)}$ é o número de grupos k do componente i .

Analogamente, o parâmetro de área superficial é expresso como a soma da área superficial de cada grupo funcional:

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.41)$$

Calculam-se R_k e Q_k a partir do volume e da área superficial de van der Waals, $V_{k,\omega}$ ($\text{cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$) e $A_{k,\omega}$ ($\text{cm}^2 \times \text{mol}^{-1}$), como apresentado por BONDI (1968):

$$R_k = \frac{V_{k,\omega}}{15,17} \quad (2.42)$$

$$Q_k = \frac{A_{k,\omega}}{2,50 \times 10^9} \quad (2.43)$$

A parte residual considera interações de energia entre grupos funcionais, sendo expressa como:

$$\gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.44)$$

em que Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k em um sistema referencial contendo somente o componente molecular i.

O coeficiente de atividade residual é expresso como:

$$\Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\theta_m \Psi_{mk} / \sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right) \right] \quad (2.45)$$

sendo

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.46)$$

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_k v_k^{(i)} x_i} \quad (2.47)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \left(\frac{a_{nm}}{T} \right) \right] \quad (2.48)$$

em que θ_m é a fração de área superficial do grupo m, X_m é a fração molar do grupo m na mistura, Ψ_{nm} é o parâmetro de interação adimensional entre o grupo n e o grupo m e T é a temperatura da mistura (K).

O coeficiente a_{nm} (K) relaciona Ψ_{nm} com a temperatura do sistema, podendo ser determinado a partir de dados experimentais. A interação entre um grupo m e outro n envolve os coeficientes a_{mn} e a_{nm} , sendo $a_{mn} \neq a_{nm}$.

2.5.1.1. Modelo UNIFAC modificado

O modelo UNIFAC original foi posteriormente modificado por LARSEN et al. (1987), para melhor descrever o efeito da temperatura e estrutura molecular sobre o coeficiente de atividade. No modelo modificado, a parte combinatorial do coeficiente de atividade é expressa como:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (2.49)$$

sendo

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (2.50)$$

em que φ é a fração de volume do componente.

O parâmetro de interação no termo residual é expresso como:

$$a_{nm} = a_{nm}^I + a_{nm}^{II} (T - T^0) + a_{nm}^{III} \left(T \ln \frac{T}{T^0} + T - T^0 \right) \quad (2.51)$$

em que T^0 é uma temperatura referencial (298,15 K).

2.5.1.2. Modelo UNIFAC modificado para eletrólitos

Um eletrólito consiste em uma substância que libera íons na mistura, podendo se dissociar total (eletrólito forte) ou parcialmente (eletrólito fraco). Alternativamente, um eletrólito pode ser classificado, com base em sua estrutura, como verdadeiro ou potencial (LEVINE, 1995).

Um eletrólito verdadeiro consiste em uma substância iônica no estado puro como, por exemplo, o cloreto de sódio. Ao ser dissolvido em um solvente, o cristal do sal se rompe, liberando um íon negativo (ânion) e outro positivo (cátion). Um eletrólito potencial consiste em uma substância não-iônica no estado puro como, por exemplo, um ácido policarboxílico. Ao ser dissolvido em um solvente, reage parcialmente liberando íons.

O íon liberado se incorpora ao sistema na forma solvatada. O termo “solvatado” indica que cada íon em solução é circundado por uma camada de solvente, a ele fixada por interação eletrostática. Para uma mistura em que o solvente é a água, a solvatação é denominada hidratação (LEVINE, 1995).

O modelo UNIFAC pode ser ampliado para considerar o efeito eletrostático sobre o coeficiente de atividade, como sugerido por ACHARD et al. (1994a). Esta metodologia considera a energia de Gibbs em excesso como o resultado da soma entre um termo de curto alcance e um termo de longo alcance:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^{E,SR}}{RT} + \frac{g^{E,LR}}{RT} \quad (2.52)$$

em que g^E é a energia de Gibbs em excesso ($J \times mol^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($J \times mol^{-1} \times K^{-1}$), T é a temperatura do sistema (K), SR e LR correspondem, respectivamente, ao termo de curto alcance (short range) e ao termo de longo alcance (long range).

De forma similar para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{SR}} + \ln \gamma_i^{\text{LR}} \quad (2.53)$$

O termo de curto alcance considera a interação inter (dipolo–dipolo) ou intramolecular (covalente), a solvatação e a variação na forma e no tamanho molecular. O termo de longo alcance envolve a interação eletrostática íon–íon.

A interação eletrostática é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre cada espécie iônica, sendo portanto denominada interação de longo alcance, a qual predomina em um sistema eletrolítico altamente diluído. Contrariamente, interações de curto alcance prevalecem em um sistema concentrado. Conseqüentemente, uma mistura eletrolítica apresenta comportamento notadamente não–ideal, mesmo em baixo teor de soluto.

A contribuição de curto alcance pode ser calculada empregando o modelo UNIFAC, combinado a um procedimento para considerar a solvatação.

Em um sistema aquoso, calculam-se o parâmetro de volume, o parâmetro de área superficial e a fração molar de cada espécie iônica hidratada considerando o número de moléculas de água que circundam o íon (ACHARD et al., 1994a):

$$R_k^{\text{H}} = R_k + N h_k R_1 \quad (2.54)$$

$$Q_k^{\text{H}} = Q_k + N h_k Q_1 \quad (2.55)$$

em que o sobrescrito H corresponde ao estado hidratado, o subscrito 1 corresponde à água e $N h_k$ é o número de hidratação do grupamento iônico k.

Para uma mistura com n constituintes e considerando o fenômeno de solvatação, a fração molar da água é expressa como:

$$x_1^H = \frac{x_1 - \sum_2^n N h_j x_j}{1 - \sum_2^n N h_j x_j} \quad (2.56)$$

A fração molar da espécie iônica pode ser calculada por:

$$x_i^H = \frac{x_i}{1 - \sum_2^n N h_j x_j} \quad (2.57)$$

O coeficiente de atividade para a água é expresso como:

$$\gamma_1^{SR} = \gamma_1^{SR,H} \frac{x_1^H}{x_1} \quad (2.58)$$

O coeficiente de atividade para a espécie iônica pode ser calculado por:

$$\gamma_i^{SR} = \gamma_i^{SR,H} \frac{x_i^H}{x_i} (\gamma_1^{SR,H} x_1^H)^{-N h_i} \quad (2.59)$$

em que $i \neq 1$.

Calculam-se $\gamma_1^{SR,H}$ e $\gamma_i^{SR,H}$ com o modelo UNIFAC, empregando o parâmetro de volume, o parâmetro de área superficial e a fração molar para cada espécie iônica hidratada. Subseqüentemente, calculam-se γ_1^{SR} e γ_i^{SR} a partir da Eq. (2.58) e da Eq. (2.59), respectivamente.

A contribuição de longo alcance pode ser calculada empregando a expressão de Pitzer–Debye–Hückel (LEVINE, 1995), como sugerido por ACHARD et al. (1994a):

$$\ln \gamma_i^{\text{LR}} = \left(\frac{-1000}{M_s} \right)^{0,5} A_\phi \left[\left(\frac{2\varepsilon_i^2}{\sigma} \right) \ln(1 + \sigma I^{0,5}) + \frac{\varepsilon_i^2 I^{0,5} - 2I^{1,5}}{1 + \sigma I^{0,5}} \right] \quad (2.60)$$

sendo

$$A_\phi = 1,4 \times 10^6 \frac{\rho_s^{0,5}}{(D_s T)^{1,5}} \quad (2.61)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i x_i \varepsilon_i^2 \quad (2.62)$$

$$D_s = -31,61 + \frac{32733,43}{T} \quad (2.63)$$

em que M_s é a massa molar do solvente ($\text{g} \times \text{mol}^{-1}$), A_ϕ é o termo de Debye–Hückel ($\text{g} \times \text{mol}^{-1}$)^{0,5}, ε é o valor absoluto da carga iônica, σ é o termo de “máxima aproximação”, I é a interação iônica com base na fração molar, ρ_s é a densidade do solvente ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$), D_s é a constante dielétrica do solvente, T é a temperatura do sistema (K) e x_i é a fração molar da espécie iônica.

O termo σ foi ajustado por ACHARD et al. (1994a), empregando dados de equilíbrio de fases para uma ampla variedade de sistemas sal inorgânico + água. O melhor resultado foi obtido em um valor de σ igual a 17,1.

ACHARD et al. (1994b) sugeriram um procedimento, combinado ao modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987), para considerar o efeito do fenômeno de dissociação parcial sobre o coeficiente de atividade.

Esta metodologia, a ser posteriormente apresentada, descreve o comportamento de um eletrólito fraco ou potencial (ácido policarboxílico,

aminoácido, etc) em um sistema aquoso, com base no equilíbrio químico, na estequiometria e na hipótese de eletroneutralidade.

2.5.2. Aplicabilidade em sistemas alimentícios

Técnicas de contribuição de grupos, como o modelo ASOG e, principalmente, o modelo UNIFAC, têm apresentado expressiva aplicabilidade na estimativa de propriedades de equilíbrio em sistemas alimentícios, em particular misturas não-eletrolíticas.

ABED et al. (1992) empregaram o modelo UNIFAC original para determinar o equilíbrio sólido-líquido em sistemas água + frutose + sacarose e água + glicose + sacarose. Cada monossacarídeo foi considerado como um grupamento funcional (Grupo F e Grupo G para frutose e glicose, respectivamente), sem ser decomposto, para incorporar ao modelo o efeito de proximidade entre os grupos que integram a estrutura cíclica.

ACHARD et al. (1992) empregaram o modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987) para determinar propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos com mono e dissacarídeos, decompondo a estrutura do carboidrato em grupos funcionais CH₂, CH, C, OH e CH-O.

AZNAR & TELLES (2001) empregaram o modelo UNIFAC-DORTMUND (GMEHLING et al., 1993) para estimar o equilíbrio vapor-líquido em sistemas aquosos e não-aquosos com sais inorgânicos.

BATISTA et al. (1999) empregaram o modelo ASOG e o modelo UNIFAC para estimarem o equilíbrio líquido-líquido em um sistema ácido graxo + etanol + óleo vegetal.

CATTÉ et al. (1995) empregaram o modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987) para determinar propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos com mono e dissacarídeos. A metodologia proposta permite diferenciar isômeros

estruturais (como frutose, galactose e glicose), considerando como grupos funcionais o anel furanosídico (FUR), o anel piranosídico (PIR) e a ponte osídica –O–.

CORREA et al. (1994, 1997) empregaram o modelo ASOG para determinar a atividade de água em sistemas aquosos e não-aquosos com frutose, glicose, polióis e sais inorgânicos. Para melhor representar a estrutura cíclica da frutose e glicose, CORREA et al. (1994) incorporaram ao modelo o grupamento AG (Anel–Glicose) e o grupo AF (Anel–Frutose). Adicionalmente, propuseram um novo grupamento funcional, denominado CPOH (Poli–Álcool Cíclico), referente ao grupo OH diretamente ligado ao carbono da estrutura cíclica. O estabelecimento deste grupamento (com comportamento diferente do OH alcoólico) teve como objetivo descrever o efeito de proximidade envolvendo o grupo OH do sacarídeo, o qual ocorre de forma freqüente na estrutura cíclica e a pequena distância um do outro.

KAWAGUCHI et al. (1981, 1982) empregaram o modelo ASOG para determinar a atividade de água em sistemas aquosos com sais inorgânicos.

MACHADO et al. (2000) empregaram o modelo UNIFAC modificado por PERES & MACEDO (1997a) para determinar o equilíbrio sólido–líquido no sistema água + etanol + lactose.

NINNI (1999) e NINNI et al. (1999b, 2000) empregaram o modelo UNIFAC para determinar a atividade de água em sistemas aquosos com maltodextrina, poli (etileno glicol) e polióis.

PERES & MACEDO (1997a) combinaram o termo combinatorial, modificado por LARSEN et al. (1987), ao termo residual original do UNIFAC para determinar propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos e não-aquosos com mono e dissacarídeos, considerando como grupos funcionais o anel furanosídico (FUR), o anel piranosídico (PIR) e a ponte osídica –O–. Adicionalmente, estabeleceram o grupamento OH_{ANEL} para representar a hidroxila diretamente ligada ao carbono da estrutura cíclica. PERES & MACEDO (1997a) ajustaram parâmetros de interação

envolvendo especificamente o grupamento FUR, o grupo PIR, OH_{ANEL} , $-\text{O}-$, H_2O (solvente aquoso) e CH_3OH (solvente alcoólico), fixando o valor 0 para os demais parâmetros. Posteriormente, PERES & MACEDO (1999) aplicaram tal modelo para determinar a atividade de água em um sistema modelo para suco de fruta (maçã e uva) e xarope.

SPILOTIS & TASSIOS (2000) empregaram o modelo UNIFAC revisado por MAGNUSSEN et al. (1981) para determinar propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos e não-aquosos com mono e dissacarídeos, estabelecendo o grupo geral $\text{CHOH}_{\text{SUGAR}}$ para o monossacarídeo. Este grupamento foi subsequentemente dividido em CH_2OH , $\text{CHOH}_{\text{AXIAL}}$ e $\text{CHOH}_{\text{EQUATORIAL}}$, para descrever o posicionamento da hidroxila na estrutura cíclica. O modelo proposto inclui o grupo funcional $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}$, representando a ponte osídica na estrutura do dissacarídeo.

VELEZMORO (1999) e VELEZMORO et al. (2000) empregaram o ASOG e o UNIFAC original para determinarem a atividade de água em sistemas aquosos com mono e dissacarídeos entre 298,15 K (25 °C) e 308,15 K (35 °C), decompondo a estrutura do carboidrato como sugerido por CORREA et al. (1994).

No entanto, o fenômeno de dissociação parcial tem sido pouco considerado. Como anteriormente mencionado, ACHARD et al. (1994b) sugeriram um procedimento para considerar o efeito do fenômeno de dissociação parcial sobre o coeficiente de atividade. MAFFIA et al. (2000), MAFFIA & MEIRELLES (2001), NINNI et al. (1999a), NINNI & MEIRELLES (2001), VELEZMORO (1999) e VELEZMORO & MEIRELLES (1998, 1999) associaram tal procedimento ao modelo UNIFAC para determinar a atividade de água e o pH em sistemas aquosos com ácidos hidroxí e policarboxílicos, aminoácidos, sais orgânicos e sucos de frutas. Adicionalmente, VELEZMORO (1999) determinou a atividade de água em sistemas aquosos com ácidos hidroxí e policarboxílicos empregando o modelo ASOG. De acordo com a autora, o modelo UNIFAC apresentou melhor capacidade correlativa e preditiva, quando comparado ao ASOG.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. Equipamentos

- Balança analítica (Sartorius AG, GmbH)
- Banho termostático (Anton Paar Corp., GmbH, Cole Parmer Inst. Comp., USA)
- Bureta automática DOSIMAT-715 (Metrohm AG, CH)
- Densímetro digital DMA-58 (Anton Paar Corp., GmbH)
- Higrômetro digital AQUA-LAB CX-2T (Decagon Dev., Inc., USA)
- Liofilizador MULTI-TAILER (FTS Systems, Inc., USA)
- pHmetro CHEM-CADET 5986-50 (Cole Parmer Inst. Comp., USA)
- Purificador de água MILLI-Q (Millipore Corp., USA)
- Termômetro (H-B Inst. Comp., USA)
- Titulador KARL FISCHER (Metrohm AG, CH)

3.1.2. Reagentes

- Ácido cítrico monoidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), M 210,14 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Ácido málico ($C_4H_6O_5$), M 134,08 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Sigma-Aldrich Co., Inc., USA)

- Ácido malônico ($C_3H_4O_4$), M 104,06 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Alfa Aesar Comp., USA)
- Ácido oxálico diidratado ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$), M 126,68 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Ácido succínico ($C_4H_6O_4$), M 118,08 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Ácido tartárico ($C_4H_6O_6$), M 150,08 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Carbonato de potássio (K_2CO_3), M 138,20 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Cloreto de potássio (KCl), M 74,55 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Cloreto de sódio (NaCl), M 58,44 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Hidróxido de sódio (NaOH), M 40,00 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), M 342,30 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)
- Sulfato de potássio (K_2SO_4), M 174,26 $g \times mol^{-1}$, PUREZA > 99% (Merck & Co., Inc., USA)

3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Dados experimentais envolvendo ácidos policarboxílicos ocorrem na literatura de forma esparsa e limitada. Por este motivo, a etapa experimental do presente trabalho teve como principal objetivo a medida de propriedades de

equilíbrio de sistemas aquosos com ácido cítrico, ácido málico, ácido malônico, ácido oxálico, ácido succínico e ácido tartárico, que despertam particular interesse na área alimentícia, como anteriormente mencionado.

3.2.1. Preparo de sistemas aquosos

3.2.1.1. Sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos

A água empregada no preparo de cada mistura foi previamente destilada e deionizada em um purificador MILLI-Q (Millipore Corp., USA).

Prepararam-se sistemas binários água + ácido policarboxílico empregando uma balança analítica (Sartorius AG, GmbH), com precisão de $\pm 0,1$ mg. O teor de soluto (ácido cítrico, ácido málico, ácido malônico e ácido tartárico) variou entre 5 e 50 % em massa. Para o ácido oxálico e o ácido succínico, que apresentam menor solubilidade em água, o teor de soluto variou entre (2–10 e 1,5–5,5) % em massa, respectivamente. De forma similar, prepararam-se sistemas ternários água + ácido cítrico + ácido málico. Tal mistura desperta particular interesse na indústria produtora de suco de fruta por apresentar os principais constituintes do suco de limão. O teor total de soluto no sistema modelo variou entre 5 e 50 % em massa, com proporção ácido cítrico:ácido málico aproximadamente igual a 7:1 (CARTER, 1993; TING & ROUSEFF, 1986).

O teor de umidade em cada reagente foi previamente determinado empregando um titulador KARL FISCHER (Metrohm AG, CH), de acordo com a metodologia descrita pela AOAC (1990). A quantidade de água variou entre 0,03 e 0,56 % em massa, sendo considerada no cálculo da concentração de água em cada mistura.

3.2.1.2. Sistemas saturados com sais

Para a medida experimental da atividade de água, a ser posteriormente apresentada, foi empregado um higrômetro digital que deve ser calibrado usando soluções com a_w conhecida. Com este objetivo, prepararam-se sistemas saturados contendo água e sal (carbonato de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio e sulfato de potássio). Sal em excesso foi misturado ao solvente, sendo a mistura agitada por intervalo de tempo superior a 2 h para assegurar que o sistema atingiu o estado saturado.

O Quadro 3.1 apresenta o valor de a_w a 298,15 K (25 °C) de sistemas aquosos saturados com sais.

Quadro 3.1. a_w (298,15 K) de sistemas aquosos saturados com sais *

Sal	a_w
carbonato de potássio	0,432 ± 0,004
cloreto de potássio	0,843 ± 0,003
cloreto de sódio	0,753 ± 0,001
sulfato de potássio	0,973 ± 0,005

* NINNI (1999), VELEZMORO (1999)

3.2.2. Medida da atividade de água

A atividade de água de sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos foi determinada experimentalmente a 298,15 K (25 °C) empregando um higrômetro digital AQUA-LAB CX-2T (Decagon Dev., Inc., USA), com precisão de ± 0,001,

previamente calibrado usando sistemas aquosos saturados com sais (carbonato de potássio, cloreto de potássio, cloreto de sódio e sulfato de potássio).

O higrômetro digital AQUA-LAB CX-2T determina a atividade de água com base na metodologia do ponto de orvalho, anteriormente mencionada.

A temperatura no interior do equipamento foi regulada em $\pm 0,1$ K, circulando água proveniente de um banho termostático (Anton Paar Corp., GmbH) conectado ao instrumento, como representado na Figura 3.1.

Cada medida da atividade de água foi feita em triplicata, sendo obtido um desvio padrão médio igual a 0,001.

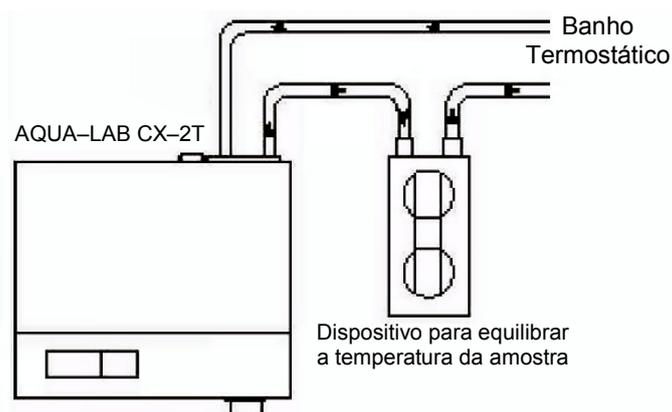


Figura 3.1. Diagrama do aparelho AQUA-LAB CX-2T.

3.2.3. Medida da densidade

A densidade de sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos foi determinada experimentalmente entre 293,15 K (20 °C) e 323,15 K (50 °C) empregando um densímetro digital de tubo oscilatório DMA-58 (Anton Paar Corp., GmbH), com precisão de $\pm 0,00001 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$, previamente calibrado com ar e

água na temperatura desejada. Um termostato no interior do instrumento permite o controle da temperatura em $\pm 0,01$ K.

Entre cada medida, o equipamento era cuidadosamente limpo com acetona e seco por uma bomba de ar comprimido, sendo o processo encerrado ao ser obtido o valor de densidade para o ar. Um banho termostático (Anton Paar Corp., GmbH) foi conectado ao equipamento, facilitando o monitoramento da temperatura operacional.

O densímetro digital DMA-58 determina a densidade de um fluido a partir da medida da frequência oscilatória de um tubo em U contendo a amostra. A frequência oscilatória pode ser expressa como (MÜLLER & RASMUSSEN, 1991):

$$F = \frac{1}{\tau} \quad (3.1)$$

sendo

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m + \rho V}{C}} \quad (3.2)$$

em que F é a frequência oscilatória (s^{-1}), τ é o período oscilatório (s), m é a massa do tubo (g), ρ é a densidade da amostra ($g \times cm^{-3}$), V é o volume do tubo (cm^3) e C é a constante do oscilador ($g \times cm^{-2}$).

A Eq. (3.2) pode ser reescrita como:

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (3.3)$$

sendo

$$A = \frac{C}{4\pi^2 V} \quad (3.4)$$

$$B = \frac{m}{V} \quad (3.5)$$

em que A ($\text{g} \times \text{cm}^{-3} \times \text{s}^{-2}$) e B ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$) constituem constantes do equipamento. Para se obterem A e B, o instrumento deve ser calibrado usando um fluido com densidade conhecida (geralmente ar e água) em uma determinada temperatura.

Cada medida da densidade foi feita em triplicata, sendo obtido um desvio padrão médio igual a $0,00001 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$.

3.2.4. Medida do pH

O pH de sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos foi determinado experimentalmente a 298,15 K (25 °C) empregando um pHmetro CHEM–CADET 5986–50 (Cole Parmer Inst. Comp., USA), com precisão de $\pm 0,01$, previamente calibrado usando soluções tampão com pH 4 e 7 (Merck & Co., Inc., USA).

A temperatura operacional foi regulada em $\pm 0,1$ K, mantendo a amostra em um banho termostático (Cole Parmer Inst. Comp., USA). Adicionalmente, um termômetro com escala subdivida em $\pm 0,1$ K (H–B Inst. Comp., USA) foi empregado para o monitoramento da temperatura do banho.

Cada medida do pH foi feita em triplicata, sendo obtido um desvio padrão médio igual a 0,01.

3.2.5. Medida do equilíbrio sólido-líquido na mistura água + ácido policarboxílico + sacarose

A medida do equilíbrio sólido-líquido na mistura água + ácido policarboxílico + sacarose desperta particular interesse no processamento de sucos de frutas, em especial no processo de concentração, por considerar sistemas com os principais constituintes de sucos.

No presente trabalho, a solubilidade da sacarose em água + ácido cítrico e água + ácido málico foi determinada experimentalmente a 298,15 K (25 °C). Adicionalmente, foi medida a solubilidade da sacarose em água, a qual foi comparada com dados experimentais da literatura para verificar a acurácia da metodologia empregada.

O procedimento para a medida da solubilidade pode ser dividido em:

(I) Preparo de sistemas binários água + ácido policarboxílico

Prepararam-se sistemas contendo água e ácido policarboxílico (cítrico e málico) empregando uma balança analítica (Sartorius AG, GmbH), com precisão de $\pm 0,1$ mg, como anteriormente apresentado. O teor de ácido policarboxílico na mistura binária variou entre 10 e 50 % em massa.

(II) Preparo de sistemas ternários água + ácido policarboxílico + sacarose

Sacarose em excesso foi inserida em uma célula de equilíbrio (com volume igual a 50 cm³), como ilustrado na Figura 3.2, contendo o sistema para o qual seria determinada a solubilidade da sacarose. Cada mistura foi agitada por aproximadamente 10 h, permanecendo em repouso por longo intervalo de tempo (± 48 h) para assegurar que o equilíbrio foi atingido.

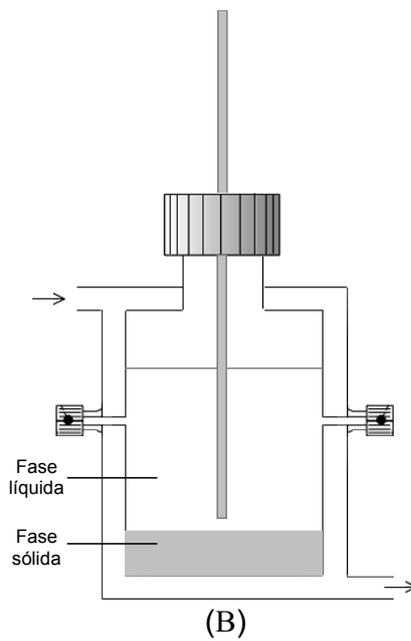
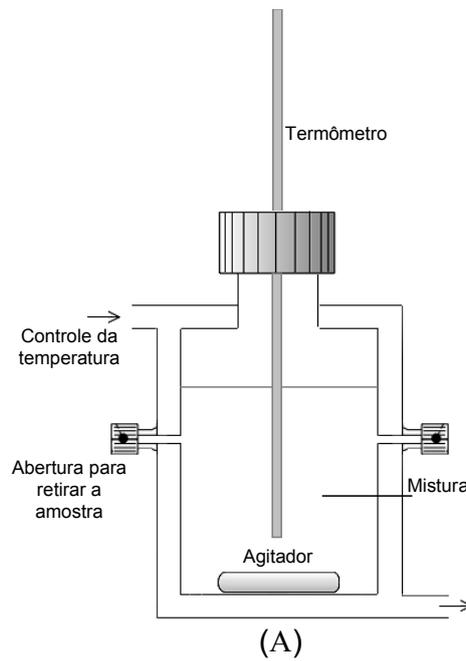


Figura 3.2. Esquema da célula de equilíbrio empregada para a medida da solubilidade. (A) Preparo da mistura, continuamente agitada para dissolver a sacarose. (B) Aspecto do sistema em repouso, ao atingir o equilíbrio sólido-líquido.

A temperatura no interior da célula de equilíbrio foi regulada com precisão de $\pm 0,1$ K, circulando água proveniente de um banho termostático (Cole Parmer Inst. Comp., USA). Adicionalmente, um termômetro com escala subdivida em $\pm 0,1$ K (H-B Inst. Comp., USA) foi empregado para o monitoramento da temperatura da célula.

(III) Medida da concentração de ácido policarboxílico

A concentração de ácido policarboxílico (cítrico e málico) em cada mistura ternária foi determinada por titulação potenciométrica com solução de NaOH 0,1 N (previamente preparada e padronizada), de acordo com a metodologia descrita pela AOAC (1990), empregando uma bureta automática DOSIMAT-715 (Metrohm AG, CH). Cada medida foi feita em triplicata, sendo obtido um desvio padrão médio igual a 0,01 % em massa.

(IV) Medida da solubilidade da sacarose

A quantidade total de soluto em cada mistura ternária foi obtida liofilizando a amostra (coletada por meio de uma seringa), previamente pesada (aproximadamente 1 g) e congelada, para a retirada do solvente. Um aparelho MULTI-TAILER (FTS Systems, Inc., USA) foi empregado no processo de secagem, o qual era encerrado em ± 48 h, ao ser observado peso constante para a amostra.

A solubilidade da sacarose foi determinada a partir da massa da amostra seca e da concentração de ácido policarboxílico obtida na etapa anterior. Cada medida foi feita em quadruplicata, sendo observada uma boa reprodutibilidade, com desvio padrão médio igual a 0,20 % em massa.

3.3. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS

3.3.1. Estrutura química de ácidos policarboxílicos

Ácidos policarboxílicos possuem mais de um grupamento carboxila em sua estrutura, o qual constitui o principal grupo funcional. Adicionalmente à carboxila, podem apresentar em sua estrutura o grupamento hidroxila, recebendo o nome particular de ácidos hidroxi–policarboxílicos (LEHNINGER et al., 2002).

A Figura 3.3 apresenta a estrutura química do ácido cítrico, ácido málico, ácido malônico, ácido oxálico, ácido succínico e ácido tartárico, que despertam particular interesse na área alimentícia, como anteriormente mencionado.

Um ácido policarboxílico é considerado um eletrólito fraco ou potencial, por se dissociar parcialmente em um sistema aquoso. Este comportamento tem sido pouco considerado no desenvolvimento de técnicas para a correlação e predição de propriedades de equilíbrio, possivelmente devido à complexidade deste tipo de mistura.

ACHARD et al. (1994b) sugeriram um procedimento, combinado ao modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987), para considerar o efeito da dissociação parcial sobre o coeficiente de atividade. Esta metodologia, apresentada no Item 3.3.2, descreve o comportamento de um eletrólito fraco ou potencial em um sistema aquoso, com base no equilíbrio químico, na estequiometria e na hipótese de eletroneutralidade.

3.3.2. Dissociação parcial

O procedimento sugerido por ACHARD et al. (1994b), o qual considera cada espécie dissociada na mistura, requer o conhecimento da concentração inicial de cada componente da mistura, bem como o valor da constante de equilíbrio do eletrólito, na temperatura considerada.

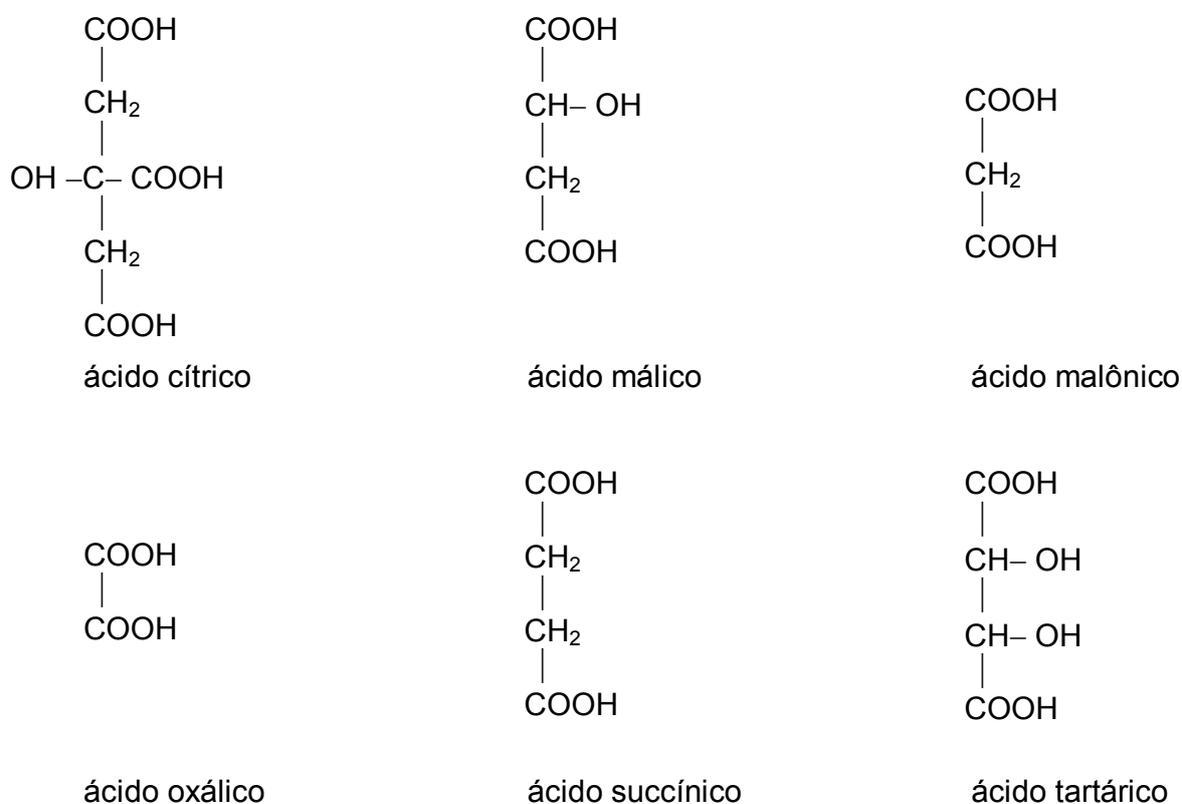
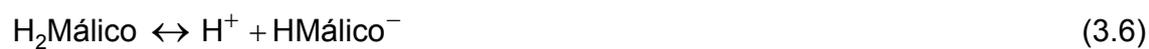


Figura 3.3. Estrutura química de ácidos policarboxílicos (LEHNINGER et al., 2002).

A metodologia sugerida por ACHARD et al. (1994b), empregada no presente trabalho, pode ser ilustrada pelo seguinte exemplo:

- (I) Em um sistema água + ácido málico, o solvente e o soluto se dissociam como segue:





(II) Para calcular simultaneamente a concentração de cada espécie dissociada e o seu coeficiente de atividade, um sistema de equações deve ser desenvolvido. Com base no equilíbrio químico, na estequiometria e na hipótese de eletroneutralidade, o seguinte sistema pode ser formulado:

$$K_1 = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HMálico}^-}}{c_{\text{H}_2\text{Málico}}} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{HMálico}^-}^*}{\gamma_{\text{H}_2\text{Málico}}^*} \frac{v_m^L}{v_w^{o,L}} \quad (3.9)$$

$$K_2 = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{Málico}^{2-}}}{c_{\text{HMálico}^-}} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{Málico}^{2-}}^*}{\gamma_{\text{HMálico}^-}^*} \frac{v_m^L}{v_w^{o,L}} \quad (3.10)$$

$$K_w = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{OH}^-}^*}{a_w} \left(\frac{v_m^L}{v_w^{o,L}} \right)^2 \quad (3.11)$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} + c_{\text{HMálico}^-} + 2c_{\text{Málico}^{2-}} \quad (3.12)$$

$$c_{\text{o}, \text{H}_2\text{Málico}} = c_{\text{H}_2\text{Málico}} + c_{\text{HMálico}^-} + c_{\text{Málico}^{2-}} \quad (3.13)$$

$$c_{\text{o}, \text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{OH}^-} \quad (3.14)$$

em que K é a constante de equilíbrio ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$), c é a concentração molar da espécie ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$), v_m^L é o volume molar da mistura ($\text{L} \times \text{mol}^{-1}$) e $v_w^{o,L}$ é o volume molar da água pura ($\text{L} \times \text{mol}^{-1}$). O sobrescrito * e o subscrito o correspondem, respectivamente, à convenção assimétrica para o soluto (LEVINE, 1995) e à concentração inicial.

O Quadro 3.2 apresenta a constante de equilíbrio para o ácido cítrico, ácido málico, ácido malônico, ácido oxálico, ácido succínico e ácido tartárico, a 298,15 K (25 °C).

Quadro 3.2. Constantes de equilíbrio ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$) a 298,15 K *

Eletrólito	K_1	K_2	K_3
ácido cítrico	$7,45 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$4,02 \times 10^{-7}$
ácido málico	$3,48 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-6}$	—
ácido malônico	$1,49 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-6}$	—
ácido oxálico	$5,36 \times 10^{-2}$	$5,42 \times 10^{-5}$	—
ácido succínico	$6,21 \times 10^{-5}$	$2,32 \times 10^{-6}$	—
ácido tartárico	$9,20 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-5}$	—

* IZATT & CHRISTENSEN (1970)

(III) O coeficiente de atividade γ^* pode ser calculado a partir da Eq. (3.15), empregando, por exemplo, o modelo UNIFAC:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty \quad (3.15)$$

em que o subscrito i corresponde à espécie i , γ_i^* é o coeficiente de atividade assimétrico e γ_i^∞ é o coeficiente de atividade à diluição infinita do soluto, em sua totalidade, na mistura:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma_i \quad (3.16)$$

em que x_w é a fração molar da água (LEVINE, 1995).

O procedimento anteriormente descrito, empregado no presente trabalho em conjunto com o modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987), como sugerido por ACHARD et al. (1994b), permite calcular simultaneamente a real concentração de cada espécie dissociada na mistura e o seu coeficiente de atividade, por meio de um processo iterativo.

3.3.3. Desenvolvimento do modelo

Como anteriormente mencionado, o coeficiente de atividade em uma mistura eletrolítica pode ser considerado como o resultado da soma entre um termo de curto alcance e um termo de longo alcance (Eq. 2.53). Neste trabalho, a contribuição de curto alcance foi calculada empregando o modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987), combinado ao procedimento para considerar a solvatação, descrito em detalhe no Item 2.5.1.2.

O parâmetro de interação no termo residual (Eq. 2.51) foi expresso como proposto por VANDERBEKEN et al. (1999):

$$a_{nm} = a_{nm}^I \quad (3.17)$$

em que $a_{nm}^{II} = a_{nm}^{III} = 0$, tornando a_{nm} independente da temperatura.

No presente trabalho, o fenômeno de solvatação foi considerado para o íon H^+ , com número de hidratação N_h igual a 2,959 (Eqs. 2.54–2.59), previamente determinado por ACHARD et al. (1994a). Para as demais espécies (todas ânions),

o número de hidratação foi considerado como igual a 0, assumindo, conseqüentemente, que tais espécies permaneciam no estado não-hidratado. O grau de solvatação de ânions é, em geral, muito menor que o de cátions (CORREA et al., 1997; ZUO & FÜRST, 1997). Por este motivo, a proposição anteriormente apresentada parece ter pouco impacto sobre a qualidade correlativa e preditiva do modelo.

A contribuição de longo alcance na Eq. (2.53) foi calculada por meio da expressão de Pitzer–Debye–Hückel (LEVINE, 1995), anteriormente apresentada (Eqs. 2.60–2.63), como sugerido por ACHARD et al. (1994a).

Em conjunto com o modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987), ampliado para incluir a solvatação e o efeito eletrostático sobre o coeficiente de atividade, foi empregado o procedimento sugerido por ACHARD et al. (1994b) para considerar cada espécie dissociada na mistura (Eqs. 3.6–3.16).

A constante de equilíbrio, para cada componente considerado (Eqs. 3.9–3.11), foi expressa como:

$$\ln K = A + \frac{B}{T} \quad (3.18)$$

em que K é a constante de equilíbrio ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$), T é a temperatura do sistema (K), A e B constituem parâmetros da equação. Cada parâmetro foi determinado correlacionando a constante de equilíbrio para cada componente (IZATT & CHRISTENSEN, 1970) com a temperatura, entre 273,15 K (0 °C) e 373,15 K (100 °C), empregando o software Excel para Windows 98 (Microsoft Corp., USA), como apresentado no Anexo A.

O volume molar do sistema água + ácido policarboxílico (Eqs. 3.9–3.11) foi determinado a partir da densidade da mistura, expressa como:

$$\rho = A + BT + Cw_2 \quad (3.19)$$

em que ρ é a densidade da mistura ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$), T é a temperatura do sistema (K), w_2 é a fração mássica do soluto, A , B e C constituem parâmetros da equação. Cada parâmetro foi determinado correlacionando a densidade da mistura água + ácido policarboxílico com a temperatura do sistema (entre 293,15 K e 323,15 K) e a concentração do ácido policarboxílico, empregando o software JPM IN 3.2 (SAS Inst., Inc., USA), como apresentado no Anexo B.

3.3.4. Propriedades de equilíbrio

A metodologia anteriormente descrita foi empregada na estimativa da atividade de água, pH e solubilidade em uma mistura água + ácido policarboxílico, como apresentado abaixo:

(I) Atividade de água

A atividade de água de uma mistura água + ácido policarboxílico pode ser expressa como:

$$a_w = \gamma_w x_w \quad (3.20)$$

em que a_w é a atividade de água, γ_w é o coeficiente de atividade da água e x_w é a fração molar da água.

(II) pH

O pH de uma mistura água + ácido policarboxílico pode ser expresso como:

$$\text{pH} = -\log(\gamma_{\text{c}_{\text{H}^+}}^* c_{\text{H}^+}) = -\log\left(\frac{\gamma_{\text{H}^+}^* x_{\text{H}^+}}{v_{\text{w}}^{\text{o,L}}}\right) \quad (3.21)$$

em que $\gamma_{\text{c}_{\text{H}^+}}^*$ é o coeficiente de atividade assimétrico em escala molar, c_{H^+} é a concentração molar do H^+ ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$), $\gamma_{\text{H}^+}^*$ é o coeficiente de atividade assimétrico em escala de fração molar, x_{H^+} é a fração molar do H^+ e $v_{\text{w}}^{\text{o,L}}$ é o volume molar da água pura ($\text{L} \times \text{mol}^{-1}$).

(III) Solubilidade

A solubilidade do ácido policarboxílico pode ser expressa como (GMEHLING et al., 1978; MULLIN, 1993):

$$\ln \gamma_{\text{s}} x_{\text{s}} = -\frac{\Delta H_{\text{f}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{f}}} \right) \quad (3.22)$$

em que γ_{s} é o coeficiente de atividade do soluto, x_{s} é a solubilidade do soluto em fração molar, ΔH_{f} é a entalpia de fusão do soluto ($\text{J} \times \text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$), T é a temperatura do sistema (K) e T_{f} é a temperatura de fusão do soluto (K).

A Eq. (3.22) desconsidera o termo proporcional ao ΔC_{p} (Eq. 2.17), devido à dificuldade em se encontrar esta propriedade na literatura e ao efeito relativamente pequeno deste termo na estimativa do coeficiente de atividade, quando comparado àquele proporcional à entalpia de fusão (GMEHLING et al., 1978; MULLIN, 1993). A solubilidade do soluto é calculada simultaneamente ao coeficiente de atividade, de forma iterativa.

O Quadro 3.3 apresenta a entalpia e a temperatura de fusão para o ácido cítrico, ácido málico, ácido malônico, ácido oxálico, ácido succínico e ácido tartárico.

Quadro 3.3. Entalpia e temperatura de fusão para ácidos policarboxílicos *

Eletrólito	ΔH_f ($J \times mol^{-1}$)	T_f (K)
ácido cítrico	38,40	426
ácido málico	33,52	402
ácido malônico	23,80	408
ácido oxálico	21,08	464
ácido succínico	32,94	456
ácido tartárico	32,30	445

* ACREE (1991), CEOLIN et al. (1990), MURA et al. (1998), WILHOIT & SHIAO (1964)

3.3.5. Dados experimentais

A modelagem da atividade de água, pH e solubilidade foi feita empregando dados experimentais para sistemas binários água + ácido policarboxílico, como apresentado no Quadro 3.4.

3.3.6. Parâmetros estruturais e de interação entre grupos

A divisão em grupos de ácidos policarboxílicos foi estabelecida como sugerido por ACHARD et al. (1994a, b) e LARSEN et al. (1987), considerando cada espécie decorrente do fenômeno de dissociação parcial.

Quadro 3.4. Dados experimentais para a mistura água (1) + ácido policarboxílico (2)

Propriedade	Soluto	%	Temperatura (K)
atividade de água	ácido cítrico ^{a, c}	5 – 50	298,15 – 308,15
	ácido málico ^{a, c}	5 – 50	298,15 – 308,15
	ácido malônico ^a	5 – 50	298,15
	ácido oxálico ^a	2 – 10	298,15
	ácido succínico ^a	1,5 – 5,5	298,15
	ácido tartárico ^{a, c}	5 – 50	298,15 – 308,15
pH ^a	ácido cítrico	5 – 50	298,15
	ácido málico	5 – 50	298,15
	ácido malônico	5 – 50	298,15
	ácido oxálico	2 – 10	298,15
	ácido succínico	1,5 – 5,5	298,15
	ácido tartárico	5 – 50	298,15
solubilidade ^b	ácido cítrico	—	278,15 – 338,15
	ácido málico	—	278,15 – 338,15
	ácido malônico	—	278,15 – 338,15
	ácido oxálico	—	278,15 – 338,15
	ácido succínico	—	278,15 – 338,15
	ácido tartárico	—	278,15 – 338,15

^a Presente trabalho^b APELBLAT & MANZUROLA (1987) (Anexo C)^c VELEZMORO (1999) (Anexo C)

3.3.6.1. Parâmetros estruturais

O Quadro 3.5 apresenta o parâmetro de volume (R_k) e o parâmetro de área superficial (Q_k) para o modelo UNIFAC, envolvendo cada grupamento (iônico e não-iônico) considerado nesta etapa do presente trabalho.

Quadro 3.5. Parâmetros estruturais para o modelo UNIFAC

Grupo	Subgrupo	R_k	Q_k
COOH ^b	COOH	1,3013	1,224
CH ₂ ^b	CH ₂	0,6744	0,540
	CH	0,4469	0,228
	C	0,2195	0,000
OH ^b	OH	1,0000	1,200
COO ^{-a}	COO ⁻	1,3013	1,224
OH ^{-a}	OH ⁻	0,3912	0,535
H ^{+a}	H ⁺	0,4661	0,602
H ₂ O ^b	H ₂ O	0,9200	1,400

^a ACHARD et al. (1994a, b)

^b LARSEN et al. (1987)

3.3.6.2. Parâmetros de interação entre grupos

A estimativa de parâmetros de interação entre espécies iônicas (COO⁻, OH⁻ e H⁺) e não-iônicas (COOH, CH₂, CH, C, OH e H₂O) pode ser obtida como sugerido por ACHARD et al. (1994a):

$$a_{nm} = u_{nm} - u_{nn} \quad (3.23)$$

$$a_{mn} = u_{mn} - u_{mm} \quad (3.24)$$

sendo

$$u_{nm} = u_{mn} \quad (3.25)$$

em que a é o parâmetro de interação (K), u é a energia de interação (K), o subscrito n corresponde ao grupo n e o subscrito m corresponde ao grupo m .

O Quadro 3.6 e o Quadro 3.7 apresentam a energia de interação envolvendo cada espécie considerada no presente trabalho, previamente determinada por ACHARD et al. (1994a) e NINNI & MEIRELLES (2001).

Quadro 3.6. Energia de interação u_{nn} (K)

Interação	u_{nn}
ânion-ânion ^a	2500,00
cátion-cátion ^a	2500,00
CH ₂ -CH ₂ ^a	746,30
COOH-COOH ^b	-622,18
H ₂ O-H ₂ O ^a	-700,00
OH-OH ^a	-497,30

^a ACHARD et al. (1994a)

^b NINNI & MEIRELLES (2001)

Como observado por ABILDSKOV et al. (1996), técnicas de contribuição de grupos apresentam dificuldade em incorporar o efeito de proximidade em constituintes apresentando grupos fortemente polares em sua estrutura, como ácidos hidróxi e policarboxílicos e aminoácidos. Esta dificuldade pode ser superada a partir do ajuste adequado de parâmetros de interação, empregando dados experimentais para misturas apresentando tais constituintes.

Quadro 3.7. Energia de interação u_{nm} (K)

Grupo n	u_{n,CH_2}^a	$u_{n,COOH}^b$	u_{n,H_2O}^a	$u_{n,OH}^a$
H ⁺	1350,00	—	143,76	850,00
OH ⁻	2500,00	—	-1302,46	-950,00
COO ^{-b}	—	—	—	—

^a ACHARD et al. (1994a)

^b $u_{COO^-,m} = 0$, $u_{n,COOH} = 0$ (ACHARD et al., 1994a, b)

Por este motivo, a etapa de modelagem da atividade de água, pH e solubilidade teve como principal objetivo o ajuste de parâmetros de interação entre grupos polares (COOH, OH e H₂O, como sugerido por VELEZMORO, 1999) à 182 dados experimentais envolvendo ácidos policarboxílicos (Quadro 3.4). Para os demais parâmetros de interação entre espécies não-iônicas, aplicaram-se os valores do trabalho de LARSEN et al. (1987).

Um software em linguagem C⁺⁺ foi desenvolvido para o ajuste de parâmetros de interação, empregando a técnica de Levenberg–Marquardt (como sugerido por SKJOLD–JORGENSEN et al., 1979) para minimizar a seguinte função objetivo:

$$F_{obj} = \sum_i \frac{\sum_n \left(\frac{P_n^{exp} - P_n^{cal}}{P_n^{exp}} \right)_i^2}{N_i} \quad (3.26)$$

em que P_n^{exp} é o valor da propriedade medido experimentalmente, P_n^{cal} é o valor da propriedade calculado pelo modelo e N_i é o número de pontos experimentais para a propriedade i.

O software mencionado calcula a atividade de água, pH e solubilidade empregando o modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987), ampliado para incluir a solvatação e o efeito eletrostático sobre o coeficiente de atividade, em conjunto com o procedimento sugerido por ACHARD et al. (1994b) para considerar cada espécie dissociada na mistura (Eqs. 3.6–3.16).

3.3.7. Predição de propriedades de equilíbrio

Para testar a capacidade preditiva do modelo apresentado neste trabalho, foi feita a estimativa da atividade de água e pH para a mistura água + ácido málico + ácido cítrico, a 298,15 K (25 °C). Como anteriormente mencionado, tal sistema desperta particular interesse na indústria produtora de suco de fruta por apresentar os principais constituintes do suco de limão (CARTER, 1993; TING & ROUSEFF, 1986).

O volume molar (Eqs. 3.9–3.11) foi determinado a partir da densidade da mistura água + ácido málico + ácido cítrico a 298,15 K, expressa como:

$$\rho = A + BT + Cw_2 + Dw_3 \quad (3.27)$$

em que ρ é a densidade da mistura ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$), T é a temperatura do sistema (K), w_2 é a fração mássica do ácido málico, w_3 é a fração mássica do ácido cítrico, A , B , C e D constituem parâmetros da equação. Cada parâmetro foi determinado correlacionando a densidade da mistura com a temperatura do sistema (entre 293,15 K e 323,15 K) e a concentração de cada ácido policarboxílico, empregando o software JPM IN 3.2 (SAS Inst., Inc., USA), como apresentado no Anexo B.

A atividade de água foi adicionalmente calculada para a mistura água + ácido tartárico + ácido cítrico (Anexo C), bem como para o sistema água + sal de ácido policarboxílico (Anexo D), a 298,15 K (25 °C).

O volume molar para a mistura água + ácido tartárico + ácido cítrico foi determinado a partir da Eq. 3.28 (ZAFARANI–MOATTAR et al., 1995), previamente testada para a estimativa da densidade da mistura água + ácido málico + ácido cítrico (Anexo B):

$$\rho - \rho_{w,o} = \sum_i (\rho_{w,i} - \rho_{w,o}) \quad (3.28)$$

em que ρ é a densidade da mistura ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$), $\rho_{w,o}$ é a densidade da água pura (LILEY et al., 1997) e $\rho_{w,i}$ é a densidade da mistura água + soluto i (Eq. 3.19).

O volume molar para a mistura água + sal de ácido policarboxílico (tartarato de potássio e tartarato de sódio) foi determinada a partir da densidade para cada sistema (Anexo D), previamente medida por VELEZMORO (1999).

As espécies K^+ (íon potássio) e Na^+ (íon sódio) resultam do processo dissociativo de cada sal, similar àquele do ácido policarboxílico, apresentando número de hidratação N_h igual a 2,957 e 2,606, respectivamente (ACHARD et al., 1994a). O Anexo D apresenta parâmetros estruturais e de interação envolvendo tais espécies, para a estimativa da atividade de água.

3.4. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM AÇÚCARES

3.4.1. Estrutura química de açúcares

Como anteriormente mencionado, açúcares, em particular frutose, glicose e sacarose, constituem, em conjunto com ácidos policarboxílicos, as principais substâncias solúveis em sucos de frutas (CHEN, 1993; FRANCIS, 1999; SOULE & GRIERSON, 1986; TING & ROUSEFF, 1986).

A glicose consiste em um poli-hidroxi-aldeído com capacidade redutora, sendo classificada como uma aldo-hexose, por apresentar em seu anel o grupamento funcional -CHO (Figura 3.4).

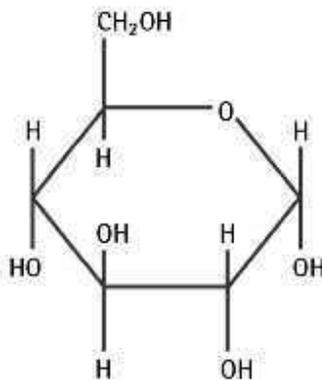


Figura 3.4. Estrutura química da glicose (LEHNINGER et al., 2002).

A frutose consiste em uma poli-hidroxi-cetona com potencial redutor, sendo classificada como uma ceto-hexose, por apresentar em sua estrutura cíclica o grupo funcional C=O (Figura 3.5).

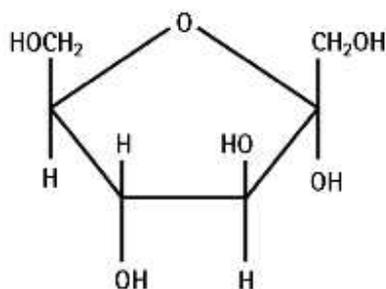


Figura 3.5. Estrutura química da frutose (LEHNINGER et al., 2002).

A estrutura da sacarose (α -D-Glicopiranosil- β -D-Frutofuranosídeo) envolve uma molécula de glicose ligada à outra de frutose, por meio de uma ponte osídica entre o grupamento α -OH (Carbono 1) da glicose e o grupo β -OH da frutose (Carbono 2), como mostrado na Figura 3.6.

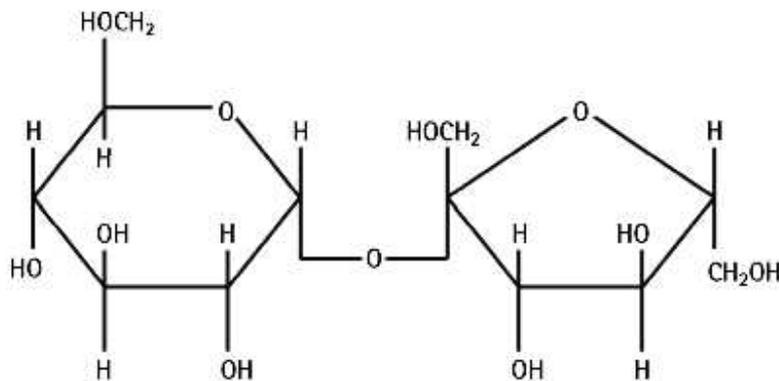


Figura 3.6. Estrutura química da sacarose (LEHNINGER et al., 2002).

Adicionalmente à frutose, glicose e sacarose, o presente trabalho considera a maltose (4- β -D-Glicopiranosil- α -D-Glicopiranosil), geralmente encontrada no amido hidrolisado, sendo empregada como ingrediente alimentar no preparo de achocolatado, bebida fermento-destilada com malte, cerveja e farináceos (BEMILLER & WHISTLER, 1985; FAO/WHO, 1998).

A estrutura da maltose, um dissacarídeo redutor, consiste em uma molécula de glicose ligada à outra, por meio de uma ponte osídica entre o grupo α -OH (Carbono 1) da primeira unidade e o grupamento β -OH (Carbono 4) da segunda, como mostrado na Figura 3.7.

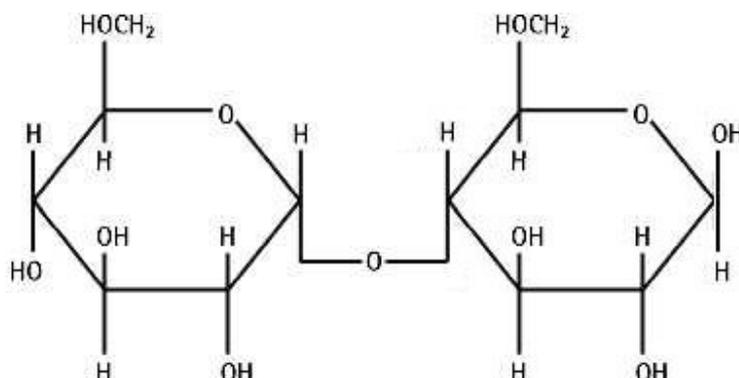


Figura 3.7. Estrutura química da maltose (LEHNINGER et al., 2002).

3.4.2. Desenvolvimento do modelo

O coeficiente de atividade em uma mistura sacarídica foi determinado por meio do modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987), descrito em detalhe no Item 2.5.1.2.

O parâmetro de interação no termo residual (Eq. 2.51) foi expresso como proposto por VANDERBEKEN et al. (1999) (Eq. 3.17).

3.4.3. Propriedades de equilíbrio

O modelo anteriormente descrito foi empregado na estimativa da atividade de água, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição em uma mistura água + sacarídeo, como apresentado abaixo:

(I) Atividade de água

A atividade de água da mistura água + sacarídeo foi determinada de acordo com a Eq. (3.20), anteriormente mencionada.

(II) Solubilidade

A solubilidade do sacarídeo foi determinada de acordo com a Eq. (3.22), anteriormente mencionada.

O Quadro 3.8 apresenta a entalpia e a temperatura de fusão para a frutose, glicose, maltose e sacarose.

Quadro 3.8. Entalpia e temperatura de fusão para sacarídeos *

Sacarídeo	ΔH_f ($J \times mol^{-1}$)	T_f (K)
frutose	32,42	378,15
glicose	32,25	423,15
maltose	43,12	396,15
sacarose	41,08	459,15

* MULLIN (1993), ROOS (1993)

(III) Temperatura de congelamento

A temperatura de congelamento em uma mistura aquosa pode ser expressa como (LEVINE, 1995; REID et al., 1987):

$$\ln \gamma_w x_w = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^o} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left[\ln \left(\frac{T_f^o}{T_f} \right) - \frac{T_f^o - T_f}{T_f} \right] \quad (3.29)$$

sendo

$$\Delta T_f = T_f^o - T_f \quad (3.30)$$

em que γ_w é o coeficiente de atividade da água, x_w é a fração molar da água, ΔH_f é a entalpia de fusão da água ($6020 \text{ J} \times \text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$), T_f é a temperatura de congelamento do sistema (K), T_f^o é a temperatura de congelamento da água a 1 atm (273,15 K), ΔT_f é a depressão do ponto de congelamento (K) e ΔC_p é a variação do calor específico entre a água e o gelo ($0,12 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$).

(IV) Temperatura de ebulição

A temperatura de ebulição em uma mistura aquosa pode ser calculada relacionando a pressão de vapor com a atividade de água, como sugerido por ACHARD et al. (1992) e PERES & MACEDO (1996):

$$a_w = \frac{p_w(T_b)}{p_w^o(T_b)} \quad (3.31)$$

sendo

$$p_w = y_w P \quad (3.32)$$

em que a_w é a atividade de água do sistema, p_w e p_w^o correspondem, respectivamente, à pressão parcial do vapor de água e à pressão de vapor da água pura na temperatura de ebulição, y_w é a fração mássica da água na fase vapor e P é a pressão do sistema (1 atm).

Assumindo que somente o solvente ocorre na fase vapor ($y_w = 1$), p_w se torna equivalente à P .

No presente trabalho, foi empregada a Equação de Wagner (PRAUSNITZ et al., 1998; REID et al., 1987), para determinar a pressão de vapor da água pura na temperatura de ebulição:

$$\ln \left[\frac{p_w^o(T_b)}{P_c} \right] = \frac{1}{1-x} (A \times + B \times^{1.5} + C \times^3 + D \times^6) \quad (3.33)$$

sendo

$$x = 1 - \frac{T_b}{T_c} \quad (3.34)$$

em que p_w^o é a pressão de vapor da água (bar), P_c é a pressão crítica da água (221,2 bar), T_b é a temperatura de ebulição do sistema (K), T_c é a temperatura crítica da água (647,30 K), A (-7,7645), B (1,4584), C (-2,7758) e D (-1,2330) constituem parâmetros da equação.

3.4.4. Dados experimentais

A modelagem da atividade de água, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição foi feita empregando dados experimentais para sistemas binários água + sacarídeo, como apresentado no Quadro 3.9. No presente trabalho, empregaram-se dados experimentais similares àqueles utilizados por ACHARD et al. (1992) e PERES & MACEDO (1997a), incorporando, adicionalmente, dados experimentais de atividade de água entre 298,15 K (25 °C) e 308,15 K (35 °C), previamente obtidos por VELEZMORO (1999).

Quadro 3.9. Dados experimentais para a mistura água (1) + sacarídeo (2)

Propriedade	Soluto	%	Temperatura (K)
atividade de água ^d	frutose	2,5 – 60	298,15 – 308,15
	glicose	2,5 – 40	298,15 – 308,15
	maltose	2,5 – 40	298,15 – 308,15
	sacarose	2,5 – 45	298,15 – 308,15
solubilidade ^c	frutose	—	273,15 – 333,15
	glicose	—	273,15 – 353,15
	maltose	—	273,15 – 353,15
	sacarose	—	273,15 – 373,15
temperatura de congelamento ^b	frutose	0,5 – 60	—
	glicose	0,5 – 40	—
	maltose	0,5 – 40	—
	sacarose	0,5 – 50	—
temperatura de ebulição ^a	frutose	10 – 60	—
	glicose	10 – 40	—
	maltose	—	—
	sacarose	10 – 50	—

^a ABDERAFI & BOUNAHMIDI (1994), NORRISH (1967) (Anexo E)

^b LERICI et al. (1983), LIDE (2004) (Anexo E)

^c MULLIN (1993), NORRISH (1967) (Anexo E)

^d VELEZMORO (1999), VELEZMORO et al. (2000) (Anexo E)

3.4.5. Parâmetros estruturais e de interação entre grupos

A estrutura da glicose foi decomposta, como sugerido por CORREA et al. (1994), em Anel–Glicose (AG), Poli–Álcool Cíclico (CPOH), CH₂ e OH (Figura 3.8).

De forma similar, a estrutura da frutose foi dividida em Anel-Frutose (AF), Poli-Álcool Cíclico (CPOH), CH_2 e OH (Figura 3.9).

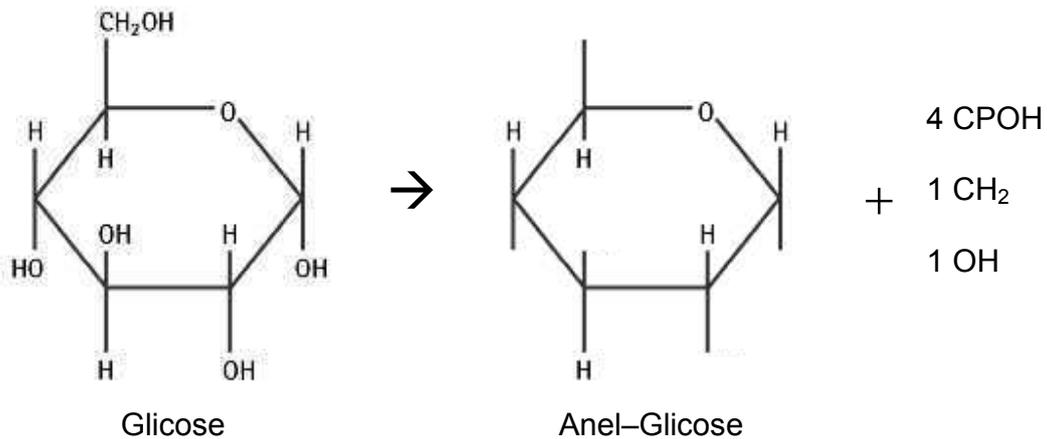


Figura 3.8. Divisão da estrutura molecular da glicose em grupos.

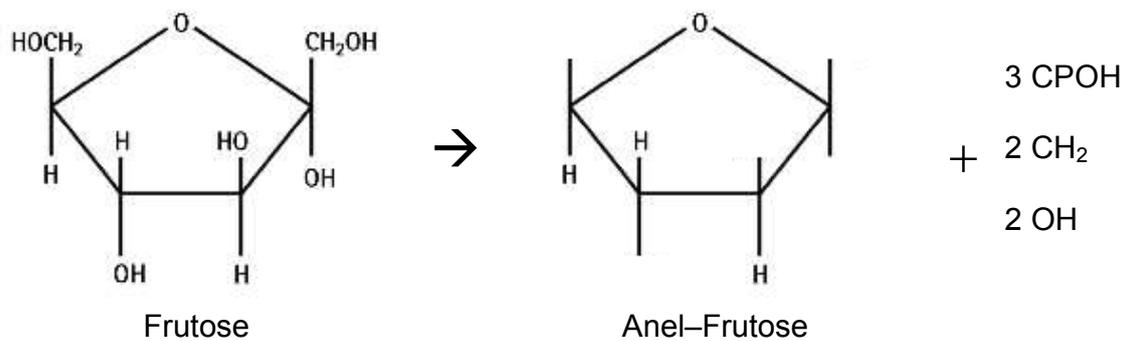


Figura 3.9. Divisão da estrutura molecular da frutose em grupos.

O modelo desenvolvido neste trabalho inclui o grupamento funcional $-\text{O}-$, representando a ponte osídica na estrutura do dissacarídeo (sacarose e maltose), como mostrado no Quadro 3.10.

Quadro 3.10. Divisão em grupos da frutose, glicose, maltose e sacarose

Sacarídeo	Grupo funcional					
	Anel–Glicose	Anel–Frutose	CPOH	CH ₂	OH	–O–
frutose	—	1	3	2	2	—
glicose	1	—	4	1	1	—
maltose	2	—	6	2	2	1
sacarose	1	1	5	3	3	1

3.4.5.1. Parâmetros estruturais

O Quadro 3.11 apresenta o parâmetro de volume (R_k) e o parâmetro de área superficial (Q_k) para o modelo UNIFAC, envolvendo cada grupamento considerado nesta etapa do presente trabalho.

Determinaram-se os valores do parâmetro de volume e do parâmetro de área superficial para o Anel–Glicose e o Anel–Frutose como segue:

$$R_{\text{anel}} = \sum_k v_k R_k \quad (3.35)$$

$$Q_{\text{anel}} = \sum_k v_k Q_k \quad (3.36)$$

em que R_{anel} é o parâmetro de volume do anel, R_k é o parâmetro de volume do grupo k , Q_{anel} é o parâmetro de área superficial do anel, Q_k é o parâmetro de área superficial do grupo k e v_k representa o número de grupos k no anel.

Quadro 3.11. Parâmetros estruturais para o modelo UNIFAC *

Grupo	Subgrupo	R_k	Q_k
CPOH **	CPOH **	1,0000	1,200
CH ₂	CH ₂	0,6744	0,540
	CH	0,4469	0,228
	C	0,2195	0,000
OH	OH	1,0000	1,200
CHO	CHO	0,6908	0,468
O	O	0,2439	0,240
H ₂ O	H ₂ O	0,9200	1,400

* LARSEN et al. (1987)

** Estrutura equivalente ao OH

O Quadro 3.12 apresenta o parâmetro de volume (R_{anel}) e o parâmetro de área superficial (Q_{anel}) para o Anel–Glicose e o Anel–Frutose.

Quadro 3.12. Parâmetros estruturais para o Anel–Glicose e o Anel–Frutose *

Anel	CH	C	CHO	O	R_{anel}	Q_{anel}
Anel–Glicose	4	—	1	—	2,4784	1,380
Anel–Frutose	3	1	—	1	1,8041	0,924

* Eqs. (3.35), (3.36)

3.4.5.2. Parâmetros de interação entre grupos

Esta etapa do presente trabalho teve como principal objetivo incorporar ao termo residual do modelo as interações entre os grupos Anel–Glicose (AG), Anel–Frutose (AF), Poli–Álcool Cíclico (CPOH), CH₂, OH, –O– e H₂O, resultando em um amplo ajuste de parâmetros a 320 dados experimentais (Quadro 3.9).

A modelagem da atividade de água, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição incluiu o ajuste de trinta e seis parâmetros de interação, não disponíveis na literatura. Para os parâmetros envolvendo especificamente os grupos CH₂, OH e H₂O, aplicaram-se os valores do trabalho de LARSEN et al. (1987).

Um software em linguagem C⁺⁺ foi desenvolvido para o ajuste de parâmetros de interação, empregando a técnica de Levenberg–Marquardt (como sugerido por SKJOLD–JORGENSEN et al., 1979) para minimizar a função objetivo expressa pela Eq. (3.26), anteriormente mencionada.

O software mencionado calcula a atividade de água, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição, empregando o modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987).

3.4.6. Predição de propriedades de equilíbrio

Para testar a capacidade preditiva do modelo apresentado neste trabalho, foi feita a estimativa da atividade de água (Anexo E) para a mistura água + frutose + glicose + sacarose, entre 298,15 K (25 °C) e 308,15 K (35 °C). A proporção frutose: glicose: sacarose na mistura considerada, igual a 4: 1: 1,5, representa a composição química aproximada do suco de maçã (PERES & MACEDO, 1999; VELEZMORO, 1999).

Adicionalmente, foi feita a estimativa da temperatura de ebulição para a mistura água + frutose + glicose + sacarose (Anexo E) com proporção frutose: glicose: sacarose igual a 1: 1: 2 (ABDERAFI & BOUNAHMIDI, 1994).

3.5. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS E AÇÚCARES

3.5.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio

Em uma mistura aquosa ternária ou complexa com ácidos policarboxílicos e sacarídeos, surgem interações adicionais, envolvendo os grupos COOH , COO^- , OH^- , H^+ (ácido policarboxílico) e Anel-Glicose (AG), Anel-Frutose (AF), Poli-Álcool Cíclico (CPOH) e $-\text{O}-$ (sacarídeo). Esta etapa do presente trabalho teve como principal objetivo incorporar ao modelo UNIFAC modificado por LARSEN et al. (1987) as interações entre tais grupos, a partir do ajuste de parâmetros à 66 dados experimentais (Quadro 3.13 e Quadro 3.14), combinando a metodologia desenvolvida para ácidos policarboxílicos com aquela desenvolvida para sacarídeos.

O volume molar do sistema água + ácido policarboxílico + sacarídeo (Eqs. 3.9–3.11), foi determinado a partir da densidade da mistura, expressa como sugerido por ZAFARANI-MOATTAR et al. (1995) (Eq. 3.28). A densidade para cada mistura água + ácido policarboxílico e água + sacarídeo foi determinada a partir da Eq. (3.19). De forma similar ao sistema água + ácido policarboxílico, cada parâmetro (A, B e C), para o sistema água + sacarídeo, foi determinado correlacionando a densidade da mistura (LIDE, 2004; LILEY et al., 1997; MULLIN, 1993; NORRISH, 1967) com a temperatura do sistema (entre 293,15 K e 343,15 K) e a concentração do sacarídeo (entre 5% e 60%), empregando o software JPM IN 3.2 (SAS Inst., Inc., USA), como apresentado no Anexo B.

Quadro 3.13. a_w para a mistura água (1)+ácido policarboxílico (2)+sacarídeo (3) *

Soluto	%	Temperatura (K)
ácido cítrico + glicose	5 – 45	298,15 – 308,15
ácido málico + frutose	5 – 45	298,15 – 308,15
ácido tartárico + sacarose	5 – 60	298,15 – 308,15

* VELEZMORO (1999) (Anexo F)

Quadro 3.14. Solubilidade da sacarose na mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) *

Ácido policarboxílico	%	Temperatura (K)
ácido cítrico	10 – 50	298,15
ácido málico	10 – 50	298,15

* Presente trabalho

A modelagem de propriedades de equilíbrio envolveu o ajuste de parâmetros de interação entre o grupamento COOH (ácido policarboxílico) e Anel–Glicose (AG), Anel–Frutose (AF), Poli–Álcool Cíclico (CPOH) e –O– (sacarídeo), não disponíveis na literatura.

Tentou-se o ajuste de parâmetros entre as espécies iônicas (COO^- , OH^- , H^+) e os grupos do sacarídeo (AG, AF, CPOH, –O–), não sendo observada qualquer melhora expressiva no desempenho do modelo, motivo pelo qual foi considerado o valor 0 para tais parâmetros.

3.5.2. Predição de propriedades de equilíbrio

Para testar a capacidade preditiva do modelo apresentado neste trabalho, foi feita a estimativa da atividade de água (Anexo F) para a mistura complexa água + ácido cítrico + ácido málico + frutose + glicose + sacarose a 298,15 K (25 °C), com teor total de soluto entre 5% e 65%. A proporção entre cada constituinte, em cada mistura considerada, representa a composição química aproximada do suco de laranja e do suco de tangerina (VELEZMORO, 1999), como apresentado no Quadro 3.15.

Quadro 3.15. Composição (% em massa) do sistema modelo de suco de laranja e suco de tangerina *

Constituinte	Laranja	Tangerina
ácido cítrico	4,10	9,20
ácido málico	0,80	1,60
frutose	15,50	11,30
glicose	13,00	8,30
sacarose	31,60	34,60

* VELEZMORO (1999)

Adicionalmente, foi feita a estimativa da temperatura de congelamento (Anexo F) para a mistura água + ácido cítrico + frutose + glicose + sacarose (Quadro 3.16), com teor total de soluto entre 10% e 65%, representando um sistema modelo de suco de laranja.

Quadro 3.16. Composição do sistema modelo de suco de laranja *

Constituinte	% em massa
ácido cítrico	4,10
frutose	15,23
glicose	15,23
sacarose	30,47

* CHEN (1988, 1993), CHEN et al. (1990)

3.6. PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SUCOS DE FRUTAS

A composição química de sucos de frutas varia muito com o cultivo, geografia, maturidade, sazonalidade e variedade da fruta, o que dificulta a sua medida exata.

Por este motivo, o desenvolvimento de técnicas para a estimativa de propriedades de equilíbrio, com base na composição aproximada de sucos de frutas, desperta grande interesse no campo de ensino e pesquisa, bem como na esfera industrial.

Ácidos policarboxílicos e açúcares constituem as principais substâncias solúveis em sucos de frutas.

Ácidos policarboxílicos consistem principalmente em cítrico, málico, oxálico e tartárico. Açúcares incluem principalmente frutose, glicose e sacarose (CHEN, 1993; FRANCIS, 1999; SOULE & GRIERSON, 1986; TING & ROUSEFF, 1986).

Esta etapa do presente trabalho teve como principal objetivo testar a aplicabilidade do modelo desenvolvido na estimativa de propriedades de equilíbrio em sucos de frutas, considerando a sua composição aproximada em ácidos

policarboxílicos e sacarídeos, como apresentado no Quadro 3.17 e no Quadro 3.18.

Quadro 3.17. Dados experimentais para sucos de frutas

Propriedade	Suco de fruta	Soluto (%)
atividade de água ^{b, c}	abacaxi	10 – 55
	laranja	10 – 60
	limão	10 – 55
	tangerina	10 – 65
	grapefruit	10 – 55
pH ^c	laranja	10 – 60
	tangerina	10 – 60
temperatura de congelamento ^{a, b}	abacaxi	10 – 55
	laranja	10 – 65
	limão	10 – 55
	tangerina	10 – 55
temperatura de ebulição ^a	laranja	10 – 65

^a CHEN (1988, 1993), CHEN et al. (1990) (Anexo F)

^b MOURA et al. (1998, 1999) (Anexo 6.1, Anexo F)

^c VELEZMORO (1999) (Anexo F)

Quadro 3.18. Composição (% em massa) aproximada de sucos de frutas

Constituinte	Suco de fruta						
	abacaxi ^b	laranja ^a	laranja ^c	limão ^b	tangerina ^b	tangerina ^c	grapefruit ^c
ácido cítrico	3,34	4,60	6,30	26,22	5,18	7,52	9,80
ácido málico	—	—	1,76	—	—	2,50	3,28
frutose	7,10	12,50	13,56	5,92	13,54	14,04	15,85
glicose	12,20	15,80	13,32	2,50	8,10	14,04	16,86
sacarose	33,14	33,78	25,40	5,92	33,18	23,58	9,06
Total	55,78	66,68	60,34	40,50	60,00	61,68	54,85
Sólidos Totais	60,80	66,68	64,76	45,26	65,28	65,20	55,55

^a CHEN (1988, 1993), CHEN et al. (1990)

^b MOURA et al. (1998, 1999)

^c VELEZMORO (1999)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MEDIDA EXPERIMENTAL DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO

O resultado da medida da atividade de água (a_w) da mistura água + ácido policarboxílico (cítrico, málico, malônico, oxálico, succínico e tartárico) e do sistema água + ácido málico + ácido cítrico, a 298,15 K (25 °C), pode ser observado no Quadro 4.1 e no Quadro 4.2, sendo posteriormente analisado no Item 4.2.1 e no Item 4.2.2. O Quadro 4.3 e o Quadro 4.4 apresentam o resultado da medida da densidade entre 293,15 K (20 °C) e 323,15 K (50 °C). O resultado da medida do pH, a 298,15 K, pode ser observado no Quadro 4.5 e no Quadro 4.6, sendo posteriormente analisado no Item 4.2.1 e no Item 4.2.2. O Quadro 4.7 apresenta o resultado da medida do equilíbrio sólido-líquido na mistura água + ácido policarboxílico (cítrico e málico) + sacarose a 298,15 K.

A sacarose apresentou alta solubilidade mesmo em um sistema com elevado teor de ácido policarboxílico. Adicionalmente, a quantidade de sacarose em uma mistura com ácido cítrico foi semelhante àquela presente em um sistema com concentração equivalente de ácido málico. A solubilidade da sacarose em água pura a 298,15 K (25 °C), determinada por meio da metodologia anteriormente descrita, foi comparada com dados experimentais da literatura (NORRISH, 1967; PERES & MACEDO, 1997b). O desvio observado entre a solubilidade da sacarose determinada neste trabalho e aquela apresentada por NORRISH (1967) e PERES & MACEDO (1997b) foi igual a 0,09% e 0,07%, respectivamente, demonstrando a acurácia do procedimento empregado.

Quadro 4.1. a_w da mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) a 298,15 K

água (1) + ácido cítrico (2)		água (1) + ácido málico (2)	
w_2^*	a_w	w_2^*	a_w
0,0499	0,993	0,0499	0,994
0,0995	0,987	0,0994	0,987
0,1990	0,973	0,1986	0,966
0,2987	0,954	0,3007	0,938
0,3982	0,924	0,3982	0,900
0,4948	0,874	0,4970	0,848
água (1) + ácido malônico (2)		água (1) + ácido tartárico (2)	
w_2^*	a_w	w_2^*	a_w
0,0498	0,997	0,0504	0,993
0,0997	0,986	0,1005	0,989
0,1993	0,966	0,2001	0,975
0,2989	0,935	0,3001	0,949
0,3986	0,892	0,4041	0,907
0,4983	0,827	0,4997	0,849
água (1) + ácido oxálico (2)		água (1) + ácido succínico (2)	
w_2^*	a_w	w_2^*	a_w
0,0203	0,992	0,0149	0,995
0,0401	0,989	0,0249	0,994
0,0600	0,984	0,0350	0,993
0,0801	0,980	0,0452	0,992
0,1000	0,975	0,0546	0,991

* Fração mássica do ácido policarboxílico

Quadro 4.2. a_w da mistura água (1)+ácido málico (2)+ácido cítrico (3) a 298,15 K

w_2^*	w_3^*	a_w
0,0059	0,0439	0,993
0,0119	0,0878	0,986
0,0236	0,1755	0,973
0,0355	0,2633	0,951
0,0473	0,3511	0,919
0,0590	0,4389	0,872

* Fração mássica do ácido policarboxílico

4.2. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS

4.2.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio

O Quadro 4.8 apresenta os parâmetros de interação (a_{nm}) para sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos, incluindo os valores para os parâmetros de interação entre os grupos COOH, OH e H₂O, ajustados no presente trabalho.

A Figura 4.1 compara a atividade de água experimental e calculada para o ácido cítrico, ácido málico, ácido malônico e ácido tartárico. O ácido malônico tem maior efeito sobre o abaixamento da atividade de água da mistura, quando comparado ao ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico. O resultado para o ácido oxálico e o ácido succínico pode ser observado na Figura 4.2. O sistema com ácido oxálico apresenta o menor valor de atividade de água, quando comparado àquele com teor equivalente de ácido succínico.

O Quadro 4.9 apresenta o desvio entre a atividade de água experimental e calculada, expresso como:

Quadro 4.3. Densidade ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$) da mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) entre 293,15 e 323,15 K

água (1) + ácido cítrico (2)					água (1) + ácido málico (2)					água (1) + ácido malônico (2)				
w_2^*	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	w_2^*	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	w_2^*	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K
0,0499	1,01929	1,01629	1,01243	1,00816	0,0502	1,01812	1,01518	1,01128	1,00672	0,0498	1,01673	1,01364	1,00971	1,00510
0,0995	1,04081	1,03740	1,03312	1,02859	0,0995	1,03832	1,03488	1,03059	1,02569	0,0997	1,03556	1,03183	1,02743	1,02243
0,1990	1,08633	1,08225	1,07722	1,07208	0,1989	1,08064	1,07622	1,07111	1,06549	0,1993	1,07469	1,06988	1,06455	1,05871
0,2987	1,13497	1,12960	1,12383	1,11884	0,2983	1,12483	1,11961	1,11370	1,10745	0,2989	1,11586	1,11005	1,10382	1,09717
0,3982	1,18677	1,18064	1,17413	1,16802	0,3978	1,17291	1,16671	1,15999	1,15310	0,3986	1,15968	1,15294	1,14589	1,13852
0,4948	1,24167	1,23482	1,22761	1,22169	0,4966	1,22285	1,21587	1,20846	1,20093	0,4983	1,20599	1,19865	1,19078	1,18284
água (1) + ácido oxálico (2)					água (1) + ácido succínico (2)					água (1) + ácido tartárico (2)				
w_2^*	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	w_2^*	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K	w_2^*	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K
0,0200	1,00844	1,00546	1,00142	0,99740	0,0149	1,00286	0,99990	0,99651	0,99126	0,0504	1,02124	1,01815	1,01438	1,01003
0,0402	1,01841	1,01514	1,01091	1,00623	0,0255	1,00614	1,00312	0,99959	0,99425	0,1005	1,04475	1,04108	1,03709	1,03231
0,0593	1,02768	1,02428	1,01981	1,01344	0,0348	1,00905	1,00590	1,00229	0,99684	0,2001	1,09455	1,08977	1,08488	1,07954
0,0801	1,03854	1,03471	1,02993	1,02458	0,0447	1,01219	1,00897	1,00450	0,99982	0,3001	1,14623	1,14125	1,13542	1,13081
0,1000	1,04766	1,04309	1,03817	1,03277	0,0549	1,01538	1,01206	1,00751	1,00242	0,4041	1,20637	1,20027	1,19372	1,18811
										0,4997	1,26566	1,25906	1,25190	1,24554

* Fração mássica de ácido policarboxílico

Quadro 4.4. Densidade ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$) da mistura água (1) + ácido málico (2) + ácido cítrico (3) entre 293,15 e 323,15 K

w_2^*	w_3^*	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K
0,0059	0,0439	1,01907	1,01602	1,01222	1,00772
0,0118	0,0878	1,04055	1,03705	1,03282	1,02799
0,0235	0,1755	1,08550	1,08105	1,07604	1,07055
0,0353	0,2633	1,13355	1,12816	1,12249	1,11596
0,0471	0,3511	1,18493	1,17874	1,17227	1,16555
0,0587	0,4389	1,23944	1,23240	1,22543	1,21821

* Fração mássica do ácido policarboxílico

$$\delta = \frac{\sum_n \left| \frac{P_n^{\text{exp}} - P_n^{\text{cal}}}{P_n^{\text{exp}}} \right|}{n} \times 100 \quad (4.1)$$

em que δ é o desvio relativo (%), P_n^{exp} é o valor da propriedade medido experimentalmente, P_n^{cal} é o valor da propriedade calculado pelo modelo e n é o número de pontos experimentais.

O desvio para a atividade de água variou daquele obtido por VELEZMORO (1999), visto que o modelo desenvolvido neste trabalho apresenta maior generalidade, envolvendo a estimativa da atividade de água, pH e solubilidade entre 278,15 K (5 °C) e 338,15 K (65 °C).

O modelo apresentado por VELEZMORO (1999) teve como objetivo especificamente a modelagem da atividade de água entre 298,15 K (25 °C) e 308,15 K (35 °C), apresentando, por isso, um menor desvio para a atividade de água.

Quadro 4.5. Valores de pH da mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) a 298,15 K

água (1) + ácido cítrico (2)		água (1) + ácido málico (2)	
w_2^*	pH	w_2^*	pH
0,0499	1,79	0,0502	1,89
0,0995	1,56	0,0995	1,67
0,1990	1,26	0,1989	1,37
0,2987	1,03	0,2983	1,12
0,3982	0,77	0,3978	0,86
0,4948	0,50	0,4966	0,55

água (1) + ácido malônico (2)		água (1) + ácido tartárico (2)	
w_2^*	pH	w_2^*	pH
0,0498	1,53	0,0499	1,73
0,0997	1,35	0,1000	1,48
0,1993	1,08	0,2004	1,19
0,2989	0,83	0,2969	1,01
0,3986	0,58	0,3963	0,73
0,4983	0,33	0,4886	0,54

água (1) + ácido oxálico (2)		água (1) + ácido succínico (2)	
w_2^*	pH	w_2^*	pH
0,0203	1,08	0,0149	2,53
0,0401	0,88	0,0255	2,41
0,0600	0,76	0,0348	2,31
0,0801	0,67	0,0447	2,26
0,1000	0,59	0,0549	2,20

* Fração mássica do ácido policarboxílico

Quadro 4.6. Valores de pH da mistura água (1)+ácido málico (2)+ácido cítrico (3) a 298,15 K

w_2^*	w_3^*	pH
0,0059	0,0439	1,82
0,0119	0,0878	1,59
0,0236	0,1755	1,30
0,0355	0,2633	1,08
0,0473	0,3511	0,79
0,0590	0,4389	0,50

* Fração mássica do ácido policarboxílico

Quadro 4.7. Equilíbrio sólido-líquido na mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) + sacarose (3) a 298,15 K

água (1)+ácido cítrico (2)+sacarose (3)		água (1)+ácido málico (2)+sacarose (3)	
w_2^*	w_3^*	w_2^*	w_3^*
0,0000	0,6742	0,0000	0,6742
0,0339	0,6589	0,0338	0,6612
0,0710	0,6430	0,0706	0,6460
0,1130	0,6217	0,1130	0,6219
0,1612	0,5951	0,1639	0,5889
0,2156	0,5642	0,2257	0,5470

* Fração mássica do soluto

A Figura 4.3 compara o pH experimental e calculado para o ácido cítrico, ácido málico, ácido malônico e ácido tartárico. A mistura com ácido malônico apresenta o menor valor de pH, quando comparada àquela com teor equivalente de ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico. O resultado para o ácido oxálico e o ácido succínico é apresentado na Figura 4.4. O ácido oxálico tem maior efeito sobre o abaixamento do pH do sistema, quando comparado ao ácido succínico.

Quadro 4.8. Parâmetros de interação a_{nm} (K) para sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos ^a

n	m								
	COOH	CH ₂	CH	C	OH	COO ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ₂ O
COOH	0,00	171,50	171,50	171,50	-131,84 ^b	-2500,00	-2500,00	-2500,00	163,02 ^b
CH ₂	664,10	0,00	0,00	0,00	972,80	-2500,00	0,00	-1150,00	1857,00
CH	664,10	0,00	0,00	0,00	972,80	-2500,00	0,00	-1150,00	1857,00
C	664,10	0,00	0,00	0,00	972,80	-2500,00	0,00	-1150,00	1857,00
OH	98,60 ^b	637,50	637,50	637,50	0,00	-2500,00	-3450,00	-1650,00	155,60
COO ⁻	622,18	-746,30	-746,30	-746,30	-497,30	0,00	0,00	-2500,00	700,00
OH ⁻	622,18	1753,70	1753,70	1753,70	452,70	0,00	0,00	-2500,00	-602,46
H ⁺	622,18	603,70	603,70	603,70	1347,30	-2500,00	-2500,00	0,00	843,76
H ₂ O	-194,64 ^b	410,70	410,70	410,70	-47,15	-2500,00	-3802,46	-2356,24	0,00

^a ACHARD et al. (1994a, b), LARSEN et al. (1987)^b Ajustado no presente trabalho

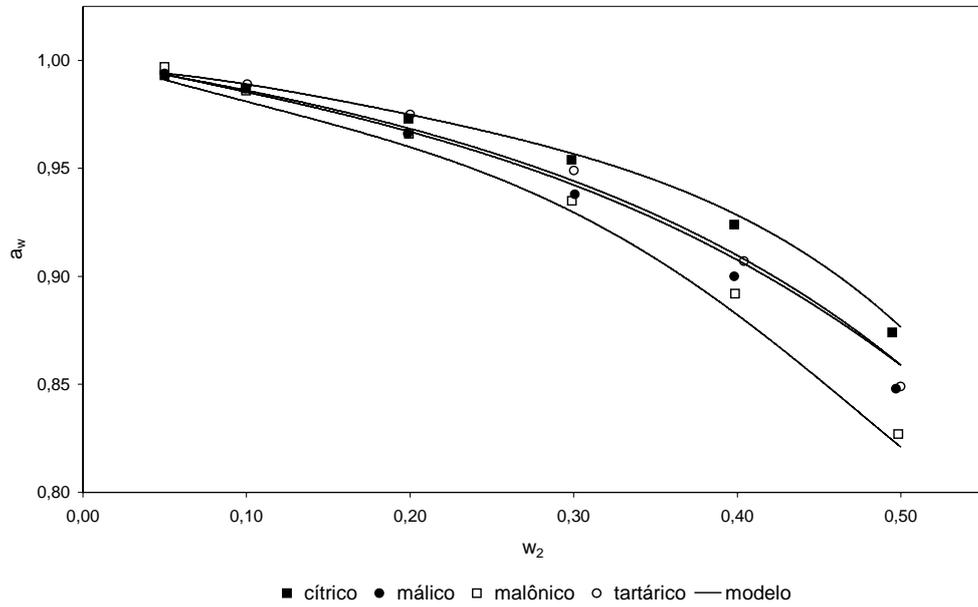


Figura 4.1. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido policarboxílico (cítrico, málico, malônico e tartárico) a 298,15 K.

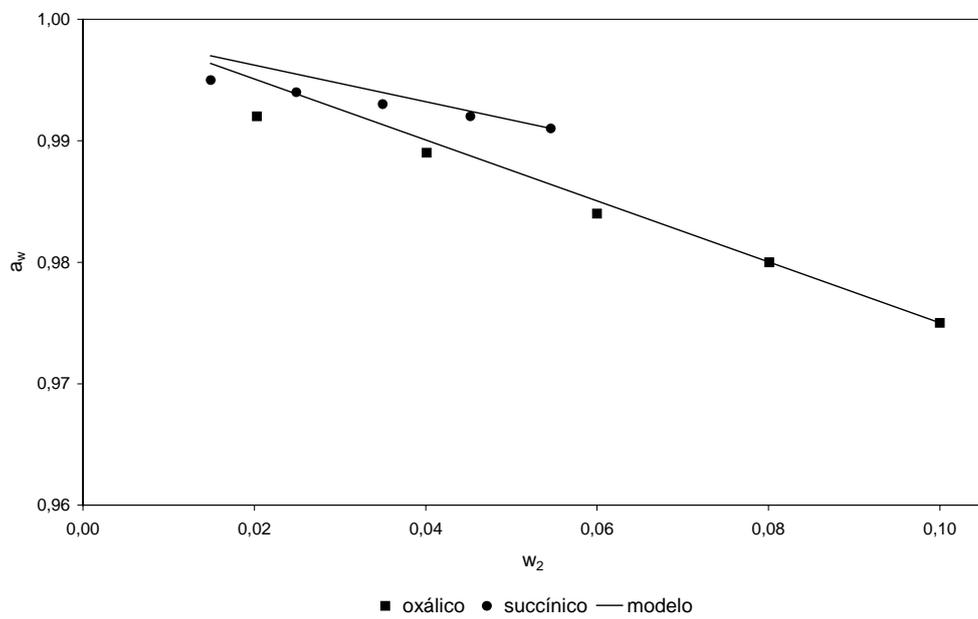


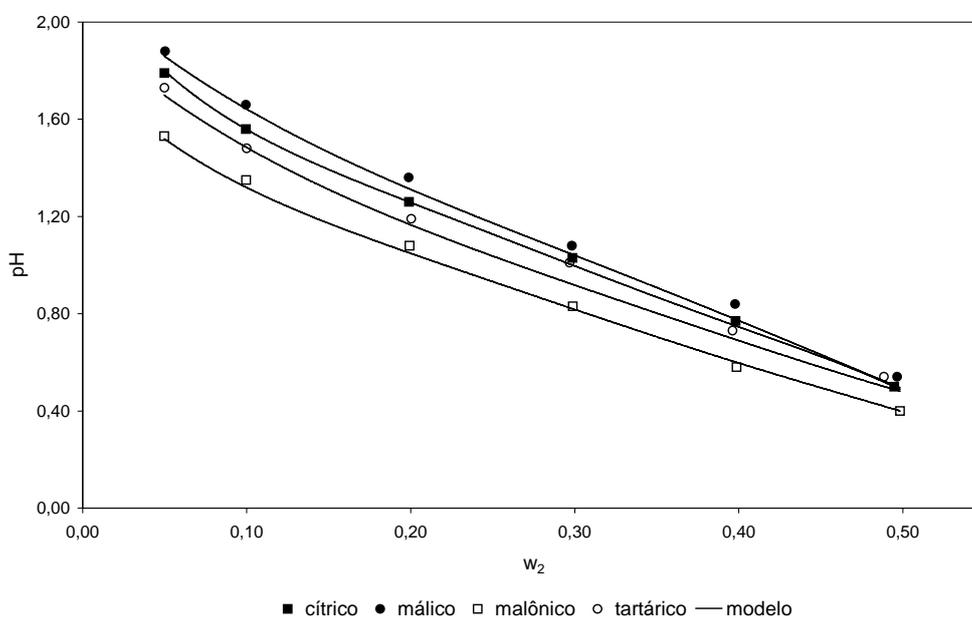
Figura 4.2. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido policarboxílico (oxálico e succínico) a 298,15 K.

Quadro 4.9. Desvio (Eq. 4.1) entre a atividade de água experimental e calculada

Ácido policarboxílico	δ (%)	
	a_w^*	a_w^{**}
ácido cítrico ^a	0,32	0,35
ácido málico ^a	0,46	0,14
ácido malônico ^b	0,60	0,62
ácido oxálico ^b	0,14	0,12
ácido succínico ^b	0,10	0,16
ácido tartárico ^a	0,44	0,26
Média	0,34	0,28

* Presente trabalho

* * VELEZMORO (1999)

^a Entre 298,15 e 308,15 K^b 298,15 K**Figura 4.3.** pH experimental e calculado para a mistura água + ácido policarboxílico (cítrico, málico, malônico e tartárico) a 298,15 K.

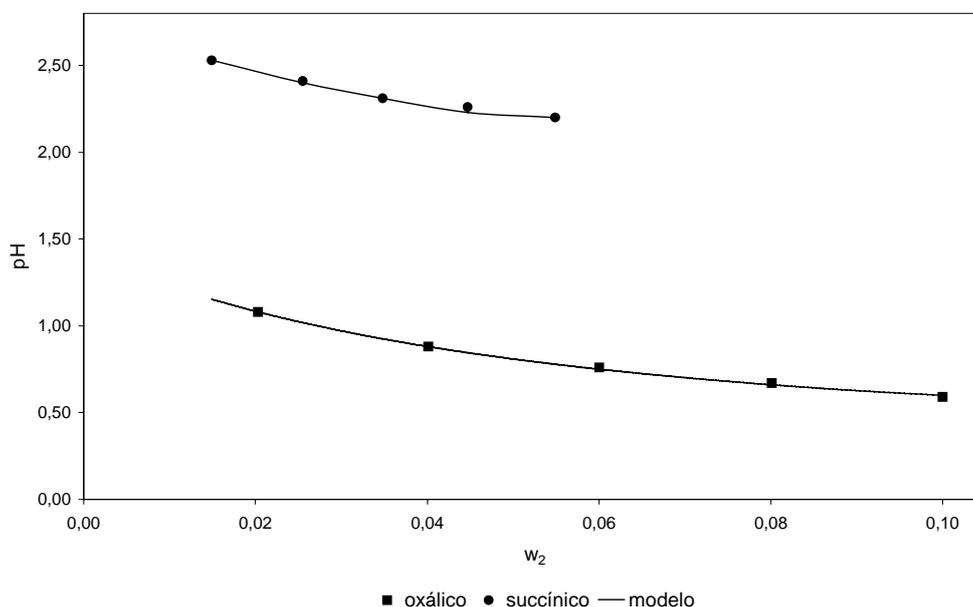


Figura 4.4. pH experimental e calculado para a mistura água + ácido policarboxílico (oxálico e succínico) a 298,15 K.

O desvio entre o pH experimental e calculado (Eq. 4.1) pode ser observado no Quadro 4.10, o qual inclui o desvio para o pH ideal (coeficiente de atividade igual a 1 para cada componente da mistura), expresso como:

$$\text{pH}_{\text{id}} = -\log(c_{\text{H}^+}) \quad (4.2)$$

em que c_{H^+} é a concentração molar do H^+ ($\text{mol} \times \text{L}^{-1}$).

Como pode ser observado, o pH ideal difere largamente do valor experimental, particularmente em uma mistura com maior teor de soluto, a qual apresenta comportamento fortemente não-ideal. Em um sistema com maior grau de diluição (ácido oxálico e ácido succínico), o desvio entre o pH ideal e o valor experimental foi comparativamente menor.

Quadro 4.10. Desvio (Eq. 4.1) entre o pH experimental e calculado a 298,15 K

Ácido policarboxílico	δ (%)	
	pH	pH _{id} *
ácido cítrico	1,00	38,92
ácido málico	3,00	38,35
ácido malônico	1,66	31,04
ácido oxálico	0,60	2,74
ácido succínico	0,80	4,42
ácido tartárico	3,50	32,60
Média	1,76	24,68

* pH ideal (Eq. 4.2)

A Figura 4.5 compara a solubilidade medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo, expressa em fração mássica do ácido policarboxílico (w_2). Como esperado, a menor solubilidade, em uma determinada temperatura, pode ser observada para o ácido succínico. O desvio entre a solubilidade experimental e calculada (Eq. 4.1) pode ser observado no Quadro 4.11.

O resultado apresentado mostra a boa capacidade correlativa do modelo desenvolvido neste trabalho, o qual estima satisfatoriamente a atividade de água, pH e solubilidade em sistemas binários água + ácido policarboxílico. O desvio variou de 0,10% a 0,60% para a atividade de água, 0,60% a 3,50% para o pH e 0,72% a 2,76% para a solubilidade, com desvio médio global igual a 1,16 %.

Devido à indisponibilidade da energia de interação $u_{\text{COO}^-,m}$ (m = espécie não-iônica) e $u_{n,\text{COOH}}$ (n = espécie iônica), foi tentado o ajuste de cada parâmetro correspondente ($a_{\text{COO}^-,m}$, $a_{n,\text{COOH}}$), sem melhora expressiva no desempenho do modelo.

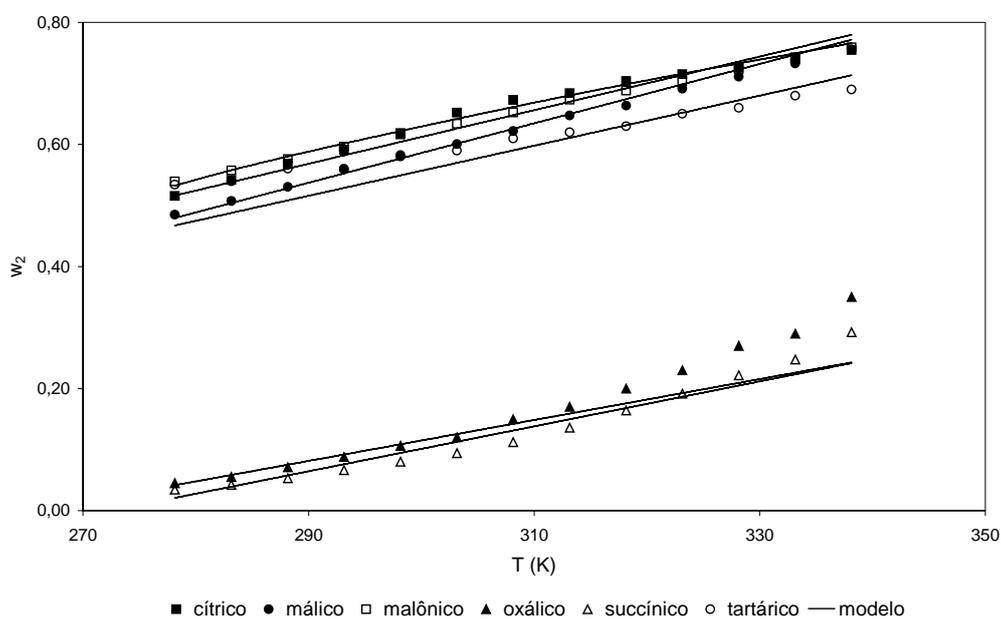


Figura 4.5. Solubilidade de ácidos policarboxílicos em água entre 278,15 e 338,15 K.

Quadro 4.11. Desvio (Eq. 4.1) entre a solubilidade experimental e calculada

Ácido policarboxílico	δ (%)
ácido cítrico	0,84
ácido málico	0,74
ácido malônico	0,72
ácido oxálico	2,76
ácido succínico	0,90
ácido tartárico	2,42
Média	1,40

Por este motivo, o valor de cada parâmetro foi estabelecido como sugerido por ACHARD et al. (1994a, b), considerando a energia de interação como igual a 0 (Quadro 3.7).

Aparentemente, parâmetros de interação entre grupos polares (COOH, OH e H₂O) têm maior efeito sobre o desempenho do modelo, como anteriormente mencionado, uma vez que a modelagem teve bom resultado somente a partir do ajuste de parâmetros de interação entre tais grupos. Conseqüentemente, um ajuste adicional de parâmetros teria pouco impacto na estimativa da atividade de água, pH e solubilidade em sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos.

4.2.2. Predição de propriedades de equilíbrio

A Figura 4.6 compara a atividade de água medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo para a mistura água + ácido málico + ácido cítrico. A Figura 4.7 compara o pH medido experimentalmente com aquele calculado pelo modelo. A atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido tartárico + ácido cítrico pode ser observada na Figura 4.8.

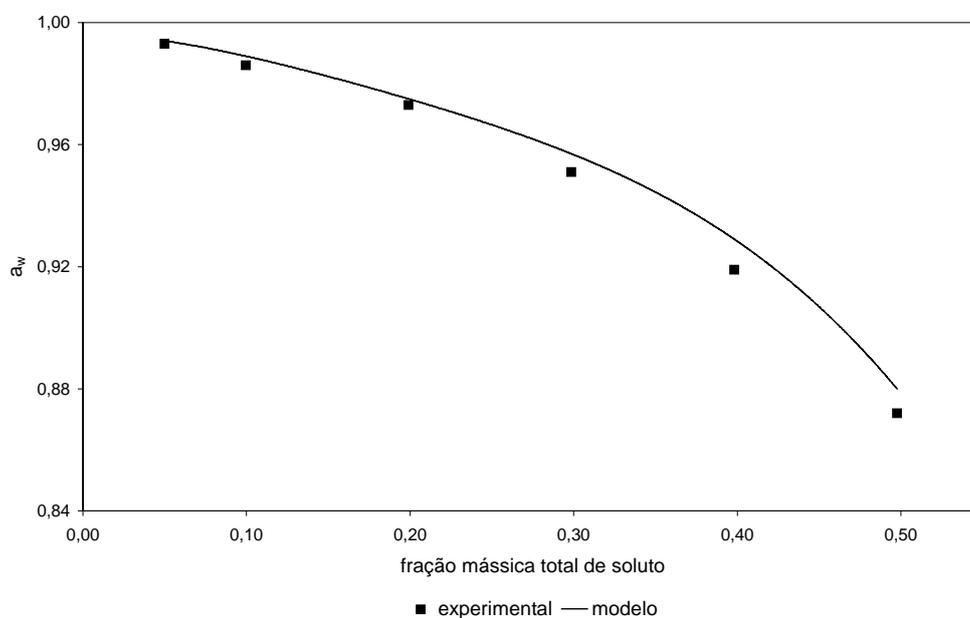


Figura 4.6. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido málico + ácido cítrico a 298,15 K.

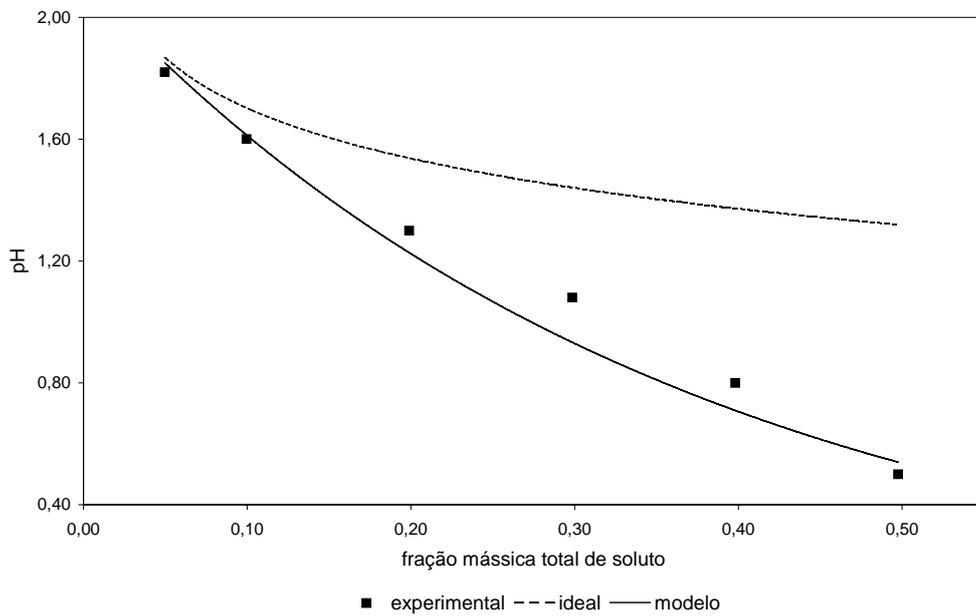


Figura 4.7. pH experimental e calculado para a mistura água + ácido málico + ácido cítrico a 298,15 K.

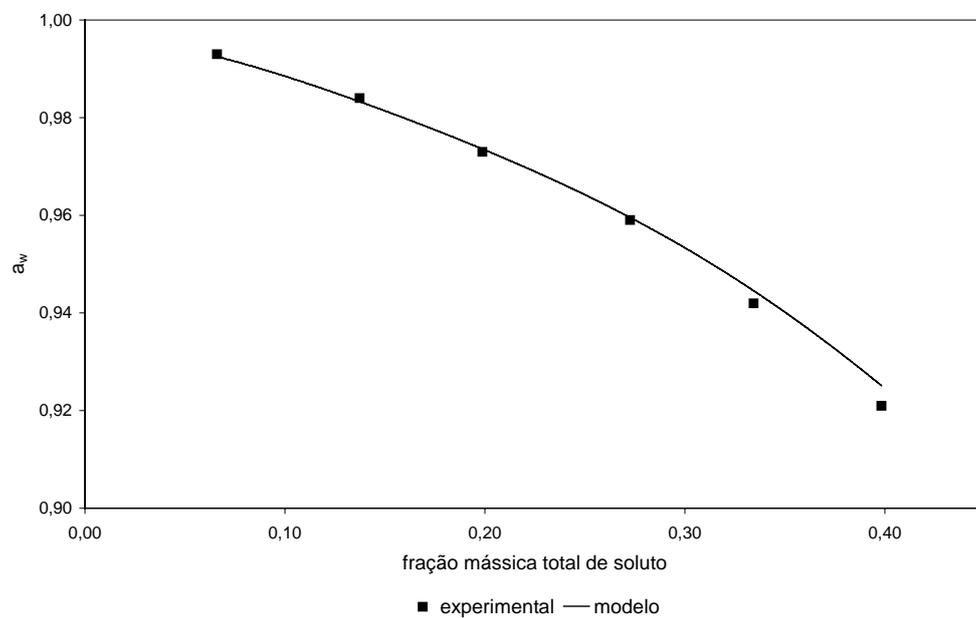


Figura 4.8. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido tartárico + ácido cítrico a 298,15 K.

O a_w experimental e calculado para a mistura água + sal de ácido policarboxílico pode ser observado na Figura 4.9 e na Figura 4.10. O número de hidratação do íon parece ter pouco impacto sobre a atividade de água, uma vez que o sistema com tartarato de sódio (Nh igual a 2,606) apresenta o menor valor de a_w , quando comparado àquele com teor equivalente de tartarato de potássio (Nh igual a 2,957).

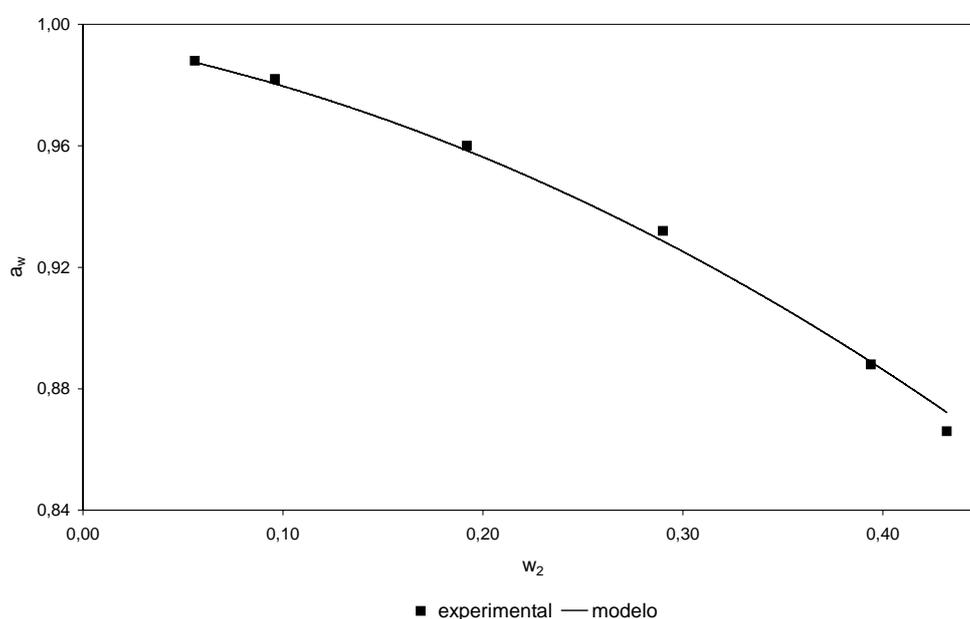


Figura 4.9. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + tartarato de potássio a 298,15 K.

O Quadro 4.12 apresenta o desvio entre a propriedade experimental e calculada (Eq. 4.1) para cada tipo de mistura, no qual pode ser observada a boa capacidade preditiva do modelo, com desvio médio global igual a 0,54 %.

O desvio para a atividade de água, referente ao sistema água + ácido tartárico + ácido cítrico, variou pouco daquele obtido por VELEZMORO (1999).

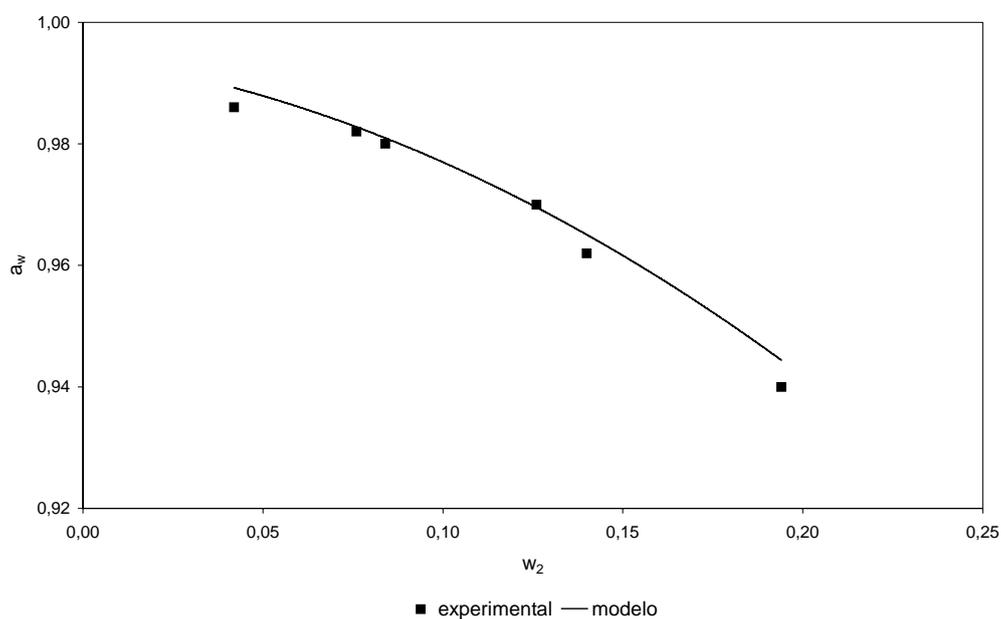


Figura 4.10. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + tartarato de sódio a 298,15 K.

Quadro 4.12. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada

Soluto	δ (%)		pH
	a_w		
ácido málico + ácido cítrico *	0,50 ^a	1,50 ^b	0,42 ^a 1,08 ^b
ácido tartárico + ácido cítrico	0,20 ^a	0,10 ^c	—
tartarato de potássio	0,28 ^a	0,49 ^c	—
tartarato de sódio	0,18 ^a	0,23 ^c	—

* pH_{id} igual a 36,08 (Eq. 4.2)

^a Presente trabalho

^b MAFFIA & MEIRELLES (2001)

^c VELEZMORO (1999)

Resultado similar pode ser observado para a atividade de água e o pH no sistema água + ácido málico + ácido cítrico, em que MAFFIA e MEIRELLES (2001) empregaram o modelo apresentado por VELEZMORO (1999) para estimar cada propriedade.

O modelo desenvolvido neste trabalho teve melhor desempenho na estimativa da atividade de água no sistema água + sal de ácido policarboxílico (tartarato de potássio e tartarato de sódio), quando comparado àquele apresentado por VELEZMORO (1999), como mostrado no Quadro 4.12.

4.3. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM AÇÚCARES

4.3.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio

O Quadro 4.13 apresenta os parâmetros de interação (a_{nm}) para sistemas aquosos com mono e dissacarídeos.

A Figura 4.11 compara a atividade de água medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo para a frutose, glicose, maltose e sacarose. Como pode ser observado, isômeros estruturais (frutose e glicose; maltose e sacarose) se comportam de forma semelhante.

Adicionalmente, a frutose e a glicose, com menor massa molar (M 180,16 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$), apresentam maior efeito sobre o abaixamento da atividade de água da mistura, do que a maltose e a sacarose (M 342,30 $\text{g} \times \text{mol}^{-1}$).

O Quadro 4.14 apresenta o desvio entre a atividade de água experimental e calculada, expresso pela Eq. (4.1).

Quadro 4.13. Parâmetros de interação a_{nm} (K) para sistemas aquosos com sacarídeos

n	m						
	AG	AF	CPOH	CH ₂	OH	-O-	H ₂ O
AG	0,00	356,21 ^a	104,64 ^a	612,68 ^a	202,44 ^a	698,94 ^a	20,76 ^a
AF	85,11 ^a	0,00	96,36 ^a	329,86 ^a	150,75 ^a	444,23 ^a	196,02 ^a
CPOH	92,45 ^a	82,12 ^a	0,00	99,80 ^a	51,62 ^a	127,32 ^a	7,29 ^a
CH ₂	957,06 ^a	437,77 ^a	140,35 ^a	0,00	972,80 ^b	330,24 ^a	1857,0 ^b
OH	194,00 ^a	321,57 ^a	56,81 ^a	637,50 ^b	0,00	194,23 ^a	155,60 ^b
-O-	699,71 ^a	-583,54 ^a	210,57 ^a	206,97 ^a	228,47 ^a	0,00	-163,31 ^a
H ₂ O	20,32 ^a	-574,60 ^a	6,82 ^a	410,70 ^b	-47,15 ^b	58,08 ^a	0,00

^a Ajustado no presente trabalho^b LARSEN et al. (1987)

O modelo desenvolvido neste trabalho teve desempenho equivalente ao do modelo sugerido por VELEZMORO (1999), apresentando menor desvio entre a atividade de água experimental e calculada, quando comparado àquele obtido por ACHARD et al. (1992) e PERES & MACEDO (1997a).

A Figura 4.12 compara a solubilidade medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo, expressa em fração mássica do sacarídeo (w_2). Como esperado, a menor solubilidade pode ser observada para a maltose enquanto a frutose apresenta a maior solubilidade, em uma determinada temperatura.

O desvio entre a solubilidade experimental e calculada (Eq. 4.1) pode ser observado no Quadro 4.15, o qual variou pouco daquele obtido por PERES & MACEDO (1997a).

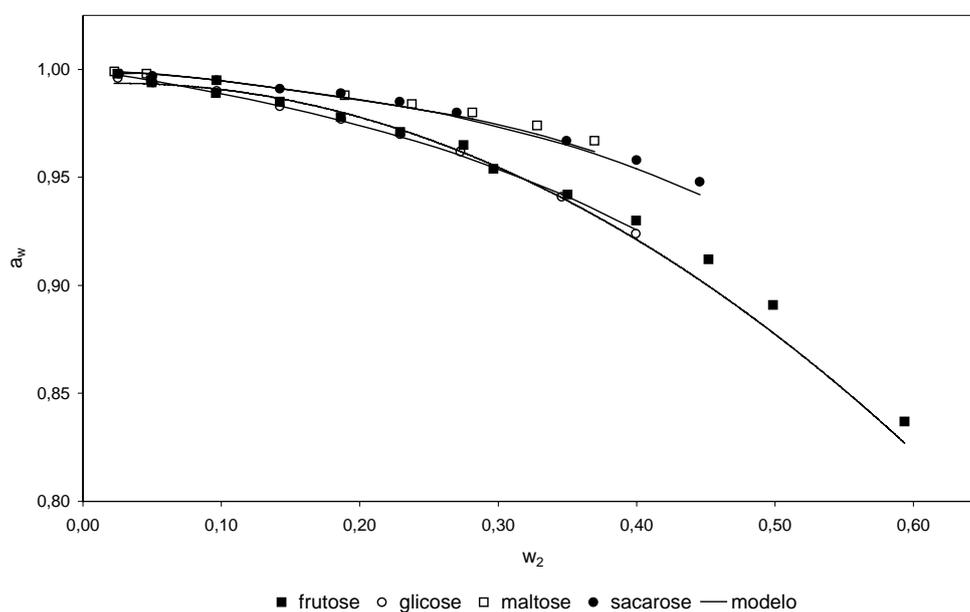


Figura 4.11. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + sacarídeo (frutose, glicose, maltose e sacarose) a 298,15 K.

Quadro 4.14. Desvio (Eq. 4.1) entre a atividade de água experimental e calculada

Sacarídeo	δ (%)			
	a_w^a	a_w^b	a_w^c	a_w^d
frutose	0,38	0,50	0,60	0,34
glicose	0,16	1,00	0,30	0,30
maltose	0,15	0,10	—	0,08
sacarose	0,17	0,60	0,70	0,30
Média	0,22	0,55	0,54	0,26

^a Presente trabalho (entre 298,15 e 308,15 K)

^b ACHARD et al. (1992) (298,15 K)

^c PERES & MACEDO (1997a) (298,15 K)

^d VELEZMORO (1999) (entre 298,15 e 308,15 K)

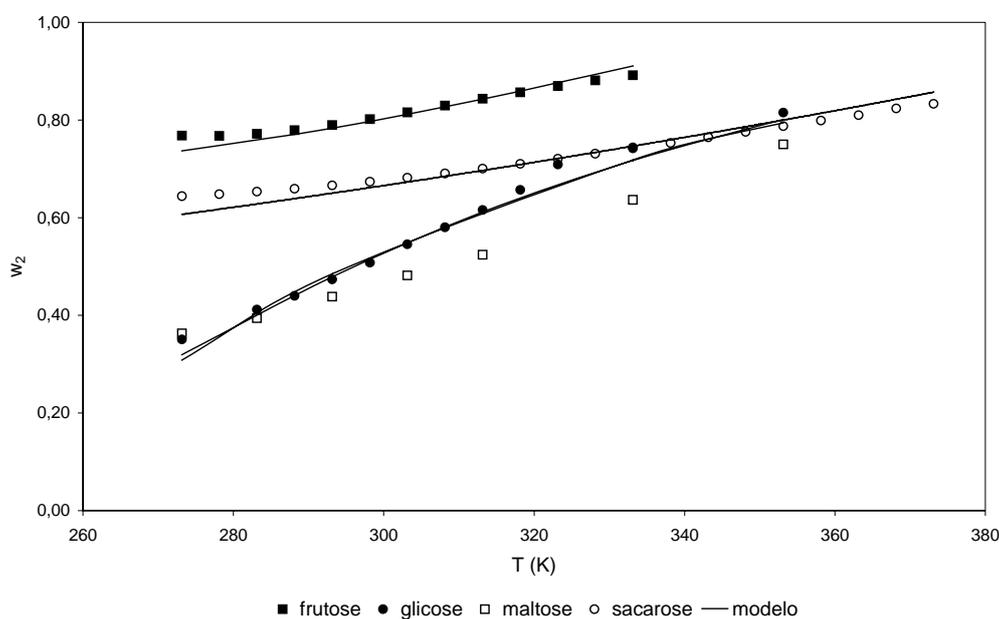


Figura 4.12. Solubilidade de sacarídeos (frutose, glicose, maltose e sacarose) em água entre 273,15 e 373,15 K.

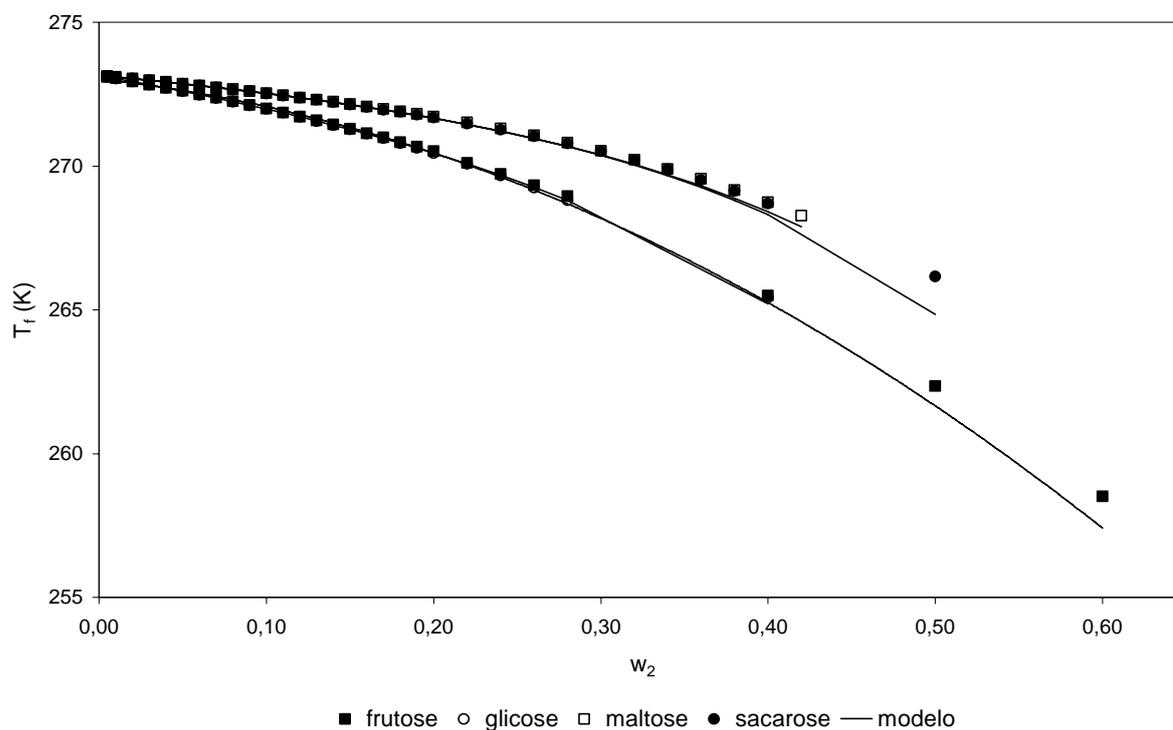
A Figura 4.13 compara a temperatura de congelamento experimental e calculada para a frutose, glicose, maltose e sacarose. A temperatura de congelamento diminui com o aumento do teor de soluto e, conseqüentemente, com o abaixamento da atividade de água da mistura. Desta forma, a frutose e a glicose têm maior impacto sobre o abaixamento da temperatura de congelamento do que a maltose e a sacarose, por apresentarem maior efeito depressor sobre a atividade de água da mistura.

O desvio entre a temperatura de congelamento experimental e calculada (Eq. 4.1) pode ser observado no Quadro 4.16. O modelo desenvolvido neste trabalho teve desempenho equivalente ao do modelo sugerido por ACHARD et al. (1992), com desvio claramente menor, quando comparado àquele obtido por PERES & MACEDO (1997a).

Quadro 4.15. Desvio (Eq. 4.1) entre a solubilidade experimental e calculada

Sacarídeo	δ (%)	
	sol ^a	sol ^b
frutose	0,26	0,72
glicose	1,20	0,88
maltose	1,00	—
sacarose	1,60	1,04
Média	1,00	0,90

^a Presente trabalho
^b PERES & MACEDO (1997a)

**Figura 4.13.** Temperatura de congelamento para a mistura água + sacarídeo (frutose, glicose, maltose e sacarose).

A Figura 4.14 compara a temperatura de ebulição experimental e calculada para a frutose, glicose e sacarose. A mistura com sacarose apresenta a menor temperatura de ebulição, quando comparada àquela com teor equivalente de frutose e glicose. Como anteriormente mencionado, a frutose e a glicose apresentam maior efeito sobre o abaixamento da atividade de água da mistura, do que a sacarose. Em um sistema aquoso à baixa pressão, a temperatura de ebulição pode ser relacionada à atividade de água, como apresentado na Eq. (2.28). Desta forma, o efeito depressor de um constituinte sobre a atividade de água influencia diretamente a temperatura de ebulição do sistema.

O Quadro 4.17 apresenta o desvio entre a temperatura de ebulição experimental e calculada (Eq. 4.1). O modelo desenvolvido neste trabalho teve desempenho superior ao do modelo sugerido por PERES & MACEDO (1997a), com desvio entre a temperatura de ebulição experimental e calculada semelhante ao obtido por ACHARD et al. (1992).

Quadro 4.16. Desvio (Eq. 4.1) entre T_f (K) experimental e calculado

Sacarídeo	δ (%)		
	T_f^a	T_f^b	T_f^c
frutose	0,01	0,01	1,18
glicose	0,01	0,05	1,30
maltose	0,03	0,01	—
sacarose	0,04	0,01	3,82
Média	0,02	0,02	2,10

^a Presente trabalho

^b ACHARD et al. (1992)

^c PERES & MACEDO (1997a)

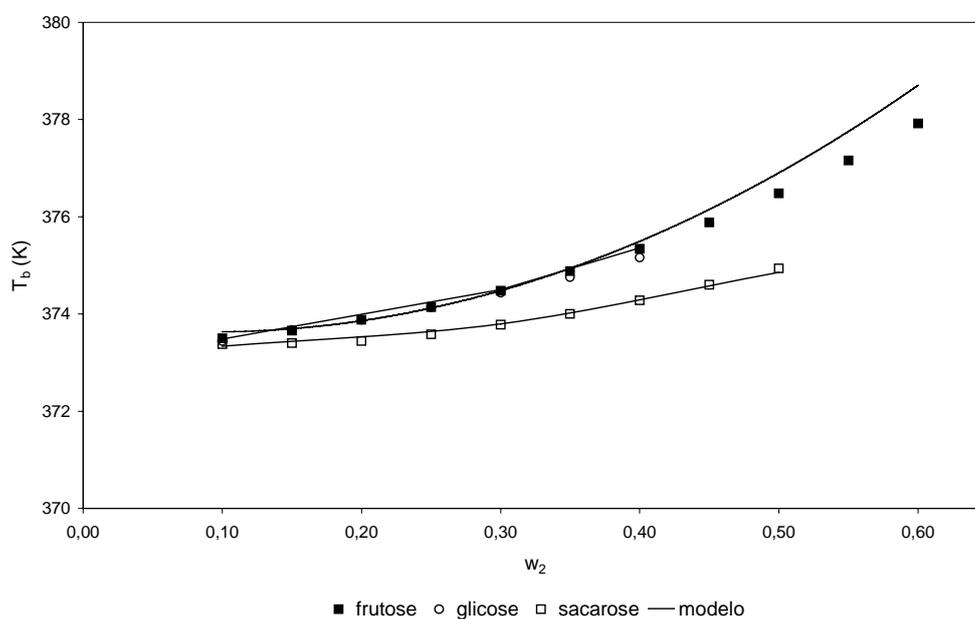


Figura 4.14. Temperatura de ebulição para a mistura água + sacarídeo (frutose, glicose e sacarose).

Quadro 4.17. Desvio (Eq. 4.1) entre T_b (K) experimental e calculado

Sacarídeo	T_b^a	δ (%) T_b^b	T_b^c
frutose	0,10	0,02	1,48
glicose	0,08	0,04	0,52
sacarose	0,05	0,04	0,56
Média	0,08	0,04	0,85

^a Presente trabalho

^b ACHARD et al. (1992)

^c PERES & MACEDO (1997a)

O resultado apresentado mostra a boa capacidade correlativa do modelo desenvolvido neste trabalho, o qual estima satisfatoriamente propriedades de equilíbrio em sistemas binários água + sacarídeo. O desvio variou de 0,15% a 0,38%, 0,26% a 1,60%, 0,01% a 0,04% e 0,05% a 0,10% para a atividade de água, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição, respectivamente, com desvio médio global igual a 0,35 %.

4.3.2. Predição de propriedades de equilíbrio

A atividade de água experimental e calculada para a mistura água + frutose + glicose + sacarose pode ser observada na Figura 4.15.

A Figura 4.16 compara a temperatura de ebulição medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo.

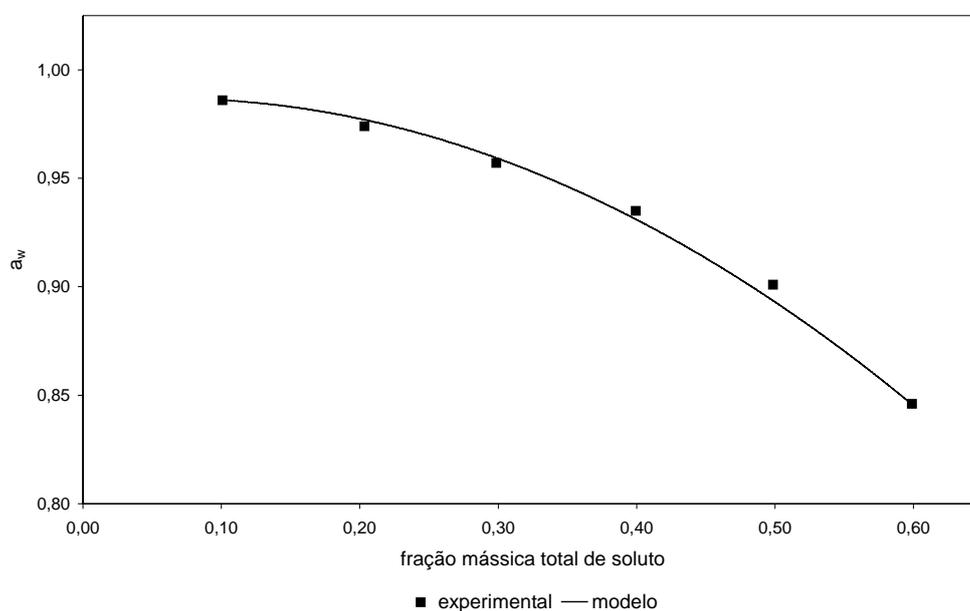


Figura 4.15. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + frutose + glicose + sacarose a 298,15 K.

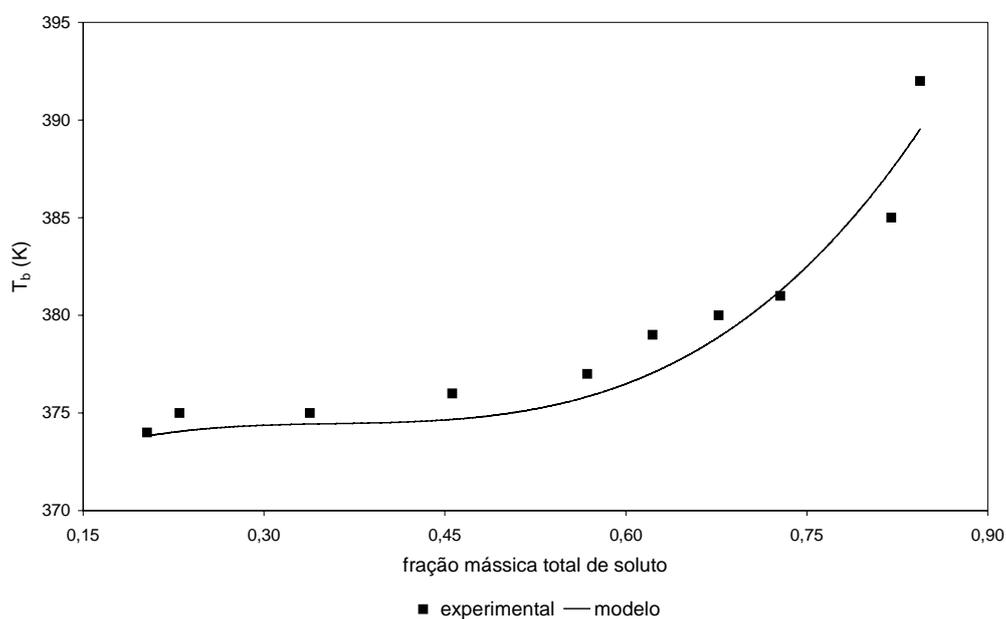


Figura 4.16. Temperatura de ebulição experimental e calculada para a mistura água + frutose + glicose + sacarose.

O Quadro 4.18 apresenta o desvio entre a propriedade experimental e calculada (Eq. 4.1) para cada tipo de mistura, no qual pode ser observada a boa capacidade preditiva do modelo, com desvio médio global igual a 0,27 %.

Quadro 4.18. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada

Soluto	a_w^a	a_w^c	a_w^d	δ (%)	
				T_b (K) ^a	T_b (K) ^b
frutose + glicose + sacarose	0,28	0,34	0,44	0,26	4,95

^a Presente trabalho

^b PERES & MACEDO (1997a)

^c PERES & MACEDO (1999) (298,15 K)

^d VELEZMORO (1999) (entre 298,15 e 308,15 K)

O desvio para a atividade de água variou pouco daquele obtido por PERES & MACEDO (1999) e VELEZMORO (1999). O modelo desenvolvido teve desempenho claramente superior na estimativa da temperatura de ebulição, quando comparado àquele apresentado por PERES & MACEDO (1997a).

O modelo desenvolvido neste trabalho, o qual apresenta maior generalidade, teve desempenho semelhante ao do modelo sugerido por VELEZMORO (1999) na estimativa da atividade de água em sistemas aquosos com mono e dissacarídeos.

O principal diferencial do modelo desenvolvido, quando comparado àquele sugerido por PERES & MACEDO (1997a) para sistemas aquosos, consiste no amplo ajuste de parâmetros, o qual inclui Anel-Glicose (AG), Anel-Frutose (AF), Poli-Álcool Cíclico (CPOH), CH_2 , OH, $-\text{O}-$ e H_2O .

Como anteriormente mencionado, PERES & MACEDO (1997a) ajustaram parâmetros de interação envolvendo especificamente o grupamento FUR, o grupo PIR, OH_{ANEL} , $-\text{O}-$ e H_2O , fixando o valor 0 para os demais parâmetros.

4.4. MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SISTEMAS AQUOSOS COM ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS E AÇÚCARES

4.4.1. Modelagem de propriedades de equilíbrio

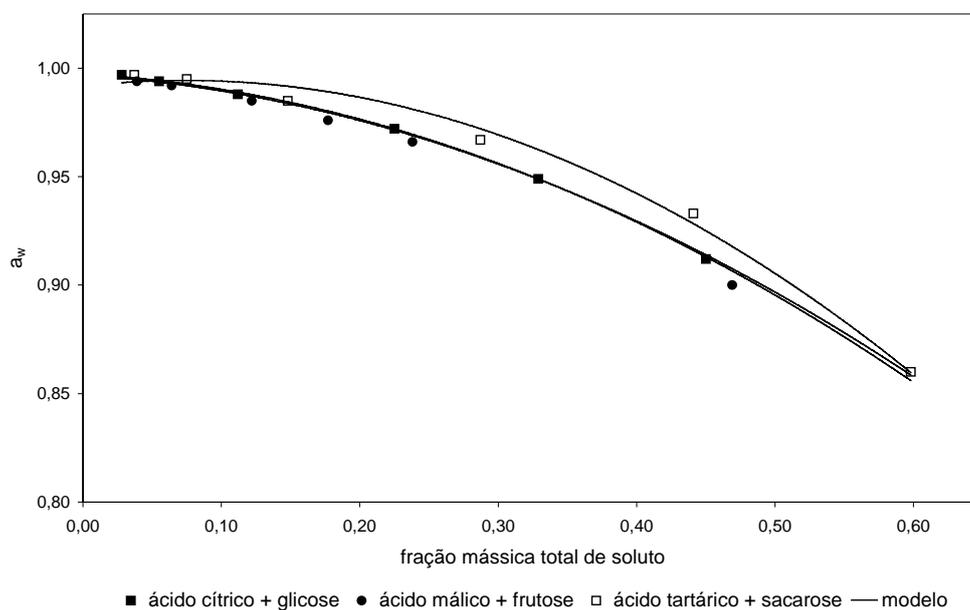
O Quadro 4.19 apresenta os parâmetros de interação (a_{nm}) para sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos e sacarídeos.

A Figura 4.17 compara a atividade de água medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo para a mistura água + ácido policarboxílico + sacarídeo, a 298,15 K (25 °C). O resultado para a mistura água + ácido cítrico + glicose, entre 298,15 K (25 °C) e 308,15 K (35 °C), pode ser observado na Figura 4.18.

Quadro 4.19. Parâmetros de interação a_{nm} (K) para sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos e sacarídeos *

n	m				
	COOH	AG	AF	CPOH	-O-
COOH	—	-78,58	171,26	974,80	106,34
AG	-102,30	—			
AF	519,18		—		
CPOH	480,10			—	
-O-	880,12				—

* Ajustados no presente trabalho

**Figura 4.17.** Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido policarboxílico + sacarídeo a 298,15 K.

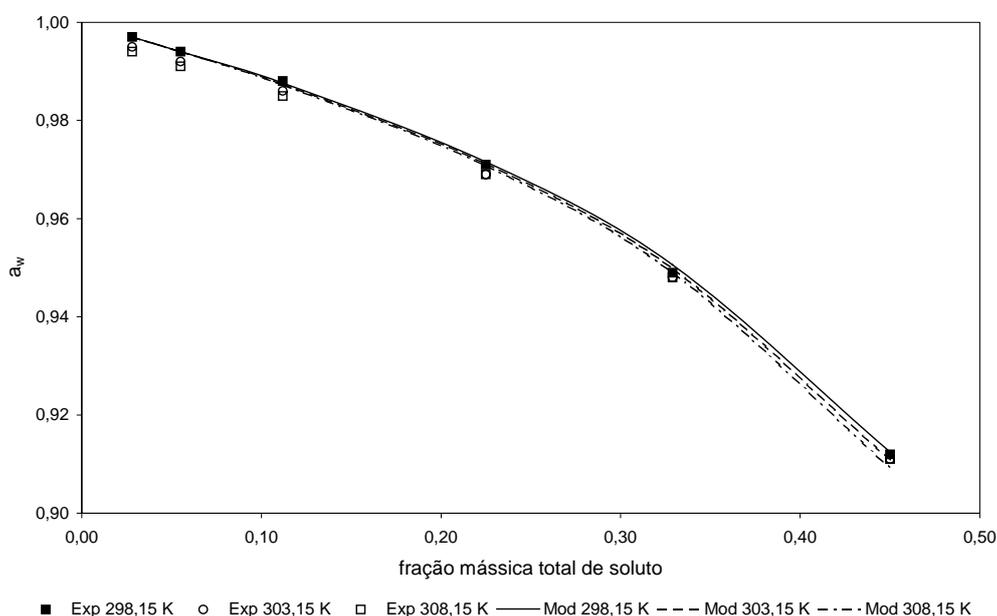


Figura 4.18. Atividade de água experimental e calculada para a mistura água + ácido cítrico + glicose entre 298,15 e 308,15 K.

A Figura 4.19 e a Figura 4.20 comparam a solubilidade da sacarose medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo na mistura água + ácido policarboxílico a 298,15 K (25 °C).

O Quadro 4.20 apresenta o desvio entre a propriedade experimental e calculada, expresso pela Eq. (4.1).

O modelo desenvolvido neste trabalho, o qual apresenta maior generalidade, teve desempenho equivalente ao do modelo sugerido por VELEZMORO (1999), na estimativa da atividade de água em sistemas aquosos ternários com ácidos policarboxílicos e sacarídeos.

O resultado apresentado mostra a boa capacidade correlativa do modelo, com desvio médio (atividade de água e solubilidade) igual a 0,45 %.

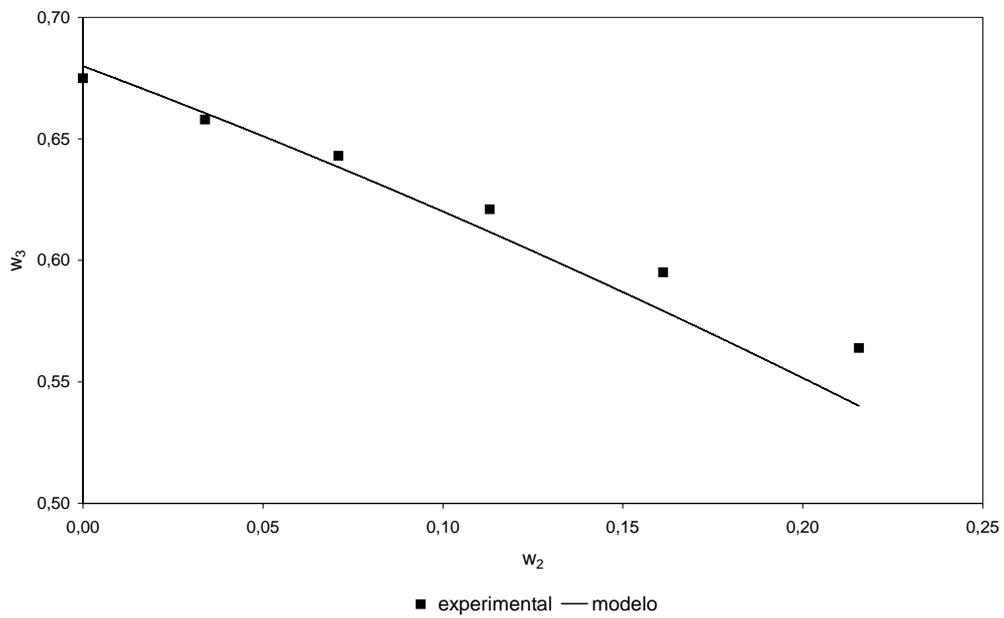


Figura 4.19. Equilíbrio sólido-líquido na mistura água (1) + ácido cítrico (2) + sacarose (3) a 298,15 K.

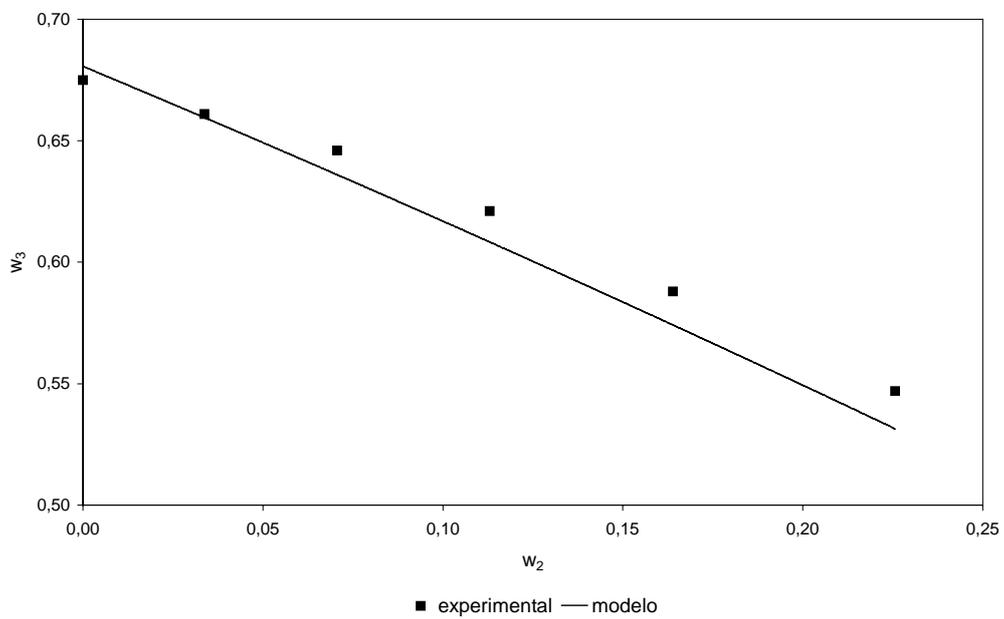


Figura 4.20. Equilíbrio sólido-líquido na mistura água (1) + ácido málico (2) + sacarose (3) a 298,15 K.

Quadro 4.20. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada

Soluto	a_w ^a	δ (%) a_w ^b	sol ^a
ácido cítrico + glicose	0,10	0,12	—
ácido málico + frutose	0,20	0,12	—
ácido tartárico + sacarose	0,24	0,30	—
ácido cítrico + sacarose	—	—	0,86
ácido málico + sacarose	—	—	0,84
Média	0,18	0,18	0,85

^a Presente trabalho
^b VELEZMORO (1999)

4.4.2. Predição de propriedades de equilíbrio

A Figura 4.21 compara a atividade de água medida experimentalmente com aquela calculada pelo modelo para o sistema modelo de suco de laranja.

O resultado para o sistema modelo de suco de tangerina pode ser observado na Figura 4.22.

A temperatura de congelamento experimental e calculada para o sistema modelo de suco de laranja pode ser observada na Figura 4.23.

O Quadro 4.21 apresenta o desvio entre a propriedade experimental e calculada (Eq. 4.1) para cada tipo de mistura.

O modelo desenvolvido neste trabalho teve desempenho semelhante ao do modelo sugerido por VELEZMORO (1999), na estimativa da atividade de água em sistema modelo de suco (laranja e tangerina).

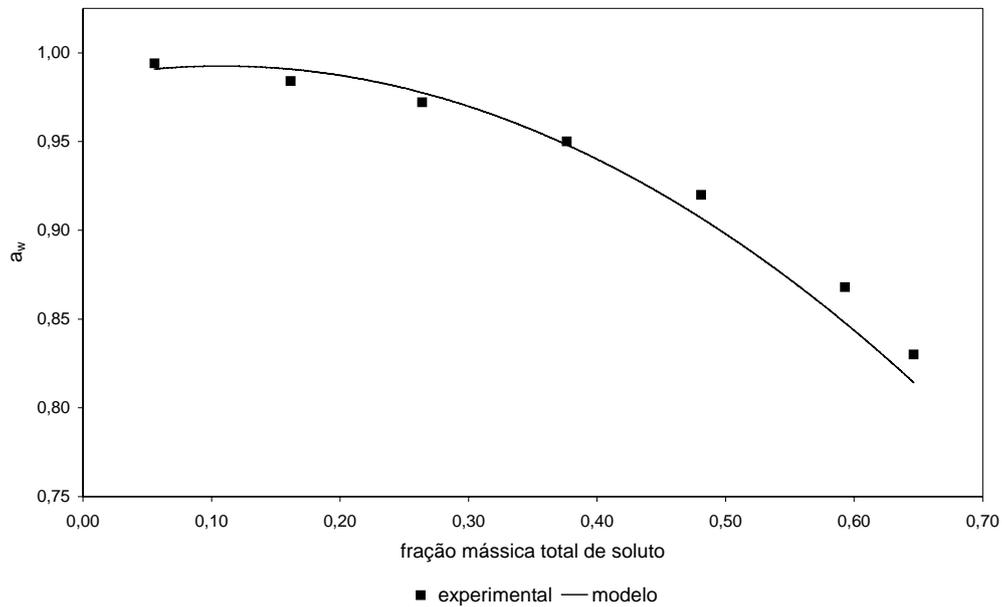


Figura 4.21. Atividade de água experimental e calculada em sistema modelo de suco de laranja a 298,15 K.

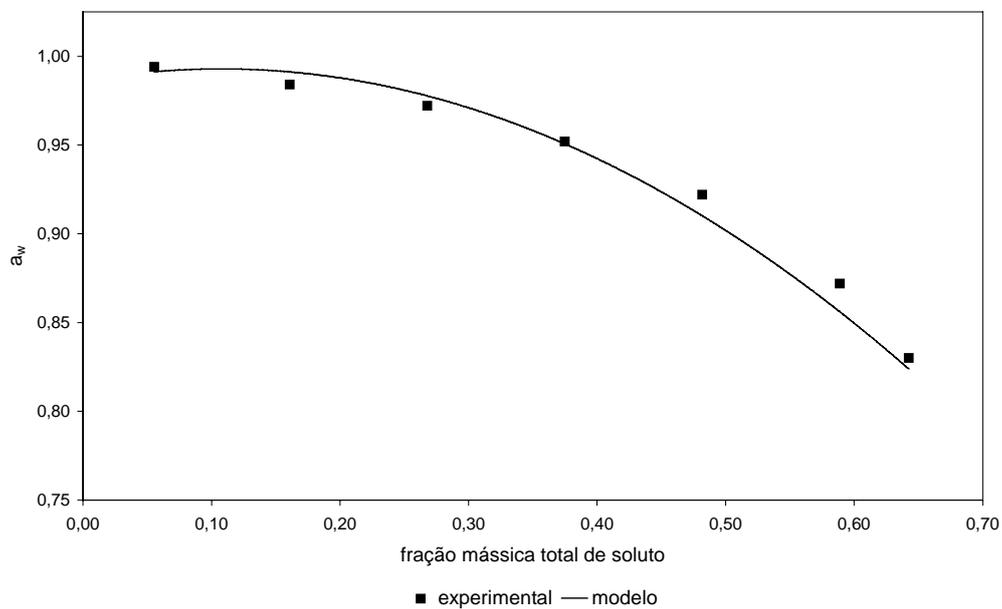


Figura 4.22. Atividade de água experimental e calculada em sistema modelo de suco de tangerina a 298,15 K.

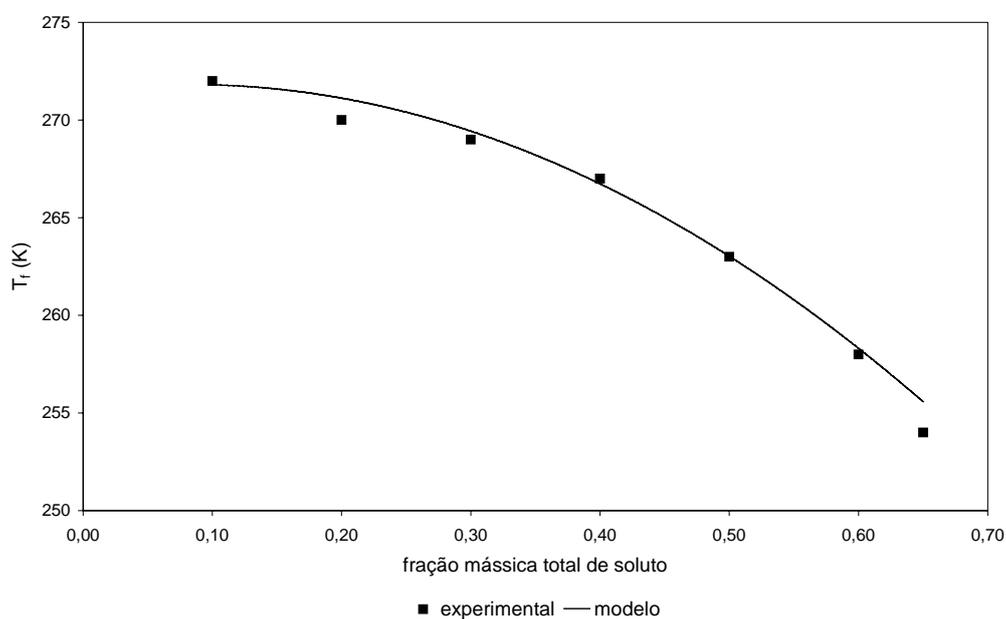


Figura 4.23. Temperatura de congelamento experimental e calculada em sistema modelo de suco de laranja.

Quadro 4.21. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada

Sistema modelo	a_w ^a	$\frac{\delta}{a_w}$ (%) ^b	T_f (K) ^a
laranja	0,37	0,36	0,10
tangerina	0,35	0,26	—
Média	0,36	0,30	0,10

^a Presente trabalho

^b VELEZMORO (1999)

Adicionalmente, o modelo desenvolvido teve bom desempenho na estimativa da temperatura de congelamento em sistema modelo de suco de laranja. O

resultado apresentado mostra a boa capacidade preditiva do modelo, com desvio médio (atividade de água e temperatura de congelamento) igual a 0,28 %.

Como anteriormente mencionado, foi tentado o ajuste de parâmetros entre as espécies iônicas (COO^- , OH^- , H^+) e os grupos do sacarídeo (AG, AF, CPOH, -O-), sem melhora expressiva no desempenho do modelo. A modelagem teve bom resultado somente a partir do ajuste de parâmetros de interação envolvendo grupos polares (Anel-Glicose, Anel-Frutose, COOH, CPOH, OH e H_2O). Aparentemente, a interação entre grupos polares tem maior impacto sobre o desvio da idealidade da mistura, como anteriormente mencionado. Desta forma, um ajuste adicional de parâmetros teria pouco efeito sobre a capacidade correlativa e preditiva do modelo desenvolvido neste trabalho.

4.5. PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO EM SUCOS DE FRUTAS

A Figura 4.24 compara a atividade de água medida experimentalmente (MOURA et al., 1998, 1999) com aquela calculada pelo modelo para suco de abacaxi, limão e tangerina. A atividade de água experimental (VELEZMORO, 1999) e calculada para suco de laranja, tangerina e grapefruit pode ser observada na Figura 4.25.

A Figura 4.26 compara o pH experimental (VELEZMORO, 1999) e calculado para suco de laranja e tangerina.

A Figura 4.27 compara a temperatura de congelamento medida experimentalmente (MOURA et al., 1998) com aquela calculada pelo modelo para suco de abacaxi, limão e tangerina. A temperatura de congelamento experimental (CHEN 1988, 1993; CHEN et al., 1990) e calculada para suco de laranja pode ser observada na Figura 4.28. A Figura 4.29 compara a temperatura de ebulição experimental (CHEN 1988, 1993; CHEN et al., 1990) e calculada para suco de laranja.

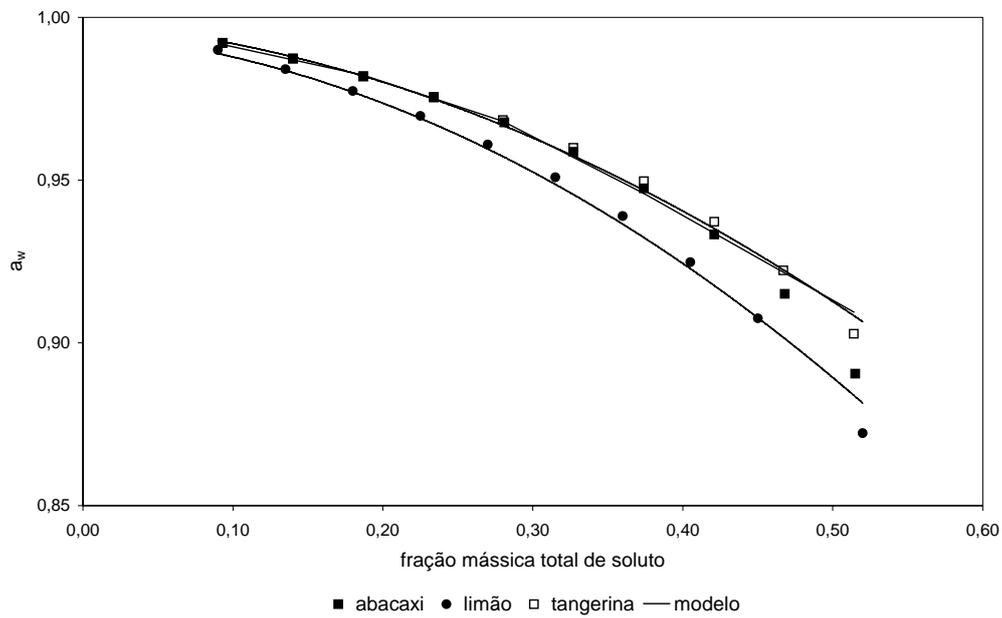


Figura 4.24. Atividade de água experimental e calculada em suco de fruta (abacaxi, limão e tangerina) a 298,15 K.

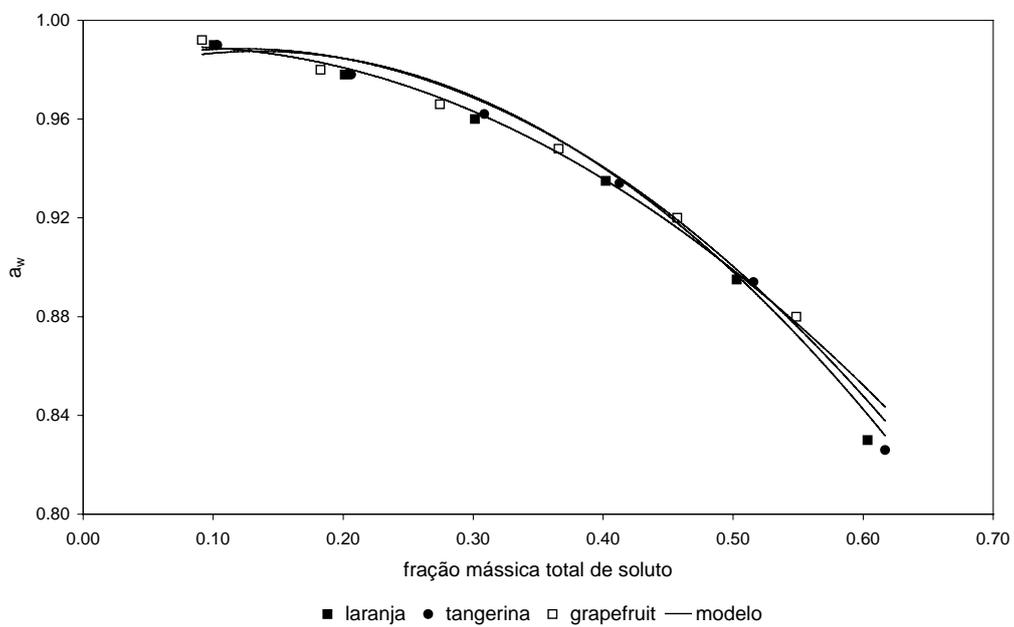


Figura 4.25. Atividade de água experimental e calculada em suco de fruta (laranja, tangerina e grapefruit) a 298,15 K.

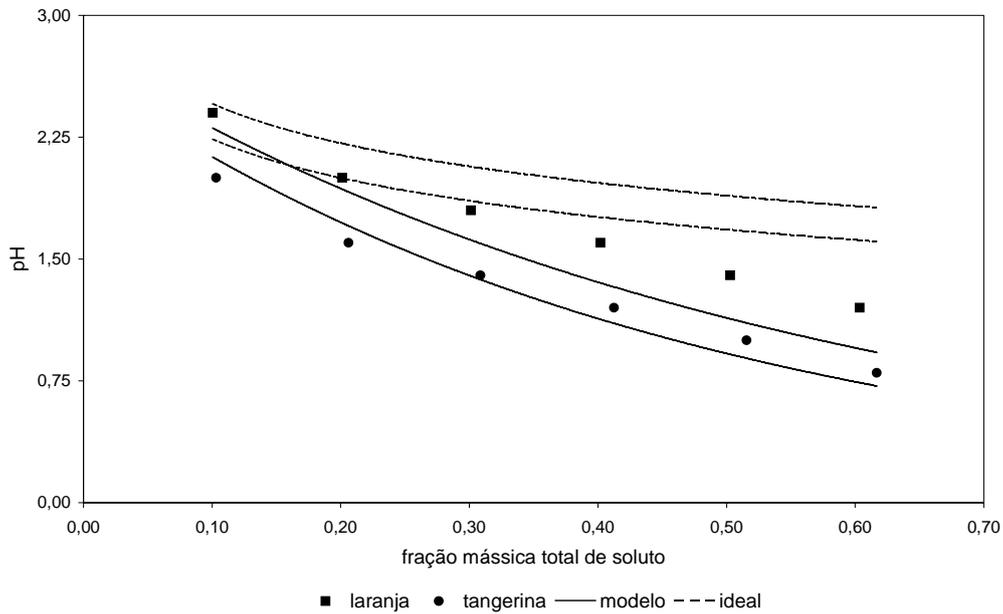


Figura 4.26. pH experimental e calculado em suco de fruta (laranja e tangerina) a 298,15 K.

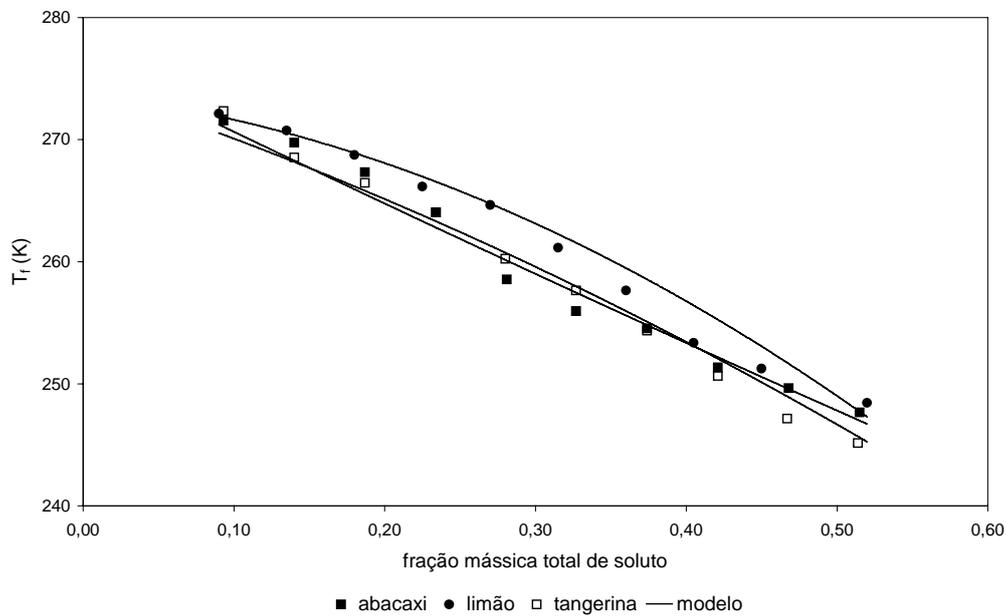


Figura 4.27. Temperatura de congelamento experimental e calculada em suco de fruta (abacaxi, limão e tangerina).

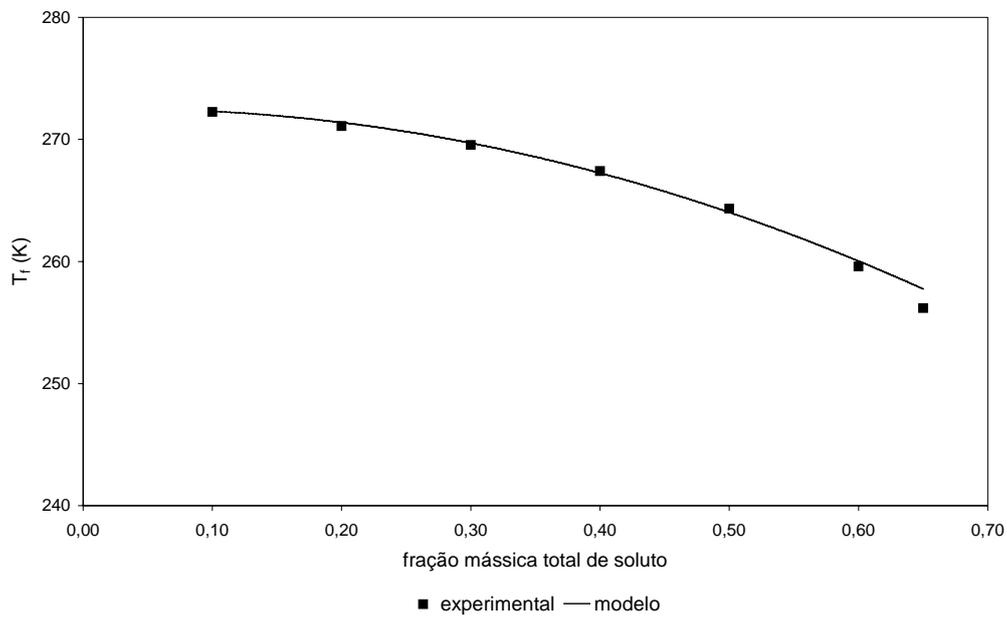


Figura 4.28. Temperatura de congelamento experimental e calculada em suco de laranja.

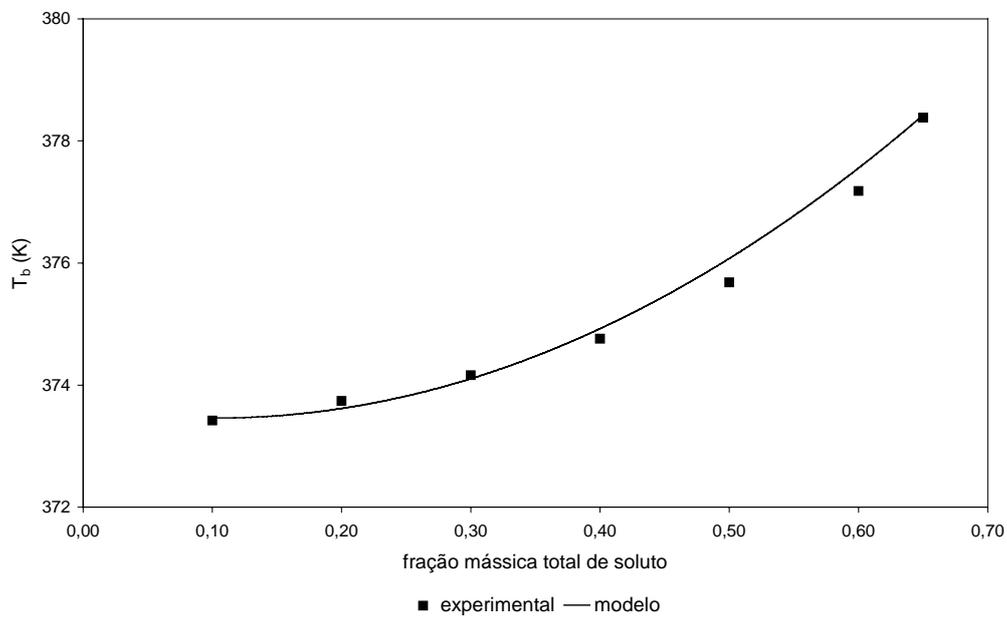


Figura 4.29. Temperatura de ebulição experimental e calculada em suco de laranja.

O Quadro 4.22 apresenta o desvio entre a propriedade experimental e calculada, expresso pela Eq. (4.1).

Quadro 4.22. Desvio (Eq. 4.1) entre a propriedade experimental e calculada

Suco de fruta	a_w ^a	a_w ^c	pH	δ (%)		T_f (K)	T_b (K)
				pH _{id} ^d			
abacaxi	0,52	—	—	—	—	0,39	—
laranja	0,66	1,08	8,98	28,90	—	0,14	0,04
limão	0,58	—	—	—	—	0,70	—
tangerina ^b	0,60	—	—	—	—	0,63	—
tangerina ^c	0,22	0,52	4,16	48,25	—	—	—
grapefruit	0,16	0,26	—	—	—	—	—
Média	0,46	0,62	6,60	38,58	—	0,47	0,04

^a Presente trabalho

^b MOURA et al. (1998, 1999)

^c VELEZMORO (1999)

^d pH ideal

O modelo desenvolvido neste trabalho, o qual apresenta maior generalidade, teve desempenho semelhante ao do modelo sugerido por VELEZMORO (1999), na estimativa da atividade de água em suco de fruta (laranja, tangerina e grapefruit). Como pode ser observado, o pH ideal (coeficiente de atividade igual a 1) difere largamente do valor experimental.

O resultado apresentado mostra a boa capacidade preditiva do modelo desenvolvido neste trabalho, o qual estima satisfatoriamente a atividade de água, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição em suco de fruta com desvio igual a 0,46 %, 0,47 % e 0,04 %, respectivamente.

Devido ao resultado obtido para o pH, com desvio comparativamente maior, foi analisado o efeito de um componente adicional (ácido oxálico), na estimativa de cada propriedade considerada em sistema modelo de suco de laranja. Durante a estimativa da propriedade, a quantidade de cada constituinte foi fixada no valor apresentado no Quadro 4.23, exceto o ácido oxálico, com teor variando entre 0,0 e 0,2 %.

Quadro 4.23. Sistema modelo de suco de laranja *

Constituinte	%
frutose	3,0
glicose	2,6
sacarose	5,2
ácido cítrico	1,6
ácido málico	0,4
ácido oxálico	0,00–0,20

* CHEN (1993); TING & ROUSSEF (1986)

O efeito do constituinte adicional foi representado pelo desvio entre a propriedade estimada para o sistema modelo com e sem o constituinte, expresso como:

$$\delta = \left| \frac{P_I - P_{II}}{P_I} \right| \times 100 \quad (4.3)$$

em que δ é o desvio relativo (%), P_I e P_{II} correspondem, respectivamente, à propriedade estimada sem e com o constituinte adicional.

A Figura 4.30 apresenta o resultado obtido para a atividade de água (298,15 K), pH (298,15 K), temperatura de congelamento e temperatura de ebulição, em sistema modelo de suco de laranja.

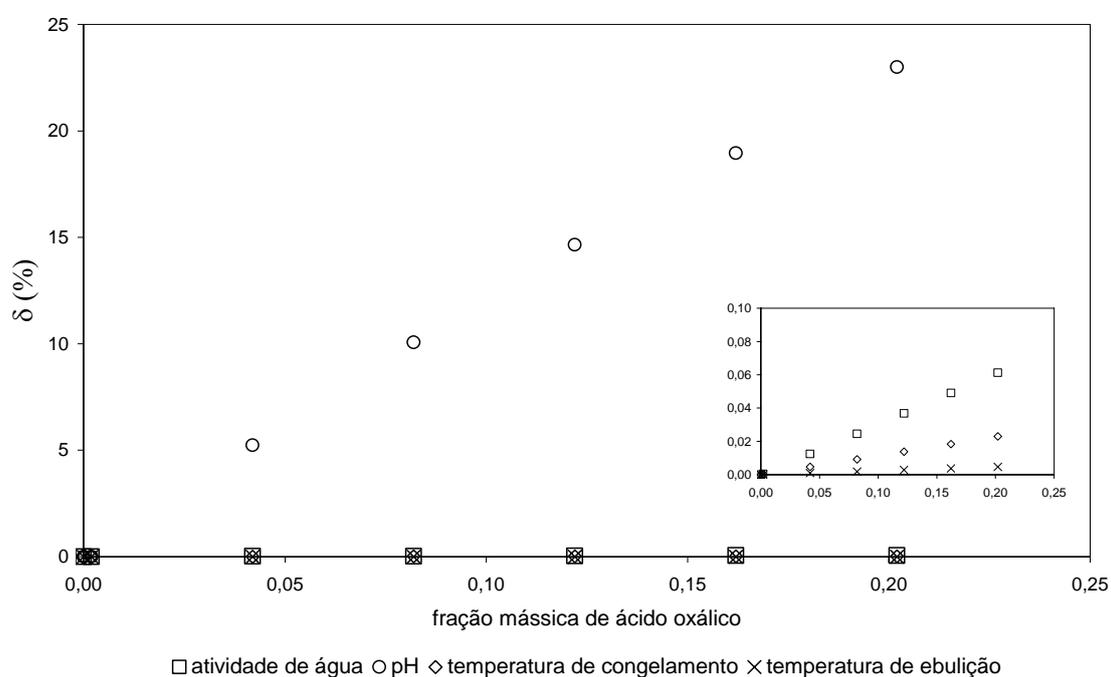


Figura 4.30. Efeito de um componente adicional (ácido oxálico) na estimativa de propriedades de equilíbrio em sistema modelo de suco de laranja.

O componente adicional influenciou a estimativa do pH no sistema modelo de suco de laranja, com efeito desprezível sobre a estimativa do a_w , temperatura de congelamento e temperatura de ebulição. Como pode ser observado, o desvio entre o pH estimado no sistema modelo, sem e com o constituinte adicional, variou

proporcionalmente com o teor do constituinte na mistura, permanecendo praticamente inalterado para as demais propriedades.

Contrariamente às demais propriedades, a estimativa do pH envolve especificamente a espécie iônica H^+ . Como anteriormente mencionado, a interação eletrostática (íon-íon) varia de forma inversamente proporcional ao quadrado da distância entre cada espécie iônica, sendo considerada de longo alcance. Conseqüentemente, uma mistura contendo íons exibe comportamento notadamente não-ideal, mesmo apresentando baixo teor de soluto (ACHARD et al., 1994a, b).

Como indicado no resultado anteriormente apresentado, a estimativa das demais propriedades dependeria essencialmente do termo de curto alcance, envolvendo principalmente constituintes que ocorrem em maior quantidade na mistura. A estimativa do pH dependeria principalmente do termo de longo alcance, sendo conseqüentemente influenciada por constituintes que ocorrem em menor quantidade na mistura.

Aparentemente, a composição química detalhada do suco de fruta deveria ser considerada para predizer adequadamente o pH, apesar de sua variabilidade com o cultivo, geografia, maturidade, sazonalidade e variedade da fruta, dificultando muito a estimativa desta propriedade.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como principal objetivo correlacionar e prever propriedades de equilíbrio (a_w , pH, solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição) em sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos e açúcares, resultando no ajuste de 50 parâmetros a um total de 568 dados experimentais.

A etapa experimental envolveu a medida da atividade de água, densidade e pH de sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos (cítrico, málico, malônico, oxálico, succínico e tartárico), bem como a medida da solubilidade da sacarose em sistemas água + ácido policarboxílico (cítrico e málico). Os dados experimentais apresentaram boa reprodutibilidade, sendo observado um desvio padrão médio igual a 0,001 para o a_w , 0,00001 $\text{g} \times \text{cm}^{-3}$ para a densidade, 0,01 para o pH e 0,20 % (em massa) para a solubilidade da sacarose.

Para modelar e prever propriedades de equilíbrio, foi empregado o modelo UNIFAC, ampliado para incluir o fenômeno de solvatação e o efeito eletrostático sobre o coeficiente de atividade. Um procedimento numérico, com base no equilíbrio químico, na estequiometria e na hipótese de eletroneutralidade, foi associado ao modelo mencionado, para considerar cada espécie dissociada na mistura.

O modelo desenvolvido descreve adequadamente o comportamento de propriedades de equilíbrio (a_w , pH e solubilidade) em sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos (cítrico, málico, malônico, oxálico, succínico e tartárico), em

amplo intervalo de temperatura e teor de soluto, com desvio médio global igual a 0,85 %.

Resultado similar pode ser observado para a estimativa do a_w , solubilidade, temperatura de congelamento e temperatura de ebulição em sistemas aquosos com sacarídeos (frutose, glicose, maltose e sacarose), com desvio médio global igual a 0,30 %, demonstrando a excelente capacidade correlativa e preditiva do modelo desenvolvido.

O modelo correlaciona e prediz adequadamente propriedades de equilíbrio (a_w , solubilidade e temperatura de congelamento) em sistemas aquosos simples e complexos (modelo de sucos de frutas), contendo ácidos policarboxílicos e sacarídeos, com desvio médio global igual a 0,36 %.

A modelagem teve bom resultado somente a partir do ajuste de parâmetros de interação envolvendo grupos polares como Anel–Glicose, Anel–Frutose, COOH, CPOH (Poli–Álcool Cíclico), OH e H₂O. A tentativa de ajustar parâmetros de interação envolvendo espécies iônicas (COO⁻, OH⁻ e H⁺) teve efeito desprezível sobre o desempenho do modelo. Interações envolvendo grupos polares parecem ter maior impacto sobre o desvio da idealidade da mistura, como anteriormente mencionado. Por este motivo, um ajuste adicional de parâmetros teria pouco efeito sobre a capacidade correlativa e preditiva do modelo.

O modelo desenvolvido prediz adequadamente o a_w , temperatura de congelamento e temperatura de ebulição em sucos de frutas (abacaxi, laranja, limão, tangerina e grapefruit), com desvio igual a 0,46 %, 0,47 % e 0,04 %, respectivamente. O resultado obtido para o pH, com desvio comparativamente maior (6,60 %), poderia ser melhorado em trabalho futuro, a partir do conhecimento em detalhe da composição química do suco de fruta, apesar de sua variabilidade com o cultivo, geografia, maturidade, sazonalidade e variedade da fruta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and modelling of atmospheric pressure vapour–liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components. **Fluid Phase Equilib.** 93, 337–351, 1994. ISSN 03783812.
- ABED, Y.; GABAS, N.; DELIA, M. L.; BOUNAHMIDI, T. Measurement of liquid–solid phase equilibrium in ternary systems of water–sucrose–glucose and water–sucrose–fructose, and predictions with UNIFAC. **Fluid Phase Equilib.** 73, 175–184, 1992. ISSN 03783812.
- ABILDSKOV, J.; CONSTANTINOU, L.; GANI, R. Towards the development of a second approximation in activity coefficient models based on group contributions. **Fluid Phase Equilib.** 118, 1–12, 1996. ISSN 03783812.
- ACHARD, C.; GROS, J. B.; DUSSAP, C. G. Prédiction de l'activité de l'eau, des températures d'ébullition et de congélation de solutions aqueuses de sucres par un modèle UNIFAC. **Ind. Agric. Aliment.** 109, 93–101, 1992.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. Representation of vapour–liquid equilibria in water–alcohol–electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group contribution method. **Fluid Phase Equilib.** 98, 71–89, 1994a. ISSN 03783812.
- ACHARD, C.; GROS, J. B.; DUSSAP, C. G. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group–contribution method. **AIChE J.** 40, 1210–1222, 1994b. ISSN 00011541.
- ACREE, W. E. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point temperature compilation. **Thermochim. Acta** 189, 37–56, 1991. ISSN 00406031.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of the Association of Official Analytical Chemists**, 15th Ed. AOAC Int. Pub.: Washington, D. C., 1990. 1200 p. ISBN 0935584420.

- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E. Solubility of oxalic, malonic, succinic, adipic, maleic, malic, citric, and tartaric acids in water from 278.15 to 338.15 K. **J. Chem. Thermodynamics** 19, 317–320, 1987. ISSN 00219614.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Impr. Univ. UFV: Viçosa, MG, 1995. 335 p. ISBN 857269014x.
- AZNAR, M.; TELLES, A. S. Prediction of electrolyte vapour–liquid equilibrium by UNIFAC–DORTMUND. **Braz. J. Chem. Eng.** 18, 127–137, 2001. ISSN 01046632.
- BARBOSA–CÁNOVAS, G. V.; FERNÁNDEZ–MOLINA, J. J.; ALZAMORA, S. M.; TAPIA, M. S.; LÓPEZ–MALO, A.; WELTI–CHANES, J. **FAO Agricultural Services Bulletin 149: Handling and preservation of fruits and vegetables by combined methods for rural areas**. FAO Pub.: Rome, IT, 2003. 112 p. ISBN 9251048614.
- BATES, R. P.; MORRIS, J. R.; CRANDALL, P. G. **FAO Agricultural Services Bulletin 146: Principles and practices of small– and medium– scale fruit juice processing**. FAO Pub.: Rome, IT, 2001. 238 p. ISBN 9251046611.
- BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C. G.; GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of liquid–liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids, and ethanol. **J. Chem. Eng. Data** 44, 1365–1369, 1999. ISSN 00219568.
- BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. Carbohydrates. In **Food Chemistry**, 2nd Ed. O. R. Fennema, ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1985; p. 69–137. ISBN 0824763505.
- BONDI, A. **Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses**. Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, 1968. 502 p.
- CARTER, B. A. Lemon and Lime Juices. In **Fruit Juice Processing Technology**; S. Nagy, C. S. Chen, P. E. Shaw, eds.; AGScience, Inc.: Auburndale, FL, 1993; p. 215–270. ISBN 0963139711.
- CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. **Fluid Phase Equilib.** 105, 1–25, 1995. ISSN 03783812.
- CEOLIN, R.; SZWARC, H.; LEPAGE, F. On the dimorphism of DL–malic acid, **Thermochim. Acta** 158, 347–352, 1990. ISSN 00406031.
- CHEN, C. S. Bound water and freezing point depression of concentrated orange juices. **J. Food Sci.** 53, 983–984, 1988. ISSN 09505423.

- CHEN, C. S. Physicochemical principles for the concentration and freezing of fruit juices. In **Fruit Juice Processing Technology**; S. Nagy, C. S. Chen, P. E. Shaw, eds.; AGScience, Inc.: Auburndale, FL, 1993; p. 23–54. ISBN 0963139711.
- CHEN, C. S. Relationship between water activity and freezing point depression of food systems. **J. Food Sci.** 52, 434–435, 1987. ISSN 09505423.
- CHEN, C. S.; NGUYEN, T. K.; BRADDOCK, R. J. Relationship between freezing point depression and solute composition of fruit juice systems. **J. Food Sci.** 55, 566–569, 1990. ISSN 09505423.
- COMESAÑA, J. F.; CORREA, A.; SERENO, A. M. Measurements of water activity in sugar + sodium chloride + water. **J. Chem. Eng. Data** 44, 1132–1134, 1999. ISSN 00219568.
- COMESAÑA, J. F.; CORREA, A.; SERENO, A. M. Water activity in sorbitol or xylitol + water or xylitol + sodium chloride + water at 20 °C and 30 °C. **J. Chem. Eng. Data** 46, 716–719, 2001. ISSN 00219568.
- CORREA A.; COMESAÑA, J. F.; SERENO, A. M. Measurement of water activity in systems water–urea–sugar and water–urea–polyol and its prediction by ASOG group contribution method. **Fluid Phase Equilib.** 98, 189–199, 1994. ISSN 03783812.
- CORREA, A.; COMESAÑA, J. F.; CORREA, J. M.; SERENO, A. M. Measurement and prediction of water activity in electrolyte solutions by a modified ASOG group contribution method. **Fluid Phase Equilib.** 129, 267–283, 1997. ISSN 03783812.
- CORREA, R. S.; FARIA, J. A. F. Fatores que influenciam na qualidade do suco de laranja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 19, 153–161, 1999. ISSN 01012061.
- DAUTHY, M. E. **FAO Agricultural Services Bulletin 119: Fruit and vegetable processing**. FAO Pub.: Rome, IT, 1995. 382 p. ISBN 9251036578.
- DELLA TORRE, J. C. M.; RODAS, M. A. B.; BADOLATO, G. G.; TADINI, C. C. Perfil sensorial e aceitação de suco de laranja pasteurizado minimamente processado. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 23, 105–111, 2003. ISSN 01012061.
- DODDS, K. L. Combined effect of water activity and pH on inhibition of toxin production by Clostridium botulinum in cooked, vacuum–packed potatoes. **Appl. Environ. Microbiol.** 55, 656–660, 1989. ISSN 00992240.

- FAO/WHO (Food and Agriculture Organisation/World Health Organisation). **FAO Food and Nutrition Paper 66: Carbohydrates in human nutrition**. FAO Pub.: Rome, IT, 1998. 140 p. ISBN 9251041148.
- FELLOWS, P.; HAMPTON, A. **Small Scale Food Processing**. Interm. Technol. Pub.: London, UK, 1992. 176 p. ISBN 1853391085.
- FENNEMA, O. R. Water and Ice. In **Food Chemistry**, 2nd Ed. O. R. Fennema, ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1985; p. 23–67. ISBN 0824763505.
- FONTANA, A. J. Understanding the importance of water activity in food. **Cereal Food World** 45, 7–10, 2000. ISSN 04166283.
- FRANCIS, F. J. **Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology**. Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, 1999. 2816 p. ISBN 0471192856.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group–Contribution estimation of activity coefficients in non–ideal liquid mixtures. **AIChE J.** 21, 1086–1099, 1975. ISSN 00011541.
- GMEHLING, J. G.; ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Solid–Liquid equilibria using UNIFAC. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 17, 269–273, 1978. ISSN 01964313.
- GMEHLING, J. G.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. II. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Ind. Eng. Chem. Res.** 32, 178–193, 1993. ISSN 08885885.
- GMEHLING, J. G.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapour–Liquid equilibria by UNIFAC group–contribution. Revision and extension II. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 21, 118–127, 1982. ISSN 01964305.
- IZATT, R. M.; CHRISTENSEN, J. J. Heats of proton ionization, pK , and related thermodynamic quantities. In **Handbook of Biochemistry: Selected Data for Molecular Biology**, 2nd Ed.; H. A. Sober, ed.; The Chemical Rubber, Inc.: Cleveland, OH, 1970; p. J58–J173. ISBN 0534317112.
- KAWAGUCHI, Y.; KANAI, H.; KAJIWARA, H.; ARAI, Y. Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model. **J. Chem. Eng. Jpn.** 14, 243–246, 1981. ISSN 00219592.
- KAWAGUCHI, Y.; KANAI, H.; KAJIWARA, H.; ARAI, Y. Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model (Supplement). **J. Chem. Eng. Jpn.** 15, 62–63, 1982. ISSN 00219592.

- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. **Prediction of Vapour–Liquid Equilibria by the ASOG Method**. Elsevier Sci. Pub., Inc: Amsterdam, NL, 1980. 264 p. ISBN 0444997733.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group–contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Res.** 26, 2274–2286, 1987. ISSN 08885885.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**, 3^a Ed. Editora Sarvier, Ltda.: São Paulo, SP, 2002. 975 p. ISBN 8573781254.
- LERICI, C. R.; PIVA, M.; DALLA–ROSA, M. Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods. **J. Food Sci.** 43, 1667–1669, 1983. ISSN 09505423.
- LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**, 4th Ed. McGraw–Hill, Inc.: New York, NY, 1995. 900 p. ISBN 0070375283.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 85th Ed. CRC Pr., Inc.: Boca Raton, FL, 2004. 2712 p. ISBN 0849304857.
- LILEY, P. E.; THOMSON, G. H.; FRIEND, D. G.; DAUBERT, T. E.; BUCK, E. Physical and Chemical Data. In **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7th Ed. R. H. Perry, D. W. Green, D. Green, J. O. Maloney, eds.; McGraw–Hill, Inc.: New York, NY, 1997. p. 2.1–2.374. ISBN 0070498415.
- LINDSAY, R. C. Food Additives. In **Food Chemistry**, 2nd Ed. O. R. Fennema, ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1985; p. 629–687. ISBN 0824763505.
- MACHADO, J. J. B.; COUTINHO, J. A.; MACEDO, E. A. Solid–Liquid equilibrium of α -lactose in ethanol–water. **Fluid Phase Equilib.** 173, 121–134, 2000. ISSN 03783812.
- MAFFIA, M. C.; MACHADO, M.; FLORÊNCIO, L.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of thermodynamic properties in organic acid solutions by a modified UNIFAC model. In **Proceedings of the Eight International Congress on Engineering and Food**; J. Welti–Chanes, G. V. Barbosa–Cánovas, J. M. Aguilera, eds.; Technol. Pub., Inc.: Lancaster, PA, 2000; v. I, p. 40–44. ISBN 1566769515.
- MAFFIA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity and pH in aqueous polycarboxylic acid systems. **J. Chem. Eng. Data** 46, 582–587, 2001. ISSN 00219568.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid–liquid equilibrium. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 20, 331–339, 1981. ISSN 01964305.

- MCGLYNN, W. The importance of food pH in commercial canning operations. **Food Agric. Prod. Res. Cent.** 118, 1–8, 1992.
- MOURA, S. C. S. R.; HUBINGER, M. D.; VITALLI, A. A. Predição da atividade de água e relação entre a atividade de água e a depressão do ponto de congelamento de sucos de frutas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 18, 456–461, 1998. ISSN 01012061.
- MOURA, S. C. S. R.; VITALLI, A. A.; HUBINGER, M. D. Estudo da atividade de água e da condutividade elétrica em sucos de frutas: influência da temperatura e da concentração. **Braz. J. Food Technol.** 2, 31–38, 1999. ISSN 15177645.
- MÜLLER, E. A.; RASMUSSEN, P. Densities and excess volumes in aqueous poly (ethylene glycol) solutions. **J. Chem. Eng. Data** 36, 214–217, 1991. ISSN 00219568.
- MULLIN, J. W. **Crystallisation**, 3rd Ed. Butterworth–Heinemann, Inc.: London, UK, 1993. 528 p. ISBN 0750611294.
- MURA, P.; BETTINETTI, G. P.; FAUCCI, M. T.; MANDERIOLO, A.; PARRINI, P. L. Differential scanning calorimetry in compatibility testing of picotamide with pharmaceutical excipients. **Thermochim. Acta** 321, 59–65, 1998. ISSN 00406031.
- NAGATO, L. A. F.; RODAS, M. A. B.; DELLA TORRE, J. C. M.; CANO, C. B.; BARSOTTI, R. C. F.; YOTSUYANAGI, K. Parâmetros físico e químicos e aceitabilidade sensorial de sucos de frutas integrais, maracujá e uva, de diferentes marcas comerciais brasileiras. **Braz. J. Food Technol.** 6, 127–136, 2003. ISSN 15177645.
- NINNI, L. **Modelagem da Atividade de Água Usando Métodos de Contribuição de Grupos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas: Campinas, SP, 1999. 128 p.
- NINNI, L.; CAMARGO, M. S.; MEIRELLES, A. J. A. Modelling and prediction of pH and water activity in aqueous amino acid solutions. **Comp. Chem. Eng.** 23 (Supplement), 383–386, 1999a. ISSN 00981354.
- NINNI, L.; CAMARGO, M. S.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity in poly(ethylene glycol) aqueous solutions. **Thermochim. Acta** 328, 169–176, 1999b. ISSN 00406031.
- NINNI, L.; CAMARGO, M. S.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity in polyol systems. **J. Chem. Eng. Data** 45, 654–660, 2000. ISSN 00219568.

- NINNI, L.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity, pH and density of aqueous amino acid solutions. **Biotechnol. Prog.** 17, 703–711, 2001. ISSN 87567938.
- NORRISH, R. S. Selected tables of physical properties of sugar solutions. **Sci. Tech. Surv.** 51, 1–135, 1967.
- OKIYAMA, A. **Online Edition of the JECFA Compendium of Food Additive Specifications.** Homepage < <http://www.fao.org/es/esn/jecfa/database> > Acesso em 02 junho 2004.
- PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêssego BARTLETT com e sem desidratação osmótica. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 21, 73–77, 2001. ISSN 01012061.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilib.** 123, 71–95, 1996. ISSN 03783812.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. A modified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non–aqueous solutions containing sugars. **Fluid Phase Equilib.** 139, 47–74, 1997a. ISSN 03783812.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Phase equilibria of D–glucose and sucrose in mixed solvent mixtures: Comparison of UNIQUAC based models. **Carbohydr. Res.** 303, 135–151, 1997b. ISSN 00086215.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Prediction of thermodynamic properties using a modified UNIFAC model: application to sugar industrial systems. **Fluid Phase Equilib.** 158–160, 391–399, 1999. ISSN 03783812.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**, 3rd Ed. Prentice Hall, Inc.: Upper Saddle River, NJ, 1998. 864 p. ISBN 0139777458.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**, 4th Ed. McGraw–Hill, Inc.: New York, NY, 1987. 740 p. ISBN 0070517991.
- ROLAND, J. O.; BEUCHAT, L. R. Influence of temperature and water activity on growth and patulin production by *Byssoschlamys nivea* in apple juice. **Appl. Environ. Microbiol.** 47, 205–207, 1984. ISSN 00992240.
- ROOS, Y. Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. **Carbohydr. Res.** 238, 39–48, 1993. ISSN 00086215.

- SÁ, I. S.; CABRAL, L. M. C.; MATTA, V. M. Concentração de suco de abacaxi através de processos por membranas. **Braz. J. Food Technol.** 6, 53–62, 2003. ISSN 15177645.
- SABADINI, E.; HUBINGER, M. D.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, B. C. Alterações da atividade de água e da cor da carne no processo de elaboração da carne salgada desidratada. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 21, 14–19, 2001. ISSN 01012061.
- SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 3rd Ed. Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, 1998. 800 p. ISBN 0471182109.
- SILVA, F. T.; JARDINE, J. G.; MATTA, V. M. Concentração de suco de laranja por osmose inversa. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 18, 99–104, 1998. ISSN 01012061.
- SKJOLD–JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J. G.; RASMUSSEN, P. Vapour–Liquid equilibria by UNIFAC group–contribution. Revision and extension. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.** 18, 714–722, 1979. ISSN 01964305.
- SOULE, J.; GRIERSON, W. Anatomy and Physiology. In **Fresh Citrus Fruits**; W. F. Wardowski, S. Nagy, W. Grierson, eds.; AVI Pub., Inc.: Westport, CT, 1986; p. 1–22. ISBN 0870555197.
- SPILIOTIS, N.; TASSIOS, D. A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and non–aqueous sugar solutions. **Fluid Phase Equilib.** 173, 39–55, 2000. ISSN 03783812.
- SUGAI, A. Y.; SHIGEOKA, D. S.; BADOLATO, G. G.; TADINI, C. C. Análise físico-química e microbiológica do suco de laranja minimamente processado armazenado em lata de alumínio. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 22, 233–238, 2002. ISSN 01012061.
- TAOUKIS, P. S.; LABUZA, T. P.; SAGUY, I. S. Kinetics of food deterioration and shelf–life prediction. In **Handbook of Food Engineering Practice**; K. J. Valentas, E. Rotstein, R. P. Singh, eds.; CRC Pr., Inc.: Boca Raton, FL, 1997; p. 361–403. ISBN 0849386942.
- TING, S. V.; ROUSEFF, R. L. **Citrus Fruits and their Products**; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 1986. 312 p. ISBN 0824774140.
- VANDERBEKEN, I.; YE, S.; BOUYSSIE, B.; CARRIER, H.; XANS, P. Ability of the MHV2 mixing rule to describe the effect of salt on gas solubility in brines at high temperature and high pressure. **High Temperature – High Pressure.** 31, 653–663, 1999. ISSN 00181544.

- VELEZMORO, C. E. **Modelagem e Predição da Atividade de Água em Fluidos Alimentícios**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas: Campinas, SP, 1999. 132 p.
- VELEZMORO, C. E.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity in organic salt solutions. In **ISOPOW 7: Water Management in the Design and Distribution of Quality Foods**; Y. H. Ross, R. B. Leslie, P. J. Lillford, eds.; Technol. Pub., Inc.: Lancaster, PA, 1999; p. 174–177. ISBN 1566767636.
- VELEZMORO, C. E.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity in solutions containing organic acids. **Drying Technol.** 16, 1789–1805, 1998. ISSN 07373937.
- VELEZMORO, C. E.; OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of water activity in sugar solutions using models of group contribution and equation of state. **J. Chem. Eng. Jpn.** 33, 645–653, 2000. ISSN 00219592.
- WILHOIT, R. C.; SHIAO, D. Thermochemistry of biologically important compounds. Heats of combustion of solid organic acids. **J. Chem. Eng. Data** 9, 595–599, 1964. ISSN 00219568.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SALABAT, A.; KABIRI-BADR, M. Volumetric properties of PEG + salt + water. **J. Chem. Eng. Data**, 40, 559–562, 1995. ISSN 00219568.
- ZUO, Y. X.; FÜRST, W. Prediction of vapour pressure for nonaqueous electrolyte solutions using an electrolyte equation of state. **Fluid Phase Equilib.** 138, 87–104, 1997. ISSN 03783812.

ANEXO A

Quadro A.1. Valores de A e B (Eq. 3.18)

Componente	K (mol × L ⁻¹)	A	B	δ (%) *
ácido cítrico	K ₁	-3,86 × 10 ²	-5,093	0,220
	K ₂	-2,09 × 10 ²	-10,259	0,024
	K ₃	5,65 × 10 ²	-16,620	0,260
ácido málico	K ₁	-2,61 × 10 ²	-7,089	0,110
	K ₂	9,23 × 10 ¹	-12,047	0,120
ácido malônico	K ₁	-2,42 × 10 ²	-5,691	0,005
	K ₂	1,84 × 10 ²	-13,729	0,042
ácido oxálico	K ₁	-6,83 × 10 ¹	-2,697	0,003
	K ₂	6,80 × 10 ¹	-10,051	0,004
ácido succínico	K ₁	-5,89 × 10 ¹	-9,488	0,005
	K ₂	1,60 × 10 ²	-13,510	0,025
ácido tartárico	K ₁	-3,91 × 10 ²	-5,680	0,006
	K ₂	8,55 × 10 ¹	-10,336	0,027
água	K	-6,25 × 10 ³	-11,514	0,264

* Eq. (4.1)

ANEXO B

Quadro B.1. Valores de A, B e C (Eq. 3.19) para a mistura água + ácido policarboxílico

Ácido policarboxílico	A	$B \times 10^4$	C	δ (%) *
ácido cítrico	1,14524	-5,16976	0,48604	0,29
ácido málico	1,15611	-5,47218	0,44462	0,24
ácido malônico	1,16593	-5,76778	0,40720	0,23
ácido oxálico	1,13023	-4,42740	0,46907	0,06
ácido succínico	1,11819	-4,05280	0,29250	0,05
ácido tartárico	1,14388	-5,16680	0,53064	0,34

* Eq. (4.1)

Quadro B.2. Valores de A, B, C e D (Eq. 3.27) para a mistura água + ácido málico + ácido cítrico

A	$B \times 10^4$	C	D	δ (%) *
1,15232	-5,38969	0,44365	0,48337	0,28

* Eq. (4.1)

Quadro B.3. Valores de A, B e C (Eq. 3.19) para a mistura água + sacarídeo

Sacarídeo	A	$B \times 10^4$	C	δ (%) *
frutose	1,10658	-3,95280	0,54188	0,24
glicose	1,11432	-3,98040	0,47950	0,26
sacarose	1,11868	-3,99600	0,42284	0,25

* Eq. (4.1)

A densidade para uma mistura multicomponente pode ser determinada como sugerido por ZAFARANI–MOATTAR et al. (1995):

$$\rho - \rho_{w,o} = \sum_i (\rho_{w,i} - \rho_{w,o}) \quad (\text{B.1})$$

sendo

$$\rho_{w,o} = -0,00040 \times T + 1,11502 \quad (\text{B.2})$$

em que ρ é a densidade da mistura ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$), $\rho_{w,o}$ é a densidade da água pura e $\rho_{w,i}$ é a densidade da mistura água + soluto i .

A Eq. (B.2) foi determinada correlacionando a densidade da água pura (LILEY et al., 1997) com a temperatura, entre 273,15 K (0 °C) e 373,15 K (100 °C), sendo obtido um desvio (Eq. 4.1) igual a 0,28 %.

Para testar a aplicabilidade da Eq. (B.1), foi feita a estimativa da densidade na mistura água + ácido málico + ácido cítrico, entre 293,15 K (20 °C) e 323,15 K (50 °C). O valor do desvio entre a densidade experimental e calculada, igual a 0,54 % (Eq. 4.1), demonstra a aplicabilidade do modelo na estimativa da densidade em uma mistura multicomponente, como previamente observado por NINNI & MEIRELLES (2001).

ANEXO C

Quadro C.1. Solubilidade de ácidos policarboxílicos em água entre 278,15 e 338,15 K *

T (K)	w_2^{**}					
	cítrico	málico	malônico	oxálico	succínico	tartárico
278,15	0,5158	0,4849	0,5394	0,0448	0,0343	0,5344
283,15	0,5416	0,5072	0,5575	0,0541	0,0422	0,5485
288,15	0,5685	0,5307	0,5758	0,0702	0,0529	0,5601
293,15	0,5913	0,5590	0,5965	0,0872	0,0664	0,5694
298,15	0,6187	0,5826	0,6163	0,1059	0,0803	0,5825
303,15	0,6522	0,6008	0,6342	0,1221	0,0943	0,5957
308,15	0,6728	0,6221	0,6527	0,1512	0,1124	0,6104
313,15	0,6839	0,6472	0,6736	0,1782	0,1359	0,6200
318,15	0,7039	0,6636	0,6884	0,2070	0,1643	0,6337
323,15	0,7149	0,6915	0,7034	0,2393	0,1916	0,6504
328,15	0,7261	0,7109	0,7237	0,2733	0,2218	0,6649
333,15	0,7395	0,7328	0,7429	0,2989	0,2477	0,6740
338,15	0,7547	0,7561	0,7592	0,3541	0,2922	0,6873

* APELBLAT & MANZUROLA (1987)

** Fração mássica do ácido policarboxílico

Quadro C.2. a_w da mistura água (1) + ácido policarboxílico (2) entre 303,15 e 308,15 K *

água (1) + ácido cítrico (2)		
w_2^{**}	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0458	0,988	0,985
0,0924	0,983	0,981
0,1822	0,972	0,969
0,2725	0,957	0,955
0,3653	0,933	0,930
0,4378	0,905	0,903
água (1) + ácido málico (2)		
w_2^{**}	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0490	0,991	0,989
0,0990	0,983	0,981
0,1990	0,964	0,963
0,2960	0,941	0,940
0,3980	0,906	0,905
0,4800	0,865	0,865
água (1) + ácido tartárico (2)		
w_2^{**}	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0499	0,986	0,984
0,0993	0,980	0,978
0,1980	0,963	0,960
0,2873	0,941	0,940
0,4010	0,899	0,897
0,4981	0,839	0,838

* VELEZMORO (1999)

* * Fração mássica do ácido policarboxílico

Quadro C.3. a_w da mistura água (1) + ácido tartárico (2) + ácido cítrico (3) a 298,15 K *

w_2^{**}	w_3^{**}	a_w
0,0354	0,0306	0,993
0,0708	0,0666	0,984
0,1062	0,0926	0,973
0,1438	0,1290	0,959
0,1782	0,1562	0,942
0,2125	0,1860	0,921

* VELEZMORO (1999)

* * Fração mássica do ácido policarboxílico

ANEXO D

Quadro D.1. Estrutura química do sal de ácido policarboxílico

Sal	Fórmula estrutural
tartarato de potássio	KOOC(CHOH) ₂ COOK
tartarato de sódio	NaOOC(CHOH) ₂ COONa

Quadro D.2. a_w da mistura água (1) + sal de ácido policarboxílico (2) a 298,15 K *

água (1) + tartarato de potássio (2)		
w_2^{**}	a_w	ρ (g × cm ⁻³)
0,0555	0,988	1,0291
0,0960	0,981	1,0615
0,1913	0,960	1,1376
0,2904	0,931	1,2168
0,3947	0,887	1,3002
0,4327	0,866	1,3305
água (1) + tartarato de sódio (2)		
w_2^{**}	a_w	ρ (g × cm ⁻³)
0,0423	0,986	1,0280
0,0766	0,982	1,0438
0,0840	0,979	1,0585
0,1261	0,969	1,0905
0,1406	0,962	1,1190
0,1941	0,938	1,1405

* VELEZMORO (1999)

** Fração mássica do sal

Quadro D.3. Parâmetros estruturais para K^+ e Na^+ *

Grupo	Subgrupo	R_k	Q_k
K^+	K^+	0,3910	0,535
Na^+	Na^+	0,1518	0,285

* ACHARD et al. (1994a, b)

Quadro D.4. Energia de interação u_{nm} (K)

Grupo n	u_{n,CH_2}^a	$u_{n,COOH}^b$	u_{n,H_2O}^a	$u_{n,OH}^a$
K^+	1169,60	—	531,54	1050,40
Na^+	1381,00	—	401,50	829,00

^a ACHARD et al. (1994a)^b $u_{COO^-,m} = 0$, $u_{n,COOH} = 0$ (ACHARD et al., 1994a, b)**Quadro D.5.** Parâmetros de interação a_{nm} (K) *

n	m										
	COOH	CH ₂	CH	C	OH	COO ⁻	OH ⁻	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	H ₂ O
COOH									-2500,0	-2500,0	
CH ₂									-1330,4	-1119,0	
CH									-1330,4	-1119,0	
C									-1330,4	-1119,0	
OH									-1449,6	-1671,0	
COO ⁻									-2500,0	-2500,0	
OH ⁻									-2500,0	-2500,0	
H ⁺									0,00	0,00	
K^+	622,18	422,70	422,70	422,70	1547,7	-2500,0	-2500,0	0,00	0,00	0,00	1231,5
Na^+	622,18	634,70	634,70	634,70	1326,3	-2500,0	-2500,0	0,00	0,00	0,00	1101,5
H ₂ O									-1968,5	-2098,5	

* ACHARD et al. (1994a, b)

ANEXO E

Quadro E.1. a_w da mistura água (1) + frutose (2) entre 298,15 e 308,15 K *

w_2^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0250	0,998	0,997	0,996
0,0490	0,995	0,994	0,992
0,0497	0,994	0,994	0,994
0,0960	0,989	0,987	0,981
0,1422	0,985	0,982	0,976
0,1863	0,978	0,975	0,971
0,2291	0,971	0,969	0,964
0,2749	0,965	0,963	0,958
0,2966	0,954	0,953	0,952
0,3501	0,942	0,942	0,941
0,3997	0,930	0,928	0,926
0,4519	0,912	0,910	0,909
0,4985	0,891	0,890	0,889
0,5936	0,837	0,836	0,836

* VELEZMORO (1999), VELEZMORO et al. (2000) ** Fração mássica da frutose

Quadro E.2. a_w da mistura água (1) + glicose (2) entre 298,15 e 308,15 K *

w_2^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0252	0,996	0,997	0,996
0,0505	0,994	0,994	0,994
0,0966	0,990	0,989	0,983
0,1422	0,983	0,982	0,977
0,1865	0,977	0,976	0,972
0,2291	0,970	0,969	0,965
0,2726	0,962	0,961	0,958
0,3458	0,941	0,939	0,937
0,3994	0,924	0,922	0,921

* VELEZMORO (1999), VELEZMORO et al. (2000) ** Fração mássica da glicose

Quadro E.3. a_w da mistura água (1) + maltose (2) entre 298,15 e 308,15 K *

w_2^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0226	0,999	0,998	0,997
0,0460	0,998	0,997	0,996
0,0965	0,995	0,994	0,993
0,1892	0,988	0,988	0,987
0,2376	0,984	0,983	0,982
0,2814	0,980	0,978	0,978
0,3281	0,974	0,973	0,972
0,3695	0,967	0,966	0,965

* VELEZMORO (1999), VELEZMORO et al. (2000)

* * Fração mássica da maltose

Quadro E.4. a_w da mistura água (1) + sacarose (2) entre 298,15 e 308,15 K *

w_2^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0261	0,998	0,998	0,997
0,0502	0,997	0,997	0,996
0,0965	0,995	0,993	0,990
0,1422	0,991	0,991	0,988
0,1863	0,989	0,985	0,984
0,2287	0,985	0,983	0,981
0,2700	0,980	0,978	0,976
0,3494	0,967	0,967	0,962
0,3998	0,958	0,957	0,955
0,4455	0,948	0,947	0,945

* VELEZMORO (1999), VELEZMORO et al. (2000)

* * Fração mássica da sacarose

Quadro E.5. a_w da mistura água (1) + frutose (2) + glicose (3) + sacarose (4) entre 298,15 e 308,15 K *

w_2^{**}	w_3^{**}	w_4^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0630	0,0149	0,0229	0,986	0,983	0,981
0,1272	0,0300	0,0463	0,974	0,971	0,968
0,1867	0,0440	0,0679	0,957	0,956	0,953
0,2497	0,0589	0,0908	0,935	0,933	0,931
0,3117	0,0735	0,1133	0,901	0,899	0,897
0,3744	0,0883	0,1361	0,846	0,843	0,840

* VELEZMORO (1999), VELEZMORO et al. (2000)

* * Fração mássica do sacarídeo

Quadro E.6. Solubilidade de sacarídeos em água entre 273,15 e 373,15 K *

T (K)	w_2^{**}			
	frutose	Glicose	maltose	sacarose
273,15	0,7680	0,3506	0,3631	0,6440
278,15	0,7678	—	—	0,6481
283,15	0,7716	0,4118	0,3939	0,6532
288,15	0,7790	0,4400	—	0,6592
293,15	0,7894	0,4737	0,4382	0,6660
298,15	0,8018	0,5080	—	0,6735
303,15	0,8154	0,5455	0,4819	0,6818
308,15	0,8295	0,5802	—	0,6907
313,15	0,8434	0,6154	0,5238	0,7001
318,15	0,8568	0,6571	—	0,7100
323,15	0,8694	0,7091	—	0,7204
328,15	0,8810	—	—	0,7310
333,15	0,8916	0,7436	0,6364	0,7420
338,15	—	—	—	0,7532
343,15	—	—	—	0,7645
348,15	—	—	—	0,7759
353,15	—	0,8148	0,7500	0,7874
358,15	—	—	—	0,7987
363,15	—	—	—	0,8100
368,15	—	—	—	0,8240
373,15	—	—	—	0,8330

* MULLIN (1993), NORRISH (1967)

* * Fração mássica do sacarídeo

Quadro E.7. Temperatura de congelamento da mistura água (1) + sacarídeo (2) *

água (1)+frutose (2)		água (1)+glicose (2)		água (1)+maltose (2)		água (1)+sacarose (2)	
w_2^{**}	T_f (K)	w_2^{**}	T_f (K)	w_2^{**}	T_f (K)	w_2^{**}	T_f (K)
0,0050	273,10	0,0050	273,10	0,0050	273,12	0,0050	273,12
0,0100	273,05	0,0100	273,04	0,0100	273,09	0,0100	273,09
0,0200	272,94	0,0200	272,94	0,0200	273,04	0,0200	273,04
0,0300	272,83	0,0300	272,83	0,0300	272,98	0,0300	272,98
0,0400	272,72	0,0400	272,72	0,0400	272,92	0,0400	272,92
0,0500	272,61	0,0500	272,60	0,0500	272,86	0,0500	272,86
0,0600	272,49	0,0600	272,48	0,0600	272,80	0,0600	272,80
0,0700	272,37	0,0700	272,36	0,0700	272,73	0,0700	272,73
0,0800	272,25	0,0800	272,24	0,0800	272,67	0,0800	272,66
0,0900	272,12	0,0900	272,11	0,0900	272,60	0,0900	272,60
0,1000	271,99	0,1000	271,98	0,1000	272,53	0,1000	272,52
0,1100	271,86	0,1100	271,85	0,1100	272,46	0,1100	272,45
0,1200	271,72	0,1200	271,71	0,1200	272,38	0,1200	272,38
0,1300	271,58	0,1300	271,56	0,1300	272,31	0,1300	272,30
0,1400	271,44	0,1400	271,42	0,1400	272,23	0,1400	272,22
0,1500	271,29	0,1500	271,27	0,1500	272,15	0,1500	272,14
0,1600	271,14	0,1600	271,12	0,1600	272,07	0,1600	272,05
0,1700	270,99	0,1700	270,96	0,1700	271,98	0,1700	271,96
0,1800	270,83	0,1800	270,80	0,1800	271,90	0,1800	271,88
0,1900	270,67	0,1900	270,63	0,1900	271,81	0,1900	271,78
0,2000	270,51	0,2000	270,45	0,2000	271,72	0,2000	271,68
0,2200	270,10	0,2200	270,08	0,2200	271,51	0,2200	271,48
0,2400	269,72	0,2400	269,67	0,2400	271,30	0,2400	271,26
0,2600	269,33	0,2600	269,25	0,2600	271,07	0,2600	271,03
0,2800	268,95	0,2800	268,81	0,2800	270,81	0,2800	270,78
0,4000	265,50	0,4000	265,43	0,3000	270,53	0,3000	270,51
0,5000	262,34			0,3200	270,22	0,3200	270,21
0,6000	258,51			0,3400	269,90	0,3400	269,88
				0,3600	269,55	0,3600	269,52
				0,3800	269,16	0,3800	269,13
				0,4000	268,74	0,4000	268,70
				0,4200	268,27	0,5000	266,15

* LERICI et al. (1983), LIDE (2004)

* * Fração mássica do sacarídeo

Quadro E.8. Temperatura de ebulição da mistura água (1) + sacarídeo (2) *

água (1) + frutose (2)		água(1) + glicose (2)		água (1) + sacarose (2)	
w_2^{**}	T_b (K)	w_2^{**}	T_b (K)	w_2^{**}	T_b (K)
0,1000	373,50	0,1000	373,44	0,1000	373,38
0,1500	373,66	0,1500	373,66	0,1500	373,40
0,2000	373,88	0,2000	373,88	0,2000	373,44
0,2500	374,14	0,2500	374,14	0,2500	373,58
0,3000	374,48	0,3000	374,44	0,3000	373,78
0,3500	374,88	0,3500	374,76	0,3500	374,00
0,4000	375,34	0,4000	375,16	0,4000	374,28
0,4500	375,88			0,4500	374,60
0,5000	376,48			0,5000	374,94
0,5500	377,16				
0,6000	377,92				

* ABDERAFI & BOUNAHMIDI (1994), NORRISH (1967)

* * Fração mássica do sacarídeo

Quadro E.9. Temperatura de ebulição da mistura água (1) + frutose (2) + glicose (3) + sacarose (4) *

w_2^{**}	w_3^{**}	w_4^{**}	T_b (K)
0,051	0,051	0,101	374,15
0,011	0,011	0,208	375,15
0,015	0,015	0,308	375,65
0,021	0,021	0,414	376,15
0,026	0,026	0,516	377,15
0,029	0,029	0,564	379,15
0,031	0,031	0,615	380,15
0,033	0,033	0,662	381,15
0,037	0,037	0,746	385,15
0,039	0,039	0,766	392,15

* ABDERAFI & BOUNAHMIDI (1994)

* * Fração mássica do sacarídeo

ANEXO F

Quadro F.1. a_w da mistura água (1) + ácido cítrico (2) + glicose (3) *

w_2^{**}	w_3^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0100	0,0180	0,997	0,995	0,994
0,0200	0,0350	0,994	0,992	0,991
0,0410	0,0710	0,988	0,986	0,985
0,0830	0,1420	0,971	0,969	0,969
0,1210	0,2080	0,949	0,948	0,948
0,1660	0,2840	0,912	0,911	0,911

* VELEZMORO (1999)

* * Fração mássica do soluto

Quadro F.2. a_w da mistura água (1) + ácido málico (2) + frutose (3) *

w_2^{**}	w_3^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0100	0,0290	0,994	0,994	0,993
0,0170	0,0470	0,991	0,991	0,991
0,0320	0,0900	0,984	0,984	0,982
0,0470	0,1300	0,975	0,975	0,974
0,0630	0,1750	0,965	0,966	0,964
0,1240	0,3450	0,900	0,899	0,899

* VELEZMORO (1999)

* * Fração mássica do soluto

Quadro F.3. a_w da mistura água (1) + ácido tartárico (2) + sacarose (3) *

w_2^{**}	w_3^{**}	a_w (298,15 K)	a_w (303,15 K)	a_w (308,15 K)
0,0120	0,0250	0,997	0,995	0,994
0,0250	0,0500	0,995	0,991	0,990
0,0490	0,0990	0,985	0,982	0,981
0,0950	0,1920	0,968	0,967	0,965
0,1460	0,2950	0,934	0,931	0,927
0,1980	0,4000	0,866	0,858	0,854

* VELEZMORO (1999)

* * Fração mássica do soluto

Quadro F.4. a_w em sistema modelo de suco de laranja a 298,15 K *

w^{**}	a_w
0,0556	0,994
0,1615	0,984
0,2640	0,971
0,3764	0,949
0,4810	0,919
0,5928	0,867
0,6464	0,832

* VELEZMORO (1999)

* * Fração mássica total de soluto

Quadro F.5. a_w em sistema modelo de suco de tangerina a 298,15 K *

w^{**}	a_w
0,0554	0,994
0,1610	0,984
0,2680	0,971
0,3748	0,951
0,4818	0,921
0,5888	0,872
0,6425	0,836

* VELEZMORO (1999)

* * Fração mássica total de soluto

Quadro F.6. a_w em suco de abacaxi, limão e tangerina a 298,15 K *

Abacaxi		Limão		Tangerina	
w^{**}	a_w	w^{**}	a_w	w^{**}	a_w
0,0930	0,992	0,0900	0,990	0,0930	0,992
0,1400	0,987	0,1350	0,984	0,1400	0,987
0,1870	0,982	0,1800	0,977	0,1870	0,982
0,2340	0,975	0,2250	0,970	0,2340	0,976
0,2810	0,968	0,2700	0,961	0,2800	0,968
0,3270	0,959	0,3150	0,951	0,3270	0,960
0,3740	0,947	0,3600	0,939	0,3740	0,950
0,4210	0,933	0,4050	0,925	0,4210	0,937
0,4680	0,915	0,4500	0,908	0,4670	0,922
0,5150	0,890	0,5200	0,872	0,5140	0,903

* MOURA et al. (1998, 1999)

** Fração mássica total de soluto

Quadro F.7. a_w em suco de laranja, tangerina e grapefruit a 298,15 K *

Laranja		Tangerina		Grapefruit	
w^{**}	a_w	w^{**}	a_w	w^{**}	a_w
0,1006	0,990	0,1032	0,990	0,0914	0,992
0,2012	0,978	0,2062	0,978	0,1826	0,980
0,3014	0,960	0,3086	0,962	0,2744	0,966
0,4020	0,935	0,4125	0,934	0,3658	0,948
0,5028	0,895	0,5156	0,894	0,4570	0,920
0,6034	0,830	0,6168	0,826	0,5485	0,880

* VELEZMORO (1999)

** Fração mássica total de soluto

Quadro F.8. Valores de pH em suco de laranja e tangerina a 298,15 K *

Laranja		Tangerina	
w **	pH	w **	pH
0,1006	2,40	0,1032	2,00
0,2012	2,00	0,2062	1,60
0,3014	1,80	0,3086	1,40
0,4020	1,60	0,4125	1,20
0,5028	1,40	0,5156	1,00
0,6034	1,20	0,6168	0,80

* VELEZMORO (1999)

** Fração mássica total de soluto

Quadro F.9. Temperatura de congelamento em sistema modelo de suco de laranja *

w **	T _f (K)
0,1000	272,22
0,2000	270,94
0,3000	269,17
0,4000	266,66
0,5000	262,98
0,6000	257,22
0,6500	253,01

* CHEN (1988, 1993), CHEN et al. (1990)

** Fração mássica total de soluto

Quadro F.10. Temperatura de congelamento em suco de laranja *

w **	T _f (K)
0,1000	272,26
0,2000	271,10
0,3000	269,54
0,4000	267,40
0,5000	264,32
0,6000	259,60
0,6500	256,18

* CHEN (1988, 1993), CHEN et al. (1990)

** Fração mássica total de soluto

Quadro F.11. Temperatura de congelamento em suco de abacaxi, limão e tangerina *

Abacaxi		Limão		Tangerina	
w **	T _f (K)	w **	T _f (K)	w **	T _f (K)
0,0930	271,55	0,0900	272,15	0,0930	272,35
0,1400	269,75	0,1350	270,75	0,1400	268,55
0,1870	267,35	0,1800	268,75	0,1870	266,45
0,2340	264,05	0,2250	266,15	0,2340	264,05
0,2810	258,55	0,2700	264,65	0,2800	260,25
0,3270	255,95	0,3150	261,15	0,3270	257,65
0,3740	254,55	0,3600	257,65	0,3740	254,35
0,4210	251,35	0,4050	253,35	0,4210	250,65
0,4680	249,65	0,4500	251,25	0,4670	247,15
0,5150	247,65	0,5200	248,45	0,5140	245,15

* MOURA et al. (1998)

** Fração mássica total de soluto

Quadro F.12. Temperatura de ebulição em suco de laranja *

w **	T _b (K)
0,1000	373,42
0,2000	373,74
0,3000	374,16
0,4000	374,76
0,5000	375,68
0,6000	377,18
0,6500	378,38

* CHEN (1988, 1993), CHEN et al. (1990)

** Fração mássica total de soluto

