



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

MODELAGEM E PREDIÇÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM FLUIDOS ALIMENTÍCIOS

Carmen E. Velezmoro Sánchez
Ms. Tecnologia de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Orientador

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Carmem Eloisa Velezmoro Sánchez aprovada pela Comissão Julgadora em 19 de fevereiro de 1999.

Campinas, 19 de fevereiro de 1999.

Prof. Dr. Antonio José de A.
Meirelles - Presidente da Banca

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, Brasil
Fevereiro de 1999



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
	37387
	229/99
	D ☒
PREÇO:	R\$ 11,00
DATA:	27/04/99
N.º CPO	

CM-00122657-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

V543m

Velezmoro Sánchez, Carmen E

Modelagem e predição de atividade de água em fluidos alimentícios
/ Carmen E. Velezmoro Sánchez -- Campinas, SP: [s.n], 1999.

Orientador : Antonio José de Almeida Meirelles

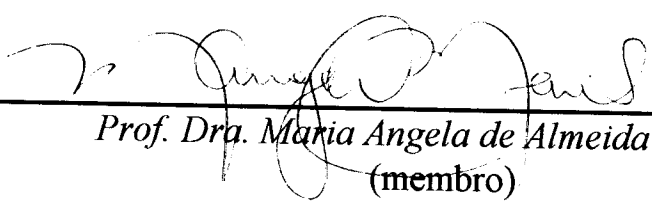
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia de Alimentos.

1. Alimentos – Atividade da água. 2. Açúcar. 3. Ácidos orgânicos.
4. Sucos cítricos. 5. Equilíbrio líquido-vapor. I. Meirelles, Antonio
José de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia de Alimentos. III. Título.

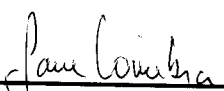
BANCA EXAMINADORA

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

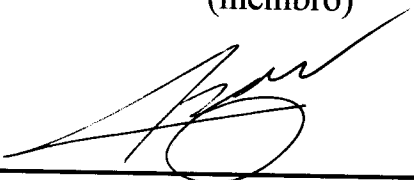
Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbuhl
(membro)



Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
(membro)



Prof. Dra. Jane S. dos Reis Coimbra
(membro)



Prof. Dr. Martin Aznar
(membro)

Profa. Dra. Miriam D. Hubinger
(membro)

Prof. Dr. Alfredo de Almeida Vitali
(membro)

*A todos os que amo, em especial
a meu pai, a minha mãe e às minhas
filhas.*

*Não importa o tempo
e a distância
que nos separe,
qualquer dia amigos
a gente volta a
se encontrar*

AGRADECIMENTOS

À vida que cada dia me dá uma nova oportunidade de crescer espiritualmente para ficar mais perto de Deus.

Ao Brasil que me permitiu realizar este doutorado e conhecer sua gente, sua música, suas paisagens...

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela paciência e dedicação na orientação deste trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora, pelas sugestões à redação final desta tese.

Aos professores da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, pelos conhecimentos transmitidos, e aos funcionários desta Faculdade pelo apoio constante.

Ao CNPQ e à FAPESP pelo suporte financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas peruanos que me auxiliaram na compreensão da linguagem C⁺⁺, quando o programa não rodava.

Aos colegas também orientados pelo Tonzé, pelo apoio no trabalho, pela amizade, as conversas, e todos os momentos compartilhados na sala 17 do DEA.

Aos colegas e amigos do LASEFI, pelo apoio e a compreensão durante a parte experimental do trabalho.

Aos amigos Lucy e Wilfredo pela ajuda e o carinho desinteressados que me brindaram desde que cheguei em Campinas.

À Marcia, meu laço argentino, pelas risas e as lágrimas vividas na amizade.

Às minhas irmãs: Rosario e Isabel que carregaram com os problemas da casa enquanto eu fiquei no Brasil.

À minha mãe pelo amor, cuidado e dedicação para as minhas filhas, que ficaram longe da mamãe.

Aos professores da Faculdade de Industrias Alimentarias da Universidade Nacional Agraria La Molina (Lima, Perú), pelo apoio e a confiança.

A todos os que de alguma maneira colaboraram na culminação deste trabalho, assim que tenha sido só com um sorriso que me fez lembrar que além do trabalho, o mais importante é o calor humano.

ÍNDICE

RESUMO.....	x
SUMMARY.....	xii
NOMENCLATURA.....	xiii
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1 IMPORTÂNCIA DA ATIVIDADE DE ÁGUA NOS ALIMENTOS	4
1.2 EFEITO COMBINADO DE a_w E pH NA CONSERVAÇÃO DOS ALIMENTOS.....	7
1.3 ALIMENTOS COM ALTA ATIVIDADE DE ÁGUA.....	9
1.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE DE ÁGUA.....	11
1.4.1 Método do equilíbrio isopiéstico.....	12
1.4.2 Método “PEC”	13
1.4.3 Método do higrômetro elétrico	13
1.4.4 Método do ponto de orvalho.....	14
1.4.5 Método da depressão do ponto de congelamento	15
1.5 MODELAGEM E PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA.....	16
1.5.1 Modelos com base em equações para o excesso da energia livre de Gibbs “ g^E ”	18
1.5.2 Modelos de contribuição de grupos	21
1.5.2.1 Definição dos grupos.....	22
1.5.2.2 O modelo UNIFAC	24
1.5.2.3 O modelo ASOG	28
1.5.3 Antecedentes na área de alimentos.....	29
1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

CAPÍTULO II - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
2.1 REAGENTES.....	36
2.1.1 Reagentes para preparo das soluções experimentais.....	36
2.1.2 Reagentes para soluções saturadas.....	37
2.2 EQUIPAMENTO	37
2.2.1 Controle da temperatura	38
2.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES SUPERSATURADAS.....	39
2.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES EXPERIMENTAIS	39
2.5 MEDIDAS DE ATIVIDADE DE ÁGUA	40
2.6 MEDIDAS DA DENSIDADE	40
2.7 MEDIDA DO pH	41
2.8 DETERMINAÇÕES EM SUCOS.....	41
2.8.1 Composição de sucos	41
2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

CAPÍTULO III - MODELAGEM E PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES..... 44

3.1 ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES.....	44
3.1.1 Açúcares e sua estrutura	44
3.1.2 Modelagem da atividade de água em soluções de açúcares	46
3.1.3 Influência da temperatura na atividade de água.....	50
3.2 APLICAÇÕES DA MODELAGEM NESTE TRABALHO	51
3.2.1 Grupos químicos empregados na predição de atividade de água	52
3.2.2 Parâmetros de volume e área superficial	54
3.2.3 Parâmetros de interação entre grupos.....	55

3.3 MODELAGEM: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
3.4 PREDIÇÃO DE a_w EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES	60
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXO 3.1	65
ANEXO 3.2.....	68
ANEXO 3.3.....	69

CAPITULO IV - MODELAGEM E PREDIÇÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDOS ORGÂNICOS.....

4.1 SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	71
4.1.1 Estrutura química dos ácidos orgânicos	72
4.1.2 Dissociação dos ácidos fracos.....	73
4.1.3 Constantes de dissociação.....	75
4.1.4 Variação da constante de equilíbrio com a temperatura	78
4.2 MODELAGEM DE a_w EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	79
4.2.1 Contribuição de longo alcance ao coeficiente de atividade.....	81
4.2.2 Contribuição de curto alcance ao coeficiente de atividade	81
4.2.3 Cálculo das verdadeiras concentrações	83
4.2.4 Divisão em grupos das moléculas de ácidos orgânicos.....	86
4.2.5 Programa de cálculo do equilíbrio de fases.....	88
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
4.3.1 Modelo UNIFAC.....	91
4.3.2 Modelo ASOG.....	95
4.3.3 Predição do pH em uma solução de ácido cítrico	100
4.3.4 Predição de a_w numa mistura de ácidos	102
4.3.5 Predição de a_w em soluções de sais.....	103
4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

ANEXO 4.1.....	106
ANEXO 4.2.....	109
CAPÍTULO V - MODELAGEM E PREDIÇÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM MISTURAS CONTENDO AÇÚCARES E ÁCIDOS ORGÂNICOS	111
5.1 MISTURAS TERNÁRIAS	111
5.2 MISTURAS COMPLEXAS: SISTEMAS MODELOS DE SUCOS	115
5.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118
ANEXO 5.1.....	119
ANEXO 5.2.....	121
CAPÍTULO VI - PREDIÇÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM SUCOS DE FRUTAS.....	122
6.1 ATIVIDADE DE ÁGUA EM SUCOS DE FRUTAS	122
6.2 COMPOSIÇÃO DOS SUCOS DE FRUTAS	123
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	125
6.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128
ANEXO 6.1.....	129
CONCLUSÕES	131

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Relações entre a_w e reações de deterioração em alimentos.....	5
Figura 1.2 Isoterma de sorção de carne seca a 25°C, mostrando os três segmentos da equação de BET.	6
Figura 1.3 Efeitos interativos de pH e a_w no crescimento de bactérias.	8
Figura 1.4 Mistura de grupos funcionais em fase líquida. Modelo base para métodos de contribuição de grupos.	24
Figura 2.1 Diagrama do AquaLab modelo CX-2T.	38
Figura 3.1 Estrutura cíclica de α -D-Glucopirranose.....	44
Figura 3.2 Estrutura furanosídica da D-frutose.	45
Figura 3.3 Estrutura da sacarose: 1- α -D-Glucopiranosil- β -D-frutofuranosídio.....	45
Figura 3.4 Estrutura da maltose: 4- β -D-Glucopiranosil- α -D-glucopirranose.	46
Figura 3.5 Divisão da molécula de glicose em grupos.	53
Figura 3.6 Divisão da molécula de frutose em grupos.....	53
Figura 3.7 Valores de atividade de água, em soluções de glicose, experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC a três temperaturas.	56
Figura 3.8 Valores de atividade de água, em soluções de frutose, experimentais e calculados pelo modelo ASOG a três temperaturas.	57
Figura 3.9 Valores de atividade de água, em soluções de maltose, experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC a três temperaturas.	57
Figura 3.10 Valores de atividade de água, em soluções de sacarose, experimentais e calculados pelo modelo ASOG a três temperaturas.	58
Figura 3.11 Predição de atividade de água em uma mistura água-xilose a 25°C, dados experimentais de UEDAIRA & UEDAIRA (1969).	61
Figura 3.12 Predições de atividade de água em uma mistura quaternária (frutose-glicose-sacarose-água) pelo modelo UNIFAC.....	62

Figura 3.13 Predições de atividade de água em uma mistura quaternária (frutose-glicose-sacarose-água) pelo modelo ASOG.	62
Figura 4.1 Estrutura química de ácidos orgânicos.....	73
Figura 4.2 Diagrama de Blocos do programa desenvolvido para cálculo de a_w considerando o fenômeno de dissociação, numa mistura contendo ácidos orgânicos.....	90
Figura 4.3 Resultados do ajuste pelo modelo UNIFAC, para ácido cítrico.....	93
Figura 4.4 Resultados do ajuste pelo modelo UNIFAC, para ácido málico.	94
Figura 4.5 Resultados do ajuste pelo modelo UNIFAC, para ácido tartárico.....	94
Figura 4.6 Resultados do ajuste pelo modelo ASOG, para ácido cítrico.	96
Figura 4.7 Resultados do ajuste pelo modelo ASOG, para ácido málico.....	96
Figura 4.8 Resultados do ajuste pelo modelo UNIFAC, para ácido tartárico.....	97
Figura 4.9 Avaliação do coeficiente de atividade do ácido cítrico não dissociado encontrado pelos modelos UNIFAC e ASOG, em uma solução aquosa de ácido cítrico.....	99
Figura 4.10 Avaliação do coeficiente de atividade do ácido cítrico com três dissociações, encontrado pelos métodos UNIFAC e ASOG, em uma solução aquosa de ácido cítrico.	99
Figura 4.11 Predição de pH em uma solução aquosa de ácido cítrico a 25°C.....	101
Figura 4.12 Predição de atividade de água, utilizando UNIFAC, em uma mistura ternária: ácido cítrico-ácido tartárico-água, a 25°C	102
Figura 4.13 Dados experimentais e preditos para soluções de tartarato de potássio e sódio a 25°C.....	104
Figura 5.1 Predição de atividade de água para uma mistura: glicose-ácido cítrico-água usando o modelo UNIFAC sem ajustar parâmetros para novas interações.....	112
Figura 5.2 Modelagem da atividade de água usando UNIFAC, para uma mistura: glicose-ácido cítrico-água.....	113

Figura 5.3 Modelagem de atividade de água usando UNIFAC, para uma mistura: frutose-ácido málico-água	114
Figura 5.4 Modelagem de atividade de água usando UNIFAC, para uma mistura: sacarose-ácido tartárico-água.....	114
Figura 5.5 Predição de atividade de água em solução modelo de suco de laranja, a 25°C	116
Figura 5.6 Predição de atividade de água em solução modelo de suco de tangerina, a 25°C.....	117
Figura 5.7 Predição de atividade de água em solução modelo de suco de limão, a 25°C	117
Figura 6.1 Predição de atividade de água em suco de laranja a 25°C	125
Figura 6.2 Predição de atividade de água em suco de tangerina a 25°C.....	126
Figura 6.3 Predição de atividade de água em suco de limão a 25°C	126
Figura 6.4 Predição de atividade de água em suco de grapefruit a 25°C.....	127

INDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Compilação de dados de alimentos de baixa acidez.....	9
Tabela 1.2 Possíveis aplicações dos métodos de contribuição de grupos.....	23
Tabela 1.3 Modificações do modelo UNIFAC.....	27
Tabela 2.1 Atividade de água para soluções saturadas de sais empregadas em este trabalho	39
Tabela 3.1 Divisão dos açúcares em grupos.....	53
Tabela 3.2 Valores dos parâmetroa de volume e área superficial obtidos da literatura	54
Tabela 3.3 Valores R_k e Q_k para os novos grupo, considerando o número de grupos presentes em cada anel e os valores da Tabela 3.2.....	54
Tabela 3.4 Parâmetros de interação de grupos tradicionais do UNIFAC	55
Tabela 3.5 Desvios médios relativos entre dados calculados e experimentais	59
Tabela 3.6 Desvios médios relativos (%) das predições para misturas de açúcares pelos modelos UNIFAC e ASOG	61
Tabela 4.1 Conteúdo de ácidos orgânicos em sucos de frutas	73
Tabela 4.2 Valores das constantes de equilíbrio para ácidos orgânicos	79
Tabela 4.3 Valores de Volume (R_k) e Area (Q_k) de grupo, aplicados em UNIFAC.....	86
Tabela 4.4 Valores de v_i (átomos não-hidrogênio na molécula) e v_{ki} (átomos não hidrogênio no grupo) aplicados para o modelo ASOG	87
Tabela 4.5 Energias de interação de grupos, entre grupos iguais.....	92
Tabela 4.6 Desvios médios relativos (%) entre a_w experimental e calculada	97
Tabela 5.1 Desvio médio relativo (%) entre medidas experimentais e calculadas pelo modelo UNIFAC, para misturas ternárias	113

Tabela 5.2 Composição (%) das soluções modelo de sucos, empregadas para testar a predição de a_w	116
Tabela 6.1 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Laranja (g/100g)	123
Tabela 6.2 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Tangerina (g/100g)	124
Tabela 6.3 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Grapefruit (g/100g)	124
Tabela 6.4 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Limão (g/100g)	124

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido em várias etapas com a finalidade de conseguir a predição da atividade de água em sucos de frutas, empregando métodos de contribuição de grupos para o cálculo do coeficiente de atividade. Na primeira etapa trabalhou-se com misturas binárias de açúcares (glicose, frutose, sacarose e maltose) e água a 3 temperaturas (25, 30 e 35°C), determinando experimentalmente a atividade de água e modelando a mesma pelos métodos UNIFAC e ASOG. Os parâmetros de interação entre novos grupos propostos (anel glicose, anel frutose e OH cíclico) para UNIFAC foram ajustados, e no caso do ASOG foram reajustados, fixando aqueles parâmetros encontrados na literatura para UNIFAC tradicional e ASOG. Na segunda etapa trabalhou-se com misturas binárias de ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico) e água, também a 3 temperaturas (25, 30 e 35°C), determinando experimentalmente a atividade de água e aplicando à modelagem o fenômeno de dissociação apresentado para ácidos fracos. Parâmetros de interação encontrados na literatura foram usados, sendo reajustados os parâmetros entre grupos fortemente polares (COOH, OH, H₂O), obtendo-se assim boas predições no caso de UNIFAC e somente razoáveis no caso do ASOG. Na terceira etapa soluções mais complexas, misturas ternárias (açúcar-ácido orgânico-água), foram empregadas para a modelagem utilizando a equação UNIFAC. Um ajuste de parâmetros de interação entre grupos pertencentes aos ácidos (COOH) e aos açúcares (anel glicose, anel frutose e OH cíclico) foi necessário para esta modelagem. A predição da atividade de água em misturas de maior complexidade, como são modelos de sucos contendo glicose, frutose, sacarose, ácido cítrico e ácido málico, foi testada encontrando-se desvios médios relativos, entre os dados calculados e os experimentais, menores de 0,36%. Na última etapa do trabalho, foi realizada a predição da atividade de água em sucos de frutas: laranja, tangerina, limão e grapefruit, fornecidos pela firma CUTRALE. A composição dos sucos em termos dos conteúdos dos principais açúcares e ácidos orgânicos foi determinada por análise de

cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As predições de atividade de água deram resultados muito próximos aos valores experimentais para os sucos de tangerina e grapefruit, que apresentaram menor quantidade de outros sólidos solúveis, diferentes dos açúcares e ácidos orgânicos, com desvios médios relativos de 0,53% para suco de tangerina e 0,26% para suco de grapefruit na faixa de 0 a 60% de sólidos solúveis. No caso dos sucos de laranja e limão as predições apresentaram desvios médios relativos de 1,08% e 1,48% respectivamente, sendo que as diferenças entre os valores preditos e os experimentais aumentaram quando a concentração de sólidos foi maior.

SUMMARY

Group-contribution methods were used for predicting water activity in juice of fruits, considering sugars and organic acids as their major constituents. Interaction parameters for new groups proposed for UNIFAC (glucose-ring, fructose-ring and cyclic OH) were fitted using the experimental water activity data for sugar solutions (glucose, fructose, sucrose and maltose) at 25, 30 and 35°C. Some interaction parameters for ASOG method were fitted considering their temperature dependence. For the UNIFAC and ASOG models the dissociation phenomena was considered in the modeling of the activity coefficients and water activity for the organic acid solutions at 25, 30 and 35°C. Interaction parameters for strong polar groups (COOH, OH and H₂O) were fitted and other parameters were obtained from literature. UNIFAC method was success in predicting the water activity for organic acid solutions, while the ASOG method gave poor predictions. Complex mixtures containing water, sugars and organic acids were used to adjust interaction parameters between especific groups related to sugar and acids molecules, such as COOH and glucose ring, fructose ring and cyclic OH. The UNIFAC model with interaction parameters, obtained in this work as well as the literature ones, gave good predictions for the water activty model systems of citrus juice and fruit juice (orange, tangerine, lemon and grapefruit). Relative deviation were less than 0,35% for the model systems and 0,26-1,48% for the fruit juices.

NOMENCLATURA

- A = parâmetro ajustável do modelo Margules dois-sufixos
- A_{ij} = parâmetros do modelo de Norrish para soluções multicomponentes
- A_{mn} = coeficiente da eq. de dependência da temperatura dos parâmetros de interação (eq. 1.44)
- A_{wk} = área de van der Waals do grupo k
- a_i = atividade do componente i
- a_{mn} = parâmetro de interação entre os grupos m e n .
- $a_{nm,k}$ = coeficientes da eq. da dependência da temperatura dos parâmetros de interação (eq. 1.43)
- a_w = atividade de água
- B_{mn} = coef. da eq. da dependência da temperatura dos parâmetros de interação (eq. 1.44)
- C_s = relação entre peso do soluto s com peso dos sólidos totais
- c_1 = graus de liberdade por molécula de solvente
- F = fator de Poynting
- f_i = fugacidade do componente i
- g^E = excesso da energia livre de Gibbs molar
- G^E = excesso da energia livre de Gibbs total
- K = relação de concentrações molares
- $\mathbf{K}$ = constante de equilíbrio
- K_M = parâmetro do modelo proposto por Ferro Fontan (eq. 1.19)
- K_S = parâmetro do modelo de Norrish para soluções binárias

l_i	=	ver eq. 1.24 e 1.32
M	=	peso molecular
m	=	molalidade
n	=	número de moles
N_h	=	número de hidratação
P	=	pressão total
P_{vap}	=	pressão de vapor
p	=	pressão parcial
Q_k	=	parâmetro de superfície do grupo k
q_i	=	parâmetro de superfície da molécula i
R	=	constante dos gases ideais
R_k	=	parâmetro de volume do grupo k
r_i	=	parâmetro de volume da molécula i
T	=	temperatura
u_{ij}	=	energia de interação entre os grupos i e j
$v_k^{(i)}$	=	número de grupos tipo k na molécula i
V_{wk}	=	Volume de grupo de van der Waals
W_m	=	fração mássica do grupo m
w_i	=	fração volumétrica molecular do modelo UNIFAC-Larsen
X_m	=	fração molar do grupo m
x_i	=	fração molar na fase líquida do componente i

y_i = fração molar na fase vapor do componente i

z = número de coordenação

Letras gregas

β = parâmetro de interação cátion-ânion

Φ_i = fração volumétrica molecular do componente i

Γ_k = coeficiente de atividade de grupo k na solução

γ_i = coeficiente de atividade do componente i

Θ_i = fração de superfície molecular do componente i

τ_{mn} = parâmetro de interação adimensional entre os grupos m e n

Ψ_m = fração de superfície do grupo m

ω = fração mássica

Subscritos

a = ânion

c = cátion

i,j = componentes moleculares

k,m,n = grupos

M = mistura

o = padrão

T = total

w = água

Sobrescritos

'	=	modificado
C	=	combinatorial
E	=	excesso
EL	=	eletrólitos
FH	=	Flory-Huggins
FV	=	volume livre
L	=	fase líquida
LR	=	longo alcance
o	=	substância pura
r	=	residual
S	=	saturação
SR	=	curto alcance
V	=	fase vapor

INTRODUÇÃO

A água presente nos alimentos pode encontrar-se livre ou ligada, apresentando maior ou menor disponibilidade para ser usada pelos microorganismos, assim como para participar em outras reações químicas e enzimáticas de deterioração dos alimentos. Esta disponibilidade pode ser estimada através da atividade de água (a_w). Quanto maior o valor de a_w , maior será a deterioração do alimento, sendo então fundamental o conhecimento, determinação e predição da atividade de água para a conservação de alimentos.

Fluidos alimentícios como sucos de frutas, caldas de enlatados ou salmouras e outros, são compostos principalmente por açúcares, ácidos orgânicos, sais e alguns polímeros (pectinas, amidos, etc.) e apresentam altos valores de a_w , possibilitando a decomposição antes do processamento. A “Food and Drug Administration” (FDA) considera o pH e a a_w das caldas e salmouras, como critério fundamental para o controle e classificação dos alimentos enlatados. Assim também o uso de soluções umectantes, de eletrólitos e não-eletrólitos, na preparação de alimentos de umidade intermediária, tem despertado o interesse de muitos pesquisadores em relação à possibilidade de estimar a_w em fluidos alimentícios a partir do conhecimento da sua composição.

A atividade de água em alimentos pode ser obtida pela relação entre a pressão parcial da água em uma camada de ar em equilíbrio com o alimento e a pressão de vapor da água pura. A termodinâmica do equilíbrio de fases relaciona a atividade de água ao coeficiente de atividade e à concentração da água no alimento.

Na tentativa de estimar a a_w , alguns pesquisadores fazem uso da modelagem com base em equações para o excesso de energia livre de Gibbs, tradicionalmente empregadas no cálculo do coeficiente de atividade em soluções. Inicialmente o modelo mais usado foi o de Margules dois-sufixos, na forma da equação de Norrish,

que foi aplicada a soluções não-eletrolíticas, sucos de frutas e alguns alimentos açucarados. Também foi testada, com relativo êxito, a estimativa de a_w de uma mistura complexa a partir dos valores de a_w de soluções binárias, sem considerar interações entre os solutos.

Diversos modelos para estimar o coeficiente de atividade em sistemas multicomponentes têm sido desenvolvidos na área da engenharia química. Entre eles destacam-se os métodos UNIFAC e o ASOG, com base na teoria de contribuição de grupos. Esta teoria considera que uma mistura qualquer será composta por diferentes grupos funcionais e não por suas moléculas constituintes. A partir de dados experimentais tem-se encontrado parâmetros de interação entre os diversos grupos funcionais presentes nas moléculas e formado um banco de dados para a indústria química. Na área de alimentos estes métodos têm sido aplicados ainda de forma restrita, mas com êxito na predição da atividade da água em misturas contendo eletrólitos, não-eletrólitos, polímeros artificiais, e na predição do coeficiente de atividade em misturas de componentes aromáticos ou de ácidos e compostos graxos.

O objetivo geral do presente trabalho é contribuir para uma substancial extensão do banco de dados, em termos de parâmetros de contribuição de grupos, para a predição da atividade de água em alimentos fluidos e com uma abordagem generalizadora para o cálculo da atividade de água em sistemas contendo diferentes açúcares, sais, ácidos, polímeros, e outros compostos orgânicos, como sugerido pelo próprio método de contribuição de grupos.

OBJETIVOS

Em termos concretos pretende-se:

1. Determinar a atividade de água em sistemas modelos para alimentos fluidos, seleccionados com base principalmente na composição de diferentes sucos de frutas.
2. Modelar e predizer a atividade de água, a partir dos modelos para o excesso de energia livre de Gibbs com base nos métodos de contribuição de grupos.
3. Testar a metodologia em um conjunto de produtos naturais (sucos) de composição conhecida.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 IMPORTÂNCIA DA ATIVIDADE DE ÁGUA NOS ALIMENTOS

O controle do conteúdo de umidade é muito importante na preservação dos alimentos. Mudanças químicas indesejáveis e crescimento microbiano são favorecidas com o teor de umidade. Mas muitos estudos determinaram que é a disponibilidade e não a quantidade de água no alimento, que tem importância nestas reações.

A água no alimento pode existir na forma livre ou ligada. Quando livre atua como solvente para sais e açúcares, promove reações químicas ou crescimento microbiano. Quando ligada está associada com outros grupos químicos, como grupos hidrofílicos de polissacarídeos e proteínas, sendo indisponível para reações químicas ou para atuar como solvente (BROCKWAY, 1989).

O termo atividade de água ($a_{wp,l}$), introduzido por SCOTT em 1957 (citado por LERICI et. alii., 1983), indica o nível de disponibilidade da água presente em um alimento que pode ser utilizada por microorganismos ou em diversas reações químicas e enzimáticas, como por exemplo reações de Maillard e de escurecimento enzimático.

Todos os alimentos contêm água, embora não se encontre ligada da mesma forma em cada um. FENNEMA (1981) menciona que, em alguns casos, a água pode-se achar relativamente livre e em outros estar muito ligada à estrutura do alimento, não ficando disponível para os processos de deterioração. Então, o conceito de atividade de água em um alimento permite quantificar o grau de liberdade da água contida no mesmo. Portanto, o controle da atividade da água é muito importante na

preservação e desenvolvimento de produtos alimentícios.

A atividade de água pode ser obtida pela relação entre a pressão parcial da água em uma camada de ar em equilíbrio com uma solução ou alimento (p_w) e a pressão de vapor da água ($p_{\text{vap}, w}$) na mesma temperatura:

$$a_w = p_w / p_{\text{vap}, w} \quad (1.1)$$

Deste modo o valor da atividade de água pode ser determinado a partir da umidade relativa da camada de ar em equilíbrio com o alimento:

$$a_w = \text{HR} / 100 \quad (1.2)$$

Na Figura 1.1 é mostrada a relação entre a_w e as reações de deterioração de alimentos. A redução da atividade de água abaixo de 0,7 evita o crescimento de microrganismos, enquanto atividades de água de 0,3 evitariam outros tipos de reações de deterioração (TOLEDO, 1991).

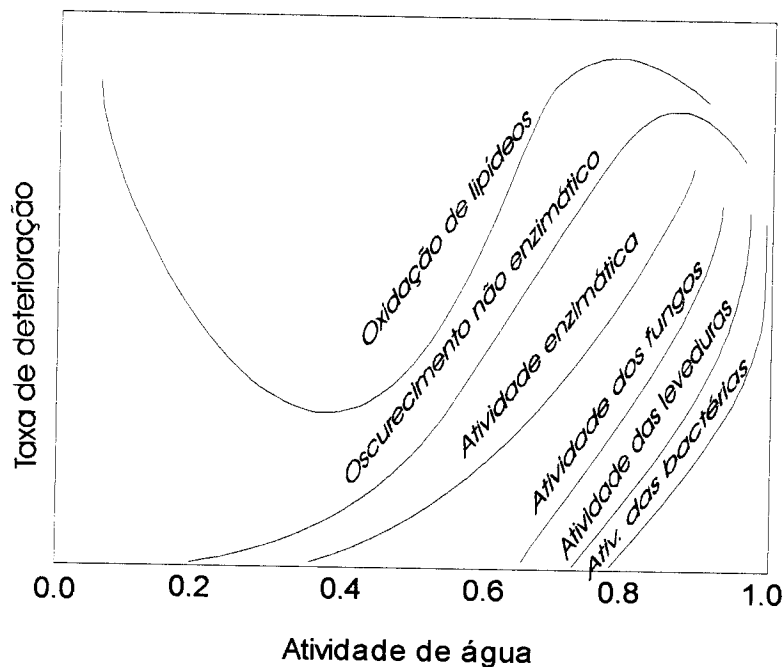


Figura 1.1 Relações entre a_w e reações de deterioração em alimentos (LABUZA (1972), citado por TOLEDO (1991)).

A relação entre atividade de água e conteúdo de umidade de um alimento, para uma temperatura constante, é conhecida como isoterma de sorção, e pode ser construída graficamente ou derivada matematicamente (Figura 1.2).

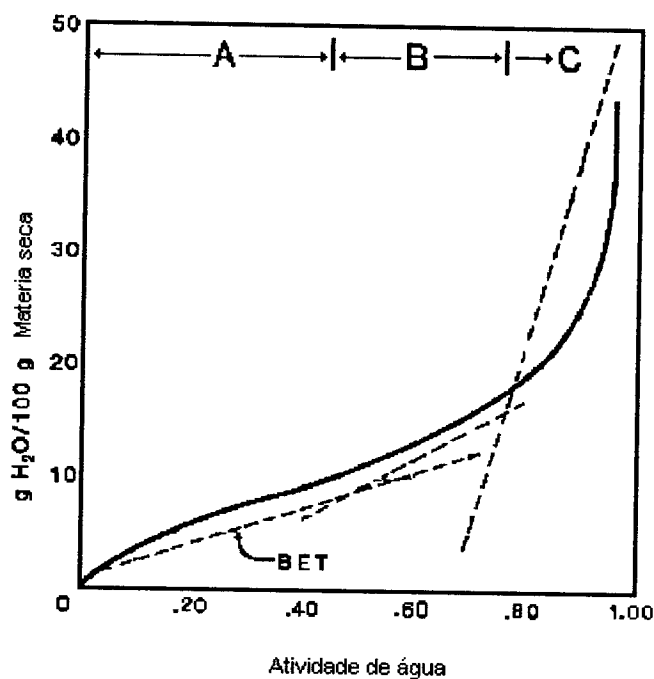


Figura 1.2. Isoterma de sorção de carne seca a 25°C, mostrando os três segmentos da equação de BET (TOLEDO, 1991).

A isoterma pode ser dividida em três zonas, cada zona representando um mecanismo de sorção diferente. Na zona C, a influência dos sólidos insolúveis na a_w é desprezível. A atividade de água é dependente do conteúdo de água e de solutos na solução. Na zona B, a influência dos sólidos insolúveis na a_w é significativa. Aqui poucas mudanças no conteúdo de umidade provocam grandes mudanças na atividade de água. Água é mantida numa matriz sólida por capilaridade ou adsorção em multicamadas. A zona A representa a adsorção da água na superfície das partículas sólidas (TOLEDO, 1991).

TSAMI et alii (1992) determinaram isotermas de sorção para pectina e indicam que a interação pectina - água é de considerável interesse biológico e industrial, sendo que as pectinas são usadas na indústria de alimentos como espessantes, estabilizantes e agentes gelificantes. Diversos outros polímeros naturais (amido) ou artificiais (PEG, CMC) também têm ampla aplicação na área de alimentos.

1.2 EFEITO COMBINADO DE a_w e pH NA CONSERVAÇÃO DOS ALIMENTOS

A conservação de alimentos através da redução da atividade de água é uma prática antiga. Geléias, carnes curadas, mel, peixes salgados e outros eram parte das dietas primitivas. Mas para a maioria destes alimentos, outros fatores de preservação além da atividade de água estavam associados. A combinação de pH e redução de a_w é muito comum. Os exemplos mais conhecidos são os pickles e muitos tipos de queijos, onde o princípio da conservação está na diminuição do pH. Mas deve-se considerar que nenhum deles será estável se não contiver também certa quantidade de sal que provocará a redução de a_w . Assim, efeitos combinados de pH e redução de a_w asseguram o não crescimento de microrganismos em muitos alimentos (TROLLER, 1989).

Combinações de pH e a_w são tipicamente usados para preservar produtos embutidos e queijos. Ao lado do pH, o tipo de ácido é também um fator que influencia o grau de inibição de ação dos microrganismos. Geralmente os ácidos cítrico ou acético têm um maior efeito sobre a inibição que outros ácidos como fosfórico ou clorídrico. As constantes de dissociação e os níveis de pH são parâmetros críticos a estudar, já que os ácidos orgânicos tendem a serem mais efetivos, principalmente na forma não-dissociada. O efeito geral de a_w e pH no crescimento de microrganismos (bactérias) é mostrado na Figura 1.3 (TROLLER, 1987). A este

respeito LENOVICH (1987) afirma também que os efeitos combinados de pH e atividade de água na sobrevivência dos microrganismos são claramente aditivos, isto é, para qualquer a_w a sobrevivência decresce com uma redução do pH. Este efeito torna-se mais ainda acentuado quando a_w é reduzida.

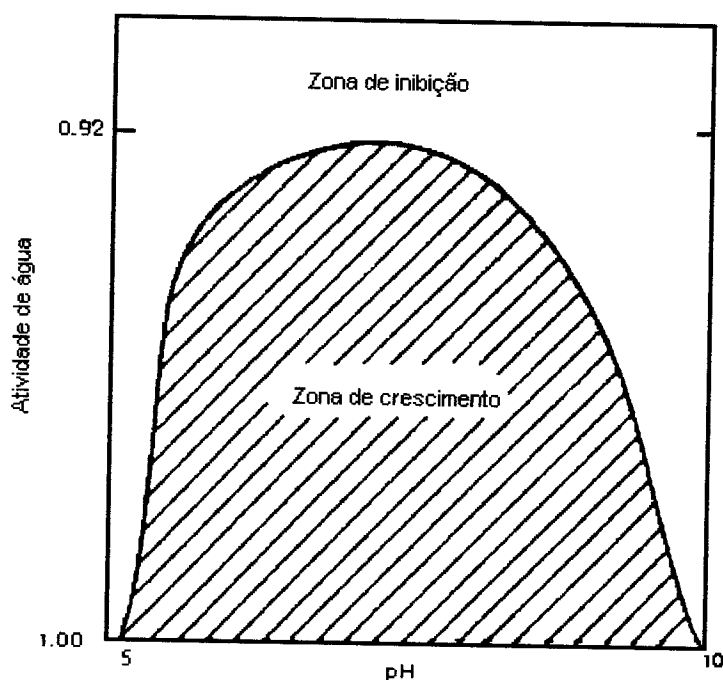


Figura 1.3. Efeitos interativos de pH e a_w no crescimento de bactérias.

De maneira semelhante outros métodos de preservação, como atmosferas controladas, uso de preservantes químicos e reações de oxidação-redução (uso de nitritos, ácido propiônico, ácido sórbico, etc.) atuam combinados com a redução de a_w . Tratamentos térmicos também podem ser reduzidos quando existe uma diminuição na atividade de água dos alimentos. Regulamentos da “Food and Drug Administration” (FDA) dos Estados Unidos, estabelecem níveis específicos de pH e a_w para definir alimentos de baixa acidez, já que não é possível o crescimento de bactéria patogênica em atividades de água menores que 0,85. Alimentos com $\text{pH} > 4,6$ e $a_w > 0,85$ envasados em recipientes hermeticamente fechados devem atingir

temperaturas de esterilização quando aquecidos em retortas ou em processos assépticos. Uma lista de alimentos considerados de baixa acidez, compilada por JOHNSTON & LIN (1987) é apresentada na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Compilação de dados de alimentos de baixa acidez

Alimento	a_w	pH
Feijão lupino	0,92 - 0,96	4,2 - 5,1
Camarão em Curry	0,93 - 0,95	6,6 - 7,0
Requeijão	0,93 - 0,96	5,5 - 5,7
Pasta de feijão	0,92 - 0,94	5,4 - 5,6
Picles de rábano	0,92 - 0,95	4,6 - 5,3
Picles de alface	0,92 - 0,94	5,8 - 5,9
Molho de soja	0,83 - 0,85	4,7 - 5,0
Caviar	0,91 - 0,94	>4,6
Xarope de chocolate	0,83 - 0,85	5,3 - 5,5

1.3 ALIMENTOS COM ALTA ATIVIDADE DE ÁGUA

A atividade de água é indicativo da quantidade de água livre que está presente em um alimento. Um valor elevado de atividade de água significa que o alimento possui água livre dentro da matriz; portanto, a camada de gas em equilíbrio com o alimento apresentará uma maior pressão parcial de vapor de água. Por exemplo, valores de a_w entre 0 e 0,2 indicam que a água está fortemente ligada, enquanto valores de a_w na faixa de 0,7 a 1,0 expressam que a maioria da água encontra-se livre. Quando sais ou açúcares estão dissolvidos na água, o valor da pressão parcial do vapor de água no sistema cai e então a atividade de água fica reduzida (BROCKWAY, 1989). A adição de compostos de baixo peso molecular, como açúcar invertido, é mais efetiva no abaixamento da a_w quando comparada à adição de

material de alto peso molecular, como sacarose ou outros oligossacarídeos. Assim, uma solução com 66% de sacarose terá uma atividade de água de 0,86 enquanto que uma solução de 66% de glicose terá 0,78 de a_w (RICHARDSON, 1986, citado por BROCKWAY, 1989).

Segundo JOHNSTON & LIN (1987) alimentos de umidade intermediária são aqueles com conteúdo de umidade situado entre 15 a 40% e com atividade de água maior que 0,85. Também FERRO FONTÁN et alii (1981) assumem que atividades de água entre 0,65 e 0,90 correspondem a alimentos de umidade intermediária. O ajuste de a_w pela adição de umectantes, nestes tipos de alimentos, é limitado por fatores de: segurança, concentrações efetivas, compatibilidade com a natureza do alimento e mudanças no sabor ou na cor nas concentrações usadas (TROLLER, 1989). As substâncias mais empregadas para reduzir a_w são: glicerol, cloreto de sódio, propileno glicol e vários açúcares como frutose, sacarose e xaropes de milho. O controle da atividade de água pode também ser obtido por combinações dos solutos mencionados.

Para altos conteúdos de umidade, a depressão da pressão parcial de vapor da água pelos sólidos presentes é semelhante à depressão da pressão parcial de vapor pelos solutos numa solução. A presença de sólidos não-solúveis é ignorada e a fase solução determina a atividade de água (TOLEDO, 1991).

Em soluções ideais a atividade de água é igual à fração molar da água x_w .

$$a_w = x_w \quad (1.3)$$

Em soluções não ideais, o coeficiente de atividade, γ_w , corrige a não-idealidade:

$$a_w = \gamma_w x_w \quad (1.4)$$

A lei de Raoult é geralmente citada para mostrar a dependência da atividade de água com a concentração de solutos em alimentos. Qualitativamente explica bem essa dependência, já que solutos com baixo peso molecular provocam maior redução da pressão parcial de vapor da água por unidade de peso de soluto, que aqueles com altos pesos moleculares, como já foi colocado anteriormente. Contudo a_w calculada pela lei de Raoult é diferente do verdadeiro valor de a_w , já que nos alimentos a fase solução não é ideal.

Diversos pesquisadores têm determinado a_w em soluções de interesse na área de alimentos. FERRO FONTAN & CHIRIFE (1981), encontraram a_w em soluções de eletrólitos e não eletrólitos (cloreto de sódio, ácido cítrico, ácido tartárico, glicerol e sacarose). FERRO FONTAN et alii (1981) e LERICI et alii (1983) determinaram a_w em alimentos líquidos, tais como leite, bebidas de café e sucos de frutas.

Existe também um grande interesse em prever a_w em fluidos alimentícios. Vários modelos de predição de a_w em soluções binárias (açúcares, sais ou ácidos) ou ternárias, têm sido aplicados nos últimos anos (FERRO FONTAN et alii, 1980; TENG & SEOW, 1981; CHEN, 1989,1990; ACHARD et alii, 1992; CORREA et alii, 1994).

CHEN et alii (1990) consideraram os sucos cítricos como sistemas multicomponentes de frutose - glicose - sacarose - ácido cítrico - água. Observaram que desvios característicos na estimativa do ponto de congelamento devem-se à presença de outros constituintes solúveis não considerados. O ponto de congelamento está relacionado com a atividade de água.

1.4 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA ATIVIDADE DE ÁGUA

A medida da atividade de água (a_w) de uma solução aquosa pode ser feita por diferentes métodos. Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens, segundo seu

nível de precisão, o tempo requerido para a medição, e o custo da instrumentação, dentre outros. Entre os principais métodos temos:

1.4.1 Método do equilíbrio isopiéstico

Consiste na preparação de uma isoterma padrão, usando um material de referência, equilibrado com soluções de umidade relativa conhecida. A amostra é colocada em um dessecador que contém uma massa conhecida do material de referência. Após ser feito vácuo a amostra é levada a atingir o equilíbrio, geralmente após 24 a 28 horas. A seguir a amostra é pesada para calcular seu conteúdo de umidade e a atividade da água é determinada por referência na curva padrão. A quantidade de água adsorvida pela substância será função da atividade de água da amostra. FETT (1973) indicou esse método para medidas de a_w maiores que 0,8 em alimentos, usando proteínas (caseinato de sódio) como material de referência; para valores de a_w maiores que 0,95 foi necessário um tempo superior a 24 horas para o equilíbrio ser alcançado. VOS & LABUZA (1974) apresentaram um método semelhante usando celulose microcristalina como material de referência, para a qual foi construída uma isoterma padrão com soluções de ácido sulfúrico. A exatidão do método é de 0,002 unidades de a_w . O método é recomendável para valores de a_w altos, entre 0,8 e 0,99 e tem sido usado com êxito em produtos como: leite, carne, doces, e rações para animais. Não é recomendável para soluções protéicas ou soluções que podem apresentar formação de espumas. É necessária a construção de uma nova isoterma cada vez que se usa um novo lote do material de referência.

JOHNSTON & LIN (1987) indicaram que as mudanças de peso devem ser cuidadosamente medidas. A frequência das pesagens deve ser mantida em um mínimo (exemplo: 1 hora, 1,5 horas, 2 horas) para evitar o efeito ambiental. Materiais em contato com alimento devem ser de qualidade sanitária para evitar a contaminação microbiana. Agentes anti-microbianos como sorbato de potássio a 3% têm sido usados

por alguns pesquisadores. Assim também deve-se usar água destilada estéril para a preparação dos sais saturados e recipientes estéreis.

Este método apresenta boa correlação quando comparado com resultados obtidos por higrômetros eletrônicos para $a_w > 0,90$ e precisão superior para valores de $a_w < 0,90$ (JOHNSTON & LIN, 1987).

1.4.2 Método 'PEC'

Usa-se uma célula de equilíbrio (Proximity Equilibration Cell - 'PEC') para equilibrar rapidamente uma amostra numa atmosfera de a_w conhecida, a qual é obtida usando um sal saturado colocado no fundo de um pequeno vasilhame (65 mm/53mm). A amostra colocada sobre um suporte de alumínio alcança o equilíbrio em um tempo 70% menor do que o procedimento tradicional. Esse método não emprega vácuo. Obtém-se uma equação de calibração que relaciona o conteúdo de umidade com o $\log(1 - a_w)$, aplicável na faixa de 0,40 a 0,98 de a_w . Amostras com a_w maiores que 0,98 e a presença de voláteis limitam a utilização deste método (LANG et. alii., 1981).

1.4.3 Método do higrômetro elétrico

Trata-se de medidores indiretos da atividade de água através da determinação de algum outro parâmetro. Estes instrumentos utilizam sensores calibrados de óxido de alumínio ou cloreto de lítio. A recalibração ou padronização do sensor é feita usando sais saturados como referência. As medidas de atividade de água são realizadas expondo-se o sensor ao ar em contato com a amostra, atingindo o equilíbrio em uma temperatura específica em aproximadamente 2 horas. Segundo JOHNSTON & LIN (1987) existem 3 tipos básicos:

- O primeiro está baseado na capacidade de uma lâmina higroscópica de cloreto de lítio de alterar sua resistência elétrica ou conductância com uma mínima alteração da umidade relativa no espaço que contém a amostra. Esta mudança é quantificada em termos da corrente elétrica que atravessa o sensor, o qual está conectado a um potenciômetro com escala calibrada em termos de a_w .
- O segundo sistema está baseado na medida da impedância elétrica de uma substância líquida higroscópica quando adsorve ou desorve umidade. O valor da impedância reflete o conteúdo de umidade da substância higroscópica do eletrodo, podendo ser expressa em termos de a_w .
- O terceiro sistema está baseado na mudança da capacitância de um filme capacitor. O elemento sensor é um pequeno *chip* capacitor composto de um eletrodo superior e outro inferior com um filme feito de um polímero orgânico dielétrico, de aproximadamente um micrômetro de espessura, que absorve moléculas de água e causa uma mudança na capacitância proporcional à umidade relativa.

Estes instrumentos provêem um meio conveniente para medir a atividade de água com exatidão e precisão adequadas. Porém são sensíveis à contaminação com componentes voláteis, tais como álcoois, glicol ou gliceróis. Outros voláteis presentes nos alimentos podem também contaminar o ar sobre o alimento e gerar erros nas medidas de a_w . Um filtro de carbono pode ser usado para evitar esse efeito, mas aumentará o tempo para atingir a condição de equilíbrio.

1.4.4 Método do ponto de orvalho

Outro método para determinar a pressão parcial do vapor de água é determinar a temperatura exata na qual acontece a condensação do vapor, valor este definido como ponto de orvalho. O princípio é que o ar pode ser resfriado sem modificação no seu conteúdo de umidade até que se consiga a saturação; a temperatura na qual isto

ocorre pode ser determinada, observando-se a condensação do vapor de água em uma superfície resfriada, tal como um espelho. O ponto de orvalho está relacionado com a pressão de vapor e com a umidade relativa, podendo-se então determinar a atividade de água. Existem aparelhos comerciais para determinar a_w por este método com precisão de 0,01 unidades de a_w (TROLLER & CHRISTIAN, 1978). O equipamento Aqua-Lab CX-3, da DECAGON Devices (U.S.A.) apresenta alta velocidade de medida (aprox. 5 minutos) e uma precisão de $\pm 0,003 a_w$ numa faixa de valores de a_w entre 0,030 a 1,000, para uma amostra de 5 ml. Um termômetro infravermelho mede a temperatura da amostra de forma independente. O aparelho é calibrado na fábrica, mas deve ser conferido antes do uso de cada conjunto de amostras, empregando como referência sais de a_w conhecida (GIESE, 1997).

ROA & TAPIA (1991) encontraram que o sistema de medida da atividade de água Decagon CX-1 é preciso, exato, rápido e conveniente para todo o espectro de atividade de água dos alimentos. Eles indicaram que o equipamento tem elevada precisão, comparável ou melhor que a maioria dos higrômetros comerciais. Também recomendaram fazer um ajuste linear dos valores de a_w usando sais de referência antes de medir as amostras. O curto tempo requerido para cada medida de a_w , a pequena quantidade de amostra e o fácil manuseio e operação do equipamento, segundo os autores, são as vantagens que fazem dele um equipamento apropriado para medir essa propriedade.

1.4.5 Método da depressão do ponto de congelamento

FERRO FONTAN & CHIRIFE (1981) e CHEN (1987) propuseram um método para calcular a_w a partir da expressão termodinâmica que a relaciona com a depressão do ponto de congelamento da amostra. Esse método tem as vantagens de tornar possível a determinação da atividade de água em sistemas com alto conteúdo de voláteis, e de apresentar elevada sensibilidade em altos valores de a_w ($> 0,95$). É

aplicável somente para sistemas líquidos e tem a desvantagem de obter os valores de a_w na temperatura de congelamento.

1.5 MODELAGEM E PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA

Grande número de modelos matemáticos, empíricos e teóricos, de diferente exatidão, dificuldade e aplicabilidade, tem sido propostos para modelar e prever a a_w de soluções aquosas multi-componentes. A base destes modelos é o significado termodinâmico da a_w . Considerando uma mistura líquida com temperatura T e pressão P , a qual está no equilíbrio com uma mistura de vapor à mesma temperatura e pressão, para cada componente i na mistura, a condição termodinâmica de equilíbrio é dada por:

$$f_i^V = f_i^L \quad (1.5)$$

onde:

f_i = fugacidade do componente i na mistura

V = vapor

L = líquido

Para a fase vapor usa-se o coeficiente de fugacidade que relaciona f_i com a fração molar do componente e a pressão total da mistura, indicando seu desvio do comportamento de uma mistura de gases ideais:

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (1.6)$$

Para baixas pressões e misturas que não se associam na fase vapor pode-se considerar o coeficiente de fugacidade igual a 1. A fugacidade de um componente i na fase líquida está relacionada com a composição da fase, através do coeficiente de atividade γ_i . Podem-se usar diferentes escalas para expressar a composição: para os solutos em soluções aquosas usa-se, às vezes, a molalidade (moles de soluto por 1000 g de água)

ou molaridade (moles de soluto por litro de solução); no caso de polímeros usa-se a fração mássica. Mas a unidade de concentração empregada normalmente é a fração molar, principalmente para soluções contendo não eletrólitos de baixo peso molecular (REID et. alii., 1977). Neste caso, vale:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^o} \quad (1.7)$$

Onde a_i é a atividade do componente i , e f_i^o é a fugacidade do líquido puro na temperatura e pressão do sistema. Então, igualando as fugacidades temos:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^o \quad (1.8)$$

sendo que a fugacidade do líquido puro i na temperatura e pressão do sistema é dada por:

$$f_i^L(T, P, x_i = 1) = f_i^o = P_{\text{vap},i} \phi_i^S \exp \int_{P_{\text{vap}}}^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (1.9)$$

Então, pode-se escrever:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_{\text{vap},i} F_i \quad (1.10)$$

onde :

$$F_i = \frac{\phi_i^S}{\phi_i} \exp \int_{P_{\text{vap},i}}^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (1.11)$$

F_i é um fator de correção que geralmente é considerado igual à unidade a baixas pressões, reduzindo-se a equação a:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_{\text{vap},i} \quad (1.12)$$

ou

$$\gamma_i x_i = a_i = \frac{y_i P}{P_{\text{vap},i}} = \frac{p_i}{P_{\text{vap},i}} \quad (1.13)$$

Desta maneira, a atividade de água em soluções aquosas nas condições usuais de trabalho (pressão atmosférica e temperaturas próximas à ambiente) pode ser obtida como a relação entre a pressão parcial e a pressão de vapor da água:

$$a_w = \gamma_w x_w = f_w / f_{\text{vap},w} = p_w / p_{\text{vap},w} \quad (1.14)$$

1.5.1 Modelos com base em equações para o excesso da energia livre de Gibbs " g^E "

O excesso da energia livre de Gibbs molar é uma função do coeficiente de atividade e da composição da mistura; assim, para uma mistura multicomponente:

$$g^E = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (1.15)$$

onde $g^E = \frac{G^E}{n_T}$ é o excesso de energia de Gibbs total e n_T o número total de moles.

Existem numerosos modelos propostos que relacionam g^E com a composição, permitindo obter uma relação entre o coeficiente de atividade e a concentração. Todos eles contêm parâmetros ajustáveis, os quais dependem da temperatura. O mais simples é o modelo de Margules dois-sufixos que, para uma mistura binária, é:

$$g^E = Ax_1x_2, \quad RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (1.16, 1.17)$$

e só tem um parâmetro de ajuste.

NORRISH (1966), usou este modelo para estimar os coeficientes de atividade e as umidades relativas de equilíbrio em soluções açucaradas. Para todas as soluções binárias testadas (soluções de sacarose, frutose, glicose, sorbitol e glicerol) o modelo teve um bom ajuste aos dados experimentais e propôs sua extensão para soluções multicomponentes:

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3 + \dots \quad (1.18)$$

onde os parâmetros A_{ij} são os mesmos das soluções binárias estudadas. Assim também na correlação de dados experimentais de a_w em soluções de polietileno glicol (de diferentes pesos moleculares), CHIRIFE & FERRO FONTAN (1980) acharam que o modelo proposto por Norrish para soluções binárias se ajustou bem aos dados numa faixa de a_w entre 0,80 e 0,95. Encontraram também uma relação entre o parâmetro da equação e o peso molecular dos polietileno glicóis.

FERRO FONTAN et alii (1981), propuseram uma equação para prever a atividade de água em sucos de fruta concentrados, considerando estes como misturas só de açúcares, baseados na equação de Norrish :

$$(a_w)_M = x_1 \exp [-K_M x_2^2] \quad (1.19)$$

onde $(a_w)_M$ é a atividade de água da solução complexa; x_1 e x_2 são as frações molares da água e solutos, respectivamente e K_M é uma constante definida por: $K_M = \sum_s K_s C_s (\bar{M} / M_s)$. Nesta última equação K_s é a constante para uma mistura binária simples, C_s a relação entre o peso do soluto e o peso total, $\bar{M}$ o peso molecular médio e M_s o peso molecular do soluto.

Baseado na equação de Gibbs-Duhem e admitindo que não há interações soluto-soluto, ROSS (1975) sugeriu a seguinte relação para calcular a atividade de água em um sistema multicomponente:

$$\ln a_w = \ln (a_w)_1 + \ln (a_w)_2 + \ln (a_w)_3 + \dots \quad (1.20)$$

Ela foi usada por VIGO et alii (1981), junto com o modelo proposto por Norrish, para estimar a atividade de água em diversos alimentos de umidade intermediária, os quais tinham como principais componentes solutos não eletrolíticos. Para o caso dos componentes eletrolíticos a atividade de água foi obtida através do

coeficiente osmótico junto com a equação de Ross. As diferenças achadas entre os valores estimados e os experimentais foram atribuídas ao fato de que os alimentos contém, além de sais e açúcares, outras substâncias solúveis que podem reduzir o valor de a_w e que não foram consideradas. Usando a equação de Ross, CHEN (1990) fez predições com exatidão de $\pm 0,01 a_w$ para 118 de 120 soluções de solutos múltiplos testadas contendo compostos simples e polímeros alimentícios.

Outros modelos de g^E têm sido usados na estimativa do coeficiente de atividade. Entre eles alguns são matematicamente bem mais complicados que os modelos do tipo Margules. O UNIQUAC (Universal QUAsiChemical), por exemplo, fornece uma boa representação dos dados de equilíbrio para misturas binárias e multicomponentes. Para uma mistura multicomponente, a equação UNIQUAC para o coeficiente de atividade é dada pela soma de uma parte combinatorial e outra residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (1.21)$$

sendo a parte combinatorial:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.22)$$

e a parte residual:

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \Theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \Theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (1.23)$$

$$\text{onde:} \quad l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z=10 \quad (1.24)$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad \tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (1.25, 1.26, 1.27)$$

Nestas equações x_i é a fração molar do componente i e as somatórias são sobre todos os componentes, incluindo o componente i . Θ_i é a fração de área e Φ_i é a fração de volume. Os parâmetros r e q são medidas do volume molecular de van der Waals e da área superficial molecular, respectivamente (REID et alii., 1977).

No UNIQUAC dois parâmetros binários devem ser avaliados: τ_{ij} e τ_{ji} , usando os dados experimentais. CATTÉ et alii (1994) usaram um modelo UNIQUAC modificado para descrever as propriedades termodinâmicas de misturas binárias água-carboidratos. Obtiveram os parâmetros de interação para glicose, frutose e sacarose, os quais foram aplicados para o cálculo de a_w em misturas ternárias água-sacarose-glicose, com porcentagens de erro muito baixas.

1.5.2 Modelos de contribuição de grupos

A idéia básica de qualquer método de contribuição de grupos é que, se existem milhares de compostos de interesse, o número de grupos funcionais que constituem estes compostos é muito menor. Então, se assumirmos que uma propriedade física de um fluido é a soma das contribuições feitas pelos grupos funcionais da molécula, é possível obter uma técnica para correlacionar as propriedades de um grande número de fluidos em termos de um número pequeno de parâmetros, os quais caracterizam as contribuições de grupos individuais. O uso da idéia de contribuição de grupos em misturas é atrativo, já que o número de misturas é muito maior que o número de fluidos puros. Milhões de misturas líquidas de interesse podem ser constituídas usando 30, 50 ou até 100 grupos funcionais (REID et alii, 1977).

Nos métodos de contribuição de grupos o coeficiente de atividade γ_i é, em geral, calculado com base em duas contribuições, a residual e a combinatorial:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (1.21)$$

onde a parte residual ($\ln \gamma_i^r$), devido às interações energéticas, pode ser obtida usando o conceito de “solução de grupos”:

$$\ln \gamma_i^r = \sum v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (1.28)$$

Para descrever a dependência com a concentração do coeficiente de atividade residual do grupo k (Γ_k), equações similares ao modelo de Wilson e a parte residual do modelo UNIQUAC são usadas. Além desse termo, os efeitos combinatoriais ($\ln \gamma_i^c$), devidos às diferenças de tamanho e forma das moléculas, também devem ser levados em conta.

Diferentes métodos de contribuição de grupos têm sido sugeridos: ASOG (DERR, 1969; KOJIMA, 1979), UNIFAC (FREDENSLUND, 1975, 1977), DISQUAC (KEHIAIAN, 1983), SUPERFAC (FREDENSLUND, 1985), effective UNIFAC (NAGATA, 1981), SIGMA (ASHRAF, 1980), AGSM (NGUYEN, 1974), QCGST (ABUSLEME, 1985) UNIFAC/Association (STATHIS, 1985) (citados por GMEHLING, 1986). O número de parâmetros disponíveis na literatura é limitado para quase a totalidade dos métodos mencionados, por isso sua aplicação na atualidade só é possível para poucos problemas. Somente o UNIFAC e o ASOG têm uma grande quantidade de parâmetros disponíveis. Esses métodos têm servido como ferramentas importantes na indústria química para o estudo, modelagem e predição do equilíbrio de fases em uma grande variedade de processos (Tabela 1.2).

1.5.2.1 Definição dos grupos

Grupos são unidades estruturais como CH_3 , OH e outras que, adicionadas, formam as moléculas. Os métodos de contribuição de grupos consideram um líquido como uma solução de grupos e não como uma solução de moléculas. A vantagem deste procedimento é que o tipo de grupo presente no líquido não muda quando o sistema da mistura muda. Assim o comportamento de muitas misturas (vide Tabela 2)

pode ser descrito usando só um único conjunto de grupos estruturais e parâmetros de interação (SKJOLD-JORGENSEN et alii, 1979; GMEHLING, 1986).

Tabela 1.2. Possíveis aplicações dos métodos de contribuição de grupos

Predição de equilíbrio líquido-vapor
Predição de equilíbrio líquido-líquido
Predição de equilíbrio sólido-líquido
Predição de solubilidade em gases
Predição de calores de mistura
Predição de capacidades caloríficas de excesso
Seleção de solventes para destilação extrativa
Seleção de solventes para processos extrativos
Predição de pontos <i>flash</i> para misturas líquidas inflamáveis
Predição de dados de retenção Cromatografia Gas-Líquido
Determinação da influência de solventes nas taxas de reação química
Determinação de atividades em soluções de polímeros
Estimativa de pressões de vapor do componente puro
Representação de frações de petróleo

Fonte: GMEHLING (1986).

Moléculas orgânicas são consideradas como séries contendo o mesmo tipo de “segmentos” ou “grupos”. Admite-se neste caso que a energia de interação entre um par de grupos seja menos dependente da natureza das moléculas do que da natureza dos próprios grupos (KEHIAIAN, 1983). A **Figura 1.4** ilustra a divisão de grupos para uma mistura orgânica.

A aplicação de um método de contribuição de grupos exige, em primeiro lugar, uma clara definição dos grupos a ser considerados na molécula. Essa definição poderia ser vista como algo arbitrário, mas a experiência tem mostrado que a qualidade das predições depende de como os grupos foram identificados (KEHIAIAN, 1983). FREDENSLUND et alii (1975) sugerem que o número de grupos deve ser pequeno, mas não muito, pois neste último caso poderiam ser desprezados efeitos significativos da estrutura molecular nas propriedades físicas.

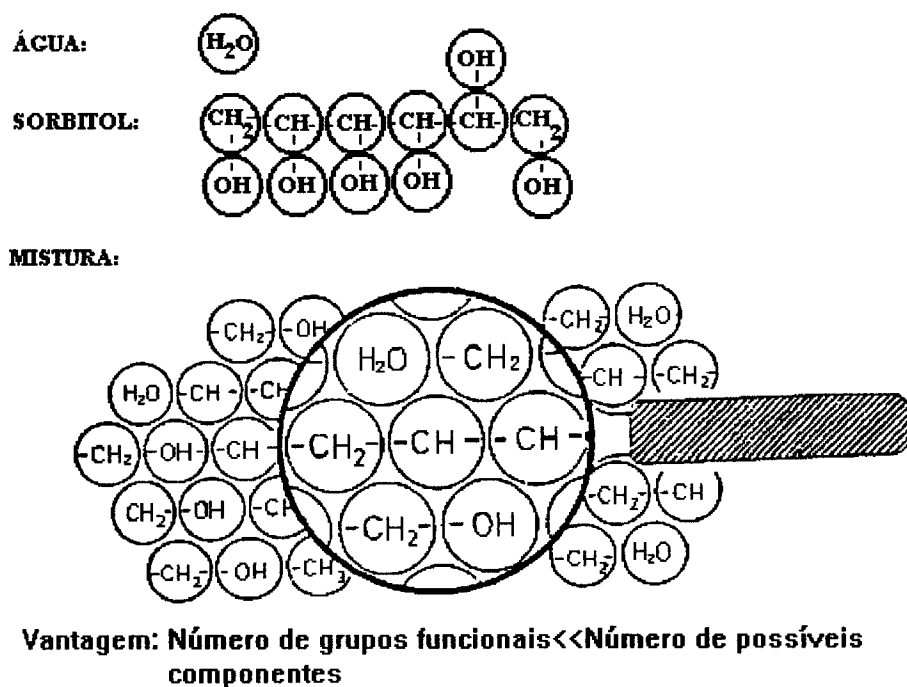


Figura 1.4. Mistura de grupos funcionais em fase líquida. Modelo base para métodos de contribuição de grupos.

1.5.2.2 O modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC (UNIquac Functional-group Activity Coefficient) foi criado como uma extensão da equação UNIQUAC, no qual as variáveis independentes importantes são as concentrações dos grupos funcionais e não as próprias das moléculas. FREDENSLUND et alii (1975) apresentaram o UNIFAC como um método de contribuição de grupos para predição de coeficientes de atividade em misturas líquidas não-eletrolíticas. A parte combinatorial do UNIQUAC foi usada diretamente no UNIFAC; nesta, só as propriedades dos componentes puros são consideradas. A parte residual foi substituída pelo conceito de solução de grupos, tendo sido introduzida a fração molar do grupo m na mistura (X_m). Três tipos de parâmetros de grupo são necessários: parâmetros de volume de grupo (R_k), parâmetros de área superficial (Q_k) e parâmetros de interação entre grupos. Os parâmetros de interação de grupos a_{mn} (dois parâmetros para cada par de grupos) foram avaliados dos dados experimentais de equilíbrio, sendo que a_{mn} tem unidades

de temperatura absoluta (K) e $a_{mn} \neq a_{nm}$. Os parâmetros apresentados por FREDENSLUND et alii (1975) foram revisados por SKJOLD-JORGENSEN et alii (1979); os primeiros usaram o método de Nelder-Mead para minimizar a função objetivo, enquanto os últimos usaram um método modificado de Levenberg-Marquardt, indicando que este foi muito mais rápido que o anterior. GMEHLING et alii (1982) apresentaram uma nova revisão do método, adicionando sete novos grupos não previstos pelo trabalho original.

O modelo UNIFAC de contribuição de grupos é muito aplicado na predição de coeficientes de atividade na fase líquida em **misturas não eletrolíticas e não poliméricas**, a pressões moderadas e a temperaturas entre 275 e 425 K.

No UNIFAC o **termo combinatorial** refere-se às diferenças de tamanho e forma dos grupos presentes na mistura, sendo essa parte a mesma que para o UNIQUAC (FREDENSLUND et alii., 1975):

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.29)$$

onde:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad ; \quad \Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (1.30, 1.31)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad ; \quad z = 10 \quad (1.32)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (1.33)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (1.34)$$

Neste caso os parâmetros r e q são calculados como a soma do volume e da área de superfície do grupo, respectivamente, sendo $v_k^{(i)}$ o número de grupos de tipo

k presentes na molécula i. R_k e Q_k são obtidos do volume e da área de superfície de grupo de van der Waals, V_{wk} e A_{wk} , apresentados por BONDÍ (1968):

$$R_k = V_{wk} / 15,17 \quad (1.35)$$

$$Q_k = A_{wk} / 2,5 \times 10^9 \quad (1.36)$$

O termo residual considera as interações de energia entre os grupos:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1.37)$$

sendo Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$ dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Psi_m \tau_{mk} \right) - \sum_m \left(\Psi_m \tau_{mk} / \sum_n \Psi_n \tau_{nm} \right) \right] \quad (1.38)$$

onde:

$$\Psi_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad ; \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_p v_p^{(j)} x_j} \quad (1.39, 1.40)$$

$$\tau_{mn} = \exp(-a_{mn} / T) \quad (1.41)$$

O cálculo de X_m leva em conta, por meio de $v_m^{(j)}$, todas as moléculas j nas quais aparece o grupo m. Já $\Gamma_k^{(i)}$ é calculado pelas equações anteriores, mas as somatórias dos subíndices k, m e p referem-se só aos grupos presentes na solução pura de i. Os parâmetros a_{mn} (2 por mistura binária de grupos) é que devem ser estimados a partir dos dados experimentais, sendo suas unidades em Kelvin e $a_{mn} \neq a_{nm}$.

O modelo UNIFAC apresenta certas falhas quando a dependência em relação à temperatura do coeficiente de atividade deve ser descrita. Duas modificações da parte combinatorial do coeficiente de atividade e da dependência da temperatura para os parâmetros têm sido sugeridas (Tabela 3). GMEHLING et alii (1993) indicaram que as principais vantagens da modificação de Dortmund são: uma melhor descrição da

dependência da temperatura e a possibilidade de ser aplicado para sistemas envolvendo moléculas de tamanhos muito diferentes. A modificação de Lyngby foi usada por LARSEN et alii (1987) com relativo sucesso desde que as predições do equilíbrio líquido-vapor tiveram a mesma qualidade que quando usado o UNIFAC original.

Tabela 1.3. Modificações do modelo UNIFAC.

Modelo UNIFAC (Dortmund) (Weidlich, 1985):

a) Parte combinatorial:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i' + \ln \phi_i' - 5q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right)$$

$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum r_j^{3/4} x_j}$$

b) Dependência dos parâmetros de interação com a temperatura:

$$u_{nm} = a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2$$

Modelo UNIFAC (Lyngby) (Larsen, 1986):

a) Parte combinatorial :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i}$$

$$\omega_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum x_j r_j^{2/3}}$$

b) Dependência dos parâmetros de interação com a temperatura:

$$a_{nm} = a_{nm,1} + a_{nm,2} (T - T_o) + a_{nm,3} (T \ln T_o / T + T - T_o)$$

Fonte: GMEHLING, 1986.

Outras equações para aprimorar a dependência dos parâmetros de interação com a temperatura são encontradas na literatura, como a proposta por KONTOGEORGIS et alii (1993):

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}(T - T_o) \quad (1.42)$$

onde T_o é a temperatura de referência igual a 298,15 K. Ou a proposta por HARTOUNIAN et alii (1993):

$$a_{mn} = A_{mn} + \frac{B_{mn}}{T} \quad (1.43)$$

Segundo GMEHLING et alii (1993) uma dependência quadrática da temperatura para os parâmetros deve ser adotada quando existe uma forte dependência do coeficiente de atividade com a temperatura, caso contrário poderá ser usada uma dependência linear dos parâmetros com a temperatura.

1.5.2.3 O modelo ASOG

O outro método de contribuição de grupos bastante empregado na predição do equilíbrio de fases é o ASOG (Analytical Solutions Of Groups). Neste o coeficiente de atividade de um componente i numa mistura líquida pode ser calculado pelas seguintes equações para as contribuições combinatorial e residual (KOJIMA & TOCHIGI, 1979):

Combinatorial:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} + 1 - \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} \quad j=1,2,..., N^o \text{ componentes} \quad (1.44)$$

Residual:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad k=1,2,..., N^o \text{ grupos} \quad (1.45)$$

onde:

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_n X_n a_{kn} + 1 - \sum_n \frac{X_n a_{nk}}{\sum_m X_m a_{nm}} \quad k, m, n = 1,2,..., N^o \text{ grupos} \quad (1.46)$$

$$\text{sendo: } X_n = \frac{\sum_j x_j v_{jn}}{\sum_j x_j \sum_k v_{kj}} \quad (1.47)$$

$j = 1, 2, \dots, N^{\circ} \text{ componentes}$
 $k, n = 1, 2, \dots, N^{\circ} \text{ grupos}$

$$\ln a_{kn} = m_{kn} + n_{kn} / T \quad (1.48)$$

onde v_i^{FH} é o número de átomos não-hidrogênio na molécula i , v_{ki} é o número de átomos não-hidrogênio no grupo k da molécula i , x_j é a fração molar do componente j , Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$ são os coeficientes de atividade de grupo, do grupo k no sistema e no estado puro do componente i , respectivamente; a_{kn} é o parâmetro de interação de grupo característico dos grupos k e n ($a_{kn} \neq a_{nk}$), m_{kn} e n_{kn} são o par de parâmetros do grupo, característicos dos grupos k e n (independentes da temperatura), e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

A extensão dos modelos UNIFAC e ASOG para misturas contendo eletrólitos e/ou polímeros é possível e envolve a adição de novos termos às contribuições combinatorial e residual originais. Estes novos termos serão discutidos nos capítulos futuros.

1.5.3 Antecedentes na área de alimentos

Algumas tentativas têm sido feitas na aplicação do UNIFAC para determinar o equilíbrio termodinâmico, a atividade de água e outras propriedades em soluções alimentícias. Assim, ACHARD et alii (1992) fizeram a predição da atividade de água para soluções não eletrolíticas contendo monossacarídeos ou dissacarídeos, usando uma versão modificada do método de contribuição de grupos UNIFAC. As interações entre grupos foram encontradas usando parâmetros de interação energética obtidos por LARSEN et alii (1987). Obtiveram estimativas da atividade da água na faixa de 0,85 a 1. A exatidão do modelo foi de 0,006 a_w . CORREA et alii (1994) indicam que

o método UNIFAC tem sido usado para predição do equilíbrio sólido-líquido em sistemas água-açúcar, onde três novos grupos, representando estruturas cíclicas de glicose, frutose e xilose foram propostos, o que significa uma alteração ou redefinição do conceito original de contribuição de grupos.

Também ACHARD et alii (1994), desenvolveram equações para o cálculo das concentrações dos íons H^+ presentes em misturas aquosas complexas com espécies dissociadas parcial ou totalmente para o cálculo do pH. Segundo os autores o uso de UNIFAC e as equações de equilíbrio químico representam uma técnica atrativa de estimativa de propriedades físico-químicas, para os sistemas contendo ácidos orgânicos, amino-ácidos, ácidos nucleicos e outros metabólitos.

O modelo ASOG também tem sido usado na estimativa de algumas propriedades em fluidos alimentícios. Na predição de coeficientes de atividade de compostos aromáticos e voláteis em sistemas modelos de alimentos, SORRENTINO et alii (1986) o usaram em sistemas com água, água-açúcar e água-polietileno glicol. Determinaram novos parâmetros de interação, os quais foram usados para prever os coeficientes de atividade em misturas com açúcares simples. RALEV & DOBRUDJALIEV (1991) usaram o ASOG na predição do equilíbrio vapor-líquido de ácidos graxos saturados. Os resultados obtidos concordaram com outros modelos conhecidos como Margules, Van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC.

CORREA et alii (1994) determinaram atividades da água em soluções de uréia com açúcar (glicose e frutose) e polióis (glicerol, sorbitol e manitol) a 25°C, usando um higrômetro elétrico. A correlação e predição da a_w usando o método ASOG foi feita para um conjunto de novos grupos específicos. Trata-se dos grupos anéis de glicose, de frutose, grupo poliálcool e uréia. Os parâmetros de interação para tais grupos foram calculados dos dados experimentais, obtendo-se desvios médios de 0,4% entre os dados experimentais e os valores de a_w estimados.

Já que os alimentos são formados por compostos químicos com grupos característicos (OH, CH, COOH, etc.), existe então a possibilidade de aplicar os métodos de contribuição de grupos UNIFAC ou ASOG na estimativa da atividade de água em alimentos fluidos. Para o caso de misturas complexas é possível considerar o coeficiente de atividade como uma propriedade aditiva. Pode-se empregar a adição das contribuições: residual, combinatorial, termos devido a polímeros e devido a eletrólitos. Conhecendo-se experimentalmente os valores de a_w é possível determinar os parâmetros de interação para grupos ainda não disponíveis na literatura. Pode-se também iniciar um banco de dados para o caso de substâncias alimentícias e usá-lo para prever os valores de a_w em diferentes fluidos alimentícios, como sucos de frutas, caldas de enlatados, salmoura ou soluções empregadas no processamento de alimentos com umidade intermediária. Nestes últimos, a possibilidade de estimar a_w de soluções complexas a partir do conhecimento de sua composição permitirá fazer ajustes nas mesmas para se alcançar o nível de a_w desejado. Este procedimento poderá ser aplicado na formulação e preparo mais rápido e eficiente dos alimentos com umidade intermediária.

1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. Industries Agricoles e Alimentaires., v. 109, p. 93-101, 1992.
- ACHARD, C.; DUSAP, C.G.; GROS, J.B. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. AIChE Journal, v. 40, p.1210-1222. 1994.
- BONDI, A. Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. John Wiley Ed. , New York, USA. 1968.
- BROCKWAY, B. Applications to confectionary products. In: Water and food quality. Edit. Hardman, T.M. Elsevier Appl. Sc. U.K. 370 p. 1989.
- CATTE, M.; DUSSAP, C.G.; ACHARD, C.; GROS, J.B. Excess properties and solid-liquid equilibria for aqueous solutions of sugars using a UNIQUAC model. Fluid Phase Equilibria, v. 96, p. 33-50, 1994.

- CHEN, C.S. Relationship between water activity and freezing point depression of food systems. J. of Food Science, v. 52, p. 433-435. 1987.
- CHEN, C.S. Water activity-concentration models for solutions of sugars, salts and acids. J. of Food Science, v. 54, p. 1318-1321. 1989.
- CHEN, C.S. Predicting water activity in solutions of mixed solvents. J. of Food Science, v. 55, p. 494-497, 1990.
- CHEN, C.S.; NGUYEN, T.K.; BRADDOCK, R.J. Relationship between freezing point depression and solute composition of fruit juice systems. J. of Food Science, v. 55, p. 566-569, 1990.
- CHIRIFE, J. & FERRO FONTAN, C. A study of the water activity lowering behaviour of polyethylene glycols in the intermediate moisture range. J. of Food Science, v. 45, p. 1717-1719. 1980
- CHRISTENSEN, C.; SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Towards the extension of UNIFAC to mixtures with electrolytes. Fluid Phase Equilibria, v. 13, p. 293-309, 1983.
- CORREA, A.; COMESAÑA, J.F.; SERENO, A.M. Measurement of water activity in water-urea-"sugar" and water-urea-"polyol" systems, and its prediction by the ASOG group contribution method. Fluid Phase Equilibria, v. 98, p. 189-199, 1994.
- DECAGON. CX. Um banho de precisão e economia na atividade de água. Catálogo de BRASEQ. Dezembro. 1990.
- FENNEMA, O. Water activity at subfreezing temperatures. In: Water Activity: Influences on Food Quality. Ed. Academic Press. USA. 1981.
- FERRO FONTAN, C.; BENMERGUI, E.A.; CHIRIFE, J. The prediction of water activity of aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods. III. a_w Prediction in multicomponent strong electrolyte aqueous solutions. J. of Food Technology, v. 15, p. 47-58. 1980.
- FERRO FONTAN, C. & CHIRIFE, J. The evaluation of water activity in aqueous solutions from freezing point depression. J. of Food Technology, v. 16, p. 21-30. 1981.
- FERRO FONTAN, C.; CHIRIFE, J.; BOQUET, R. Water activity in multicomponent non-electrolyte solutions. J. of Food Technol, v. 18, p. 553-559, 1981.

- FETT, H.M. Water activity determination in food in the range 0,8 to 0,99. J. of Food Science, v. 38, p. 1097-1098. 1973.
- FREDENSLUND A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution estimation of activity coefficients in Nonideal liquid mixtures. AIChE Journal, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- GIESE, J. Water activity: The new critical measurement. Food Technology. v. 51, p.93.1997
- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 2. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. v. 21. p. 118-127. 1982.
- GMEHLING, J. Group contribution methods for the estimation of activity coefficients. Fluid Phase Equilibria. v. 30. p. 119-134.1986
- GMEHLING , J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. Ind. Eng. Chem. Res. v. 32, p. 178-193. 1993
- HARTOUNIAN, H.; FLOETER E.; KALER E.W.; SANDLER, S.I., Effect of temperature on the phase equilibrium of aqueous two-phase polymer systems. AIChE Journal, v.39, p. 1976-1984. 1993.
- JOHNSTON, M.; LIN, R. FDA views on the importance of water activity in good manufacturing practice. In: Water Activity: Theory and applications to Food. IFT Basic Symposium Series. Edit. ROCKLAND, L.B., BEUCHAT, L.R., Marcel Dekker Inc., N.Y. USA. 1987.
- KEHIAIAN H.V. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. Fluid phase equilibria, v. 13, p.243-252. 1983.
- KOJIMA, K. & TOCHIGI, K. Prediction of vapor-liquid equilibria by the asog method. Kodansha Ltd., Japão. 1979.
- KONTOGEORGIS, G.M.; FREDENSLUND, A.; TASSIOS, D.P. Simple activity coefficient model for the prediction of solvent activities in polymer solutions. Ind. Eng. Chem. Res., v. 32, p. 362-372, 1993.
- 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., v. 26, p. 2274-2286, 1987.

- LANG, K.W.; Mc CUNE, T.D.; STEINBERG, M.P. A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. J. of Food Science. v. 46, p. 936-938. 1981.
- LENOVICH, L.M. Survival and death of microorganisms as influenced by water activity. Em : Water activity: Theory and applications to food. IFT Basic Symposium Series. Edit. ROCKLAND, L.B., BEUCHAT, L.R. Marcel Dekker Inc. 404 p. 1987
- LERICI, C.R.; PIVA, M.; DALLA ROSA M. Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods. J of Food Science., v. 48, p. 1667-1669. 1983.
- NORRISH, R.S. An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. J. of Food. Technol., v. 1, p. 25-39, 1966.
- RALEV, N.; DOBRUDJALIEV, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium of saturated high fatty acid using ASOG group-contribution method. Fluid Phase Equilibria, v. 65, p. 159-165. 1991.
- REID C.R.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD T.K. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, N.Y. 1977.
- ROA, V. & TAPIA, M.S. Evaluation of water activity measurements with a dew point electronic humidity meter. Lebensmitt Wiss. Technol. v. 24. p.208-213. 1991
- ROSS, K. Estimation of water activity in intermediate moisture foods. Food Technology.v. p.26-34, 1975
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-equilibria by UNIFAC group contribution. revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. v. 18, p. 714-722. 1979
- SORRENTINO, F.; VOILLEY, A.; RICHON, D. Activity coefficients of aroma compounds in model food systems. AIChE Journal, v. 32, p. 1988-1993, 1986.
- TENG, T. & SEOW, C. A comparative study of methods for prediction of water activity of multicomponent aqueous solutions. J. of Food. Technol., v. 16, p. 409-419, 1981.
- TOLEDO, R.T. Fundamentals of food process engineering. Van Nostrand Reinhold Pub. N.Y. 602 p. 1991

TROLLER, J. & CHRISTIAN, H. Water activity and food. Ed. Academic Press. USA. 1978.

TROLLER, J. Adaptation and growth of microorganisms in environments with reduced water activity. In: Water activity: Theory and applications to food. IFT Basic Symposium Series. Edit. ROCKLAND, L.B., BEUCHAT, L.R. Marcel Dekker Inc. 404 p. 1987

TROLLER, J. Water activity and food quality. In: Water and Food Quality. Edit. HARDMAN, T.M. Elsevier Appl. Sc. U.K. 370 p. 1989.

TSAMI, E.; VAGENAS, G.K.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture sorption isotherms of pectins. Journal of Food Processing and Preservation, v. 16, p. 151-161, 1992.

VIGO, M.S.; CHIRIFE, J.; SCORZA, O.C.; CATTANEO, P.; BERTONI, M.H.; SARRAILH, P. Estudios sobre alimentos tradicionales de humedad intermedia elaborados en la Argentina. determinación de la actividad acuosa, pH, humedad y sólidos solubles. Rev. Agroquímica e Tecnología de Alimentos, v. 21, p. 91-99, 1981.

VOS, P.T. & LABUZA, T. Technique for the measurement of the water activity in the high aw range. J. Agric. Food Chem., v. 22, p. 326-327. 1974.

CAPÍTULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES

Reagentes de grau analítico da firma Merck (E. Merck, Germany), com pureza de 99,5% ou maior, foram usados para preparar as soluções de trabalho (binárias, ternárias, sucos modelo) e as soluções saturadas empregadas na calibração do equipamento para determinação da atividade de água.

2.1.1 Reagentes para preparo das soluções de trabalho

Açúcares:

- D (+) Glicose anidra, P.M.: 180,16 g/mol ($C_6H_{12}O_6$).
- D (-) Frutose, P.M.: 180,16 g/mol ($C_6H_{12}O_6$).
- Sacarose, P.M.: 342,3 g/mol ($C_{12}H_{22}O_{11}$).
- Maltose monoidratada, P.M.: 360,32 g/mol ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$).
- L (+) Arabinose, P.M.: 150,13 g/mol ($C_5H_{10}O_5$).

Ácidos orgânicos:

- Ácido cítrico monoidratado, P.M.: 210,14 g/mol ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).
- Ácido tartárico, P.M.: 150,09 g/mol ($C_4H_6O_6$).
- Ácido málico, P.M.: 134,09 g/mol ($C_4H_6O_5$).

Sais:

- Tartarato de sódio diidratado, P.M.: 230,08 g/mol ($C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$).

- Tartarato de potássio hemiidratado, P.M.: 235,28 g/mol ($C_4H_4K_2O_6 \cdot 0,5H_2O$).

2.1.2 Reagentes para soluções saturadas

Para o preparo das soluções saturadas de sais empregadas para verificar e calibrar o equipamento para determinação de a_w , foram usados os seguintes reagentes, grau analítico (pureza maior de 99,5%) da Merck (E. Merck, Germany):

- Sulfato de potássio
- Cloreto de potássio
- Cloreto de sódio
- Carbonato de potássio

2.2 EQUIPAMENTO

As medidas de atividade de água foram realizadas usando o equipamento AquaLab CX-2 (Decagon Devices Inc., U.S.A.), acoplado com banho termostático para manter constante a temperatura durante as medições.

O AquaLab CX-2 é um instrumento que utiliza a técnica do ponto de orvalho para determinar a atividade de água de um produto. Quando uma amostra é colocada dentro da câmara de medida, uma ventoinha é acionada, criando um microambiente com pressão de vapor equilibrada. Um pequeno espelho de aço inoxidável é aquecido e esfriado repetidas vezes, propiciando a formação e dissipação de orvalhos. A cada vez a temperatura é determinada e a_w é calculada e comparada com a medida anterior. Quando dois valores consecutivos diferirem dentro do desvio estabelecido (0,001 de diferença) o processo de avaliação é considerado completo e o AquaLab apresenta digitalmente os valores finais de a_w e temperatura da amostra. O AquaLab é um medeterminador rápido da atividade de água, realizando cada leitura em

aproximadamente 5 minutos. Em geral as medidas realizadas em duplicata apresentam uma diferença no máximo de $\pm 0,001$ unidades de a_w (AquaLab, 1996).

2.2.1 Controle da temperatura

A temperatura física do AquaLab (do ambiente em torno do equipamento) deve estar entre 5 e 43°C. Nessa faixa de temperatura ambiente as medidas serão rápidas e exatas. O modelo CX-2, usado no presente trabalho, acoplado com banho de água circulante, permite fazer medidas de a_w em valores de temperatura compreendidos entre a temperatura ambiente e 43°C (AquaLab, 1996).

O controle da temperatura no AquaLab foi realizado de acordo com a Figura 2.1, usando um banho termostático com circulação de água (Fisher Scientific, ISOTEMP, 1013D). As temperaturas estudadas foram 25, 30 e 35°C. A temperatura era controlada em um intervalo de $\pm 0,01^\circ\text{C}$ em torno do valor desejado.

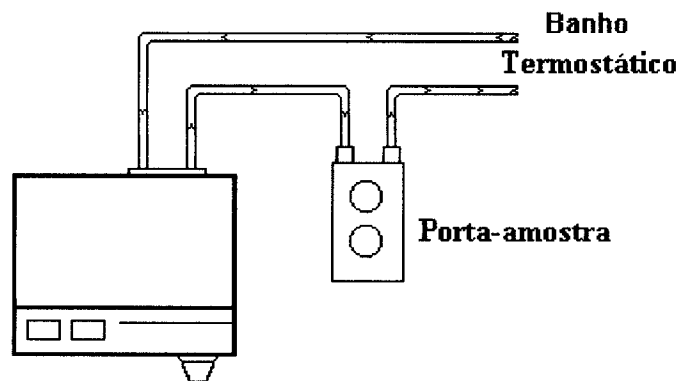


Figura 2.1 Diagrama do AquaLab modelo CX-2T

2.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES SUPERSATURADAS

Soluções supersaturadas de sais (2.1.2) com atividade de água conhecida foram preparadas segundo descrito no manual do operador AquaLab (AquaLab, 1996). Cada sal, foi misturado com água destilada deionizada (Milli-Q), sob agitação constante até formação de um precipitado insolúvel. A agitação foi mantida por 24 horas, sendo observada a manutenção do precipitado formado, assegurando a saturação. Na Tabela 2.1 são mostrados os valores de a_w para os sais empregados às diferentes temperaturas.

Tabela 2.1 Atividade de água para soluções saturadas dos sais empregados neste trabalho

SOLUÇÃO SATURADA	25°C	30°C	35°C
Sulfato de potássio	0,973	0,970	0,967
Cloreto de potássio	0,843	0,836	0,830
Cloreto de sódio	0,753	0,751	0,748
Carbonato de potássio	0,432	0,432	0,432

Fonte: GREENSPAN (1977)

2.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES EXPERIMENTAIS

Todas as soluções foram preparadas com os reagentes mencionados no item 2.1.1, usando água destilada deionizada (Milli-Q). Os reagentes e a água foram pesados em uma balança analítica (Sartorius, Germany), com precisão de 0,1 mg. Assim foram obtidas soluções com diferentes concentrações de sólidos solúveis, para as diferentes misturas binárias, ternárias, quaternárias e sucos modelo. Para homogeneizar as misturas e solubilizar os reagentes foi empregado um agitador magnético por um período mínimo de 30 minutos.

Da mesma maneira foram preparadas as diluições de sucos de frutas cítricas concentrados (laranja, tangerina, grapefruit e limão), obtendo diferentes concentrações de sólidos solúveis para a medida da atividade de água.

2.5 MEDIDAS DA ATIVIDADE DE ÁGUA

Antes de proceder às medidas de atividade de água, para cada temperatura (25°C, 30°C e 35°C), o funcionamento adequado do AquaLab foi verificado, usando água destilada (Milli-Q) para $a_w=1,00$, e soluções saturadas de sais com a_w conhecida, preparadas de acordo com o item 2.4. Segundo KAPSALIS (1987) a atividade de água de soluções saturadas de sais decresce com o incremento da temperatura, e correções devem ser feitas para usar a “verdadeira atividade de água” da solução na temperatura do estudo. Quando as medidas de atividade de água dos sais foram diferentes das mostradas na Tabela 2.1 em mais de $\pm 0,003$ unidades, foi realizado um ajuste linear para correção das medidas de a_w , como recomendado por ROA & TAPIA (1991)

As amostras (3 a 5 ml) foram equilibradas até a temperatura de medida, em um porta-amostras incluído no circuito de água circulante (Figura 2.1), por 5 a 10 minutos antes da medida de atividade de água.

A atividade de água de cada amostra foi medida em triplicata, com desvio padrão de $\pm 0,0015$.

2.6 MEDIDAS DA DENSIDADE

A densidade das soluções contendo ácidos orgânicos foi obtida para cada temperatura empregada (25, 30 e 35°C), utilizando o método recomendado pela AOAC (945.06) (AOAC,1997). Um picnômetro de 10 ml de volume e peso conhecido

foi preenchido com a solução a medir. Colocado num banho de água com temperatura controlada por 30 minutos. Retirado do banho e secado externamente com cuidado. Pesado em balança analítica (precisão de 0,1 mg) (Sartorius, Germany). O mesmo processo foi feito com água destilada. A densidade relativa (peso da solução/peso da água) da solução foi encontrada em cada temperatura, e a densidade da solução foi calculada multiplicando esse valor pela densidade da água na temperatura correspondente.

2.7 MEDIDA DO pH

O valor do pH das soluções contendo ácidos orgânicos foi determinado pelo método potenciométrico, segundo indicado pela AOAC (10.035) (AOAC, 1980), usando um aparelho METTLER TOLEDO 320 pHMeter, Reino Unido.

2.8 DETERMINAÇÕES EM SUCOS

2.8.1 Composição de Sucos

Para a aplicação do modelo UNIFAC, na predição da atividade de água, foi preciso quantificar o conteúdo de açúcares (glicose, frutose e sacarose) e de ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico) nos sucos de laranja, limão, tangerina e grapefruit (fornecidos pela firma CUTRALE). Essas determinações foram feitas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com as especificações a seguir.

Amostras de sucos, para cromatografia, foram preparadas por diluição do suco concentrado (aprox. 65°Brix) em proporções de 10:40 para suco concentrado e água (Mili-Q) respectivamente. Os sucos diluídos foram centrifugados para clarificação numa velocidade de 10.000 rpm por 15 minutos (20°C), numa centrífuga SORVALL

RC26 Plus (DUPONT, USA). O sobrenadante foi imediatamente filtrado em filtro de vidro (Millipore) e papel de filtro de 0,45 µm.

A análise por CLAE foi realizada no laboratório do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA) da UNICAMP. O equipamento usado teve as seguintes características: Bomba HP - 1050, isocrática. Detetor Waters 486. Integrador Waters 746. Aquecedor Waters.

As condições de operação para a análise de açúcares foram: Coluna HPX 87C (Bio Rad 300x7,8 mm; PN 125-0095). Fase móvel: H₂O; fluxo: 0,8 mL/min; temperatura da coluna: 85°C. Volume de injeção da amostra: 50µL. Detetor de índice de refração.

Para CLAE de ácidos orgânicos as condições foram: Coluna HPX 87H (Bio Rad 300x7,8 mm; PN 125-0140). Fase móvel: H₂SO₄ 0,00125M. Fluxo: 0,6 mL/min. Volume de injeção: 50 µL. Detetor UV 210nm.

2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. AOAC Official methods of analysis of AOAC international. Edit.: W. Horwitz. USA: AOAC International. 1980

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. AOAC Official methods of analysis of AOAC international. Edit.: P. Cunniff. VolumeII. USA: AOAC International. 1997

AquaLab, model CX2, Water activity measurement. Operator's Manual, Decagon devices Inc. 1996.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. J. Res. National Bureau Standards-A. Phys & Chem, v. 81A(1), p. 89-96. 1977.

KAPSALIS, J.G. Influences of Hysteresis and Temperature on Moisture Sorption Isotherms. In: ROCKLAND, L.B.; BEUCHAT, L.R. Water Activity: Theory and Applications to Food. IFT Basic Symposium Series. USA: Marcel Dekker Inc. 1987.

ROA, V.; TAPIA, M.S. Evaluation of water activity measurements with a dew point electronic humidity meter. Lebensm. Wiss. und Technol. v. 24, p. 208-213, 1991.

CAPÍTULO III

MODELAGEM E PREDIÇÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES

3.1. ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES

3.1.1 Açúcares e sua estrutura

Os açúcares são caracterizados pela forma de cristal, solubilidade em água e gosto doce. Estruturas fechadas (cíclicas) são importantes nas propriedades dos açúcares, sendo consideradas a forma mais estável em solução. Os monossacarídeos são as formas mais simples; quando compostos por cadeias de 6 carbonos são chamados de hexoses e quando têm 5 carbonos na cadeia, de pentoses. Contém grupos aldeídos (aldoses) ou grupos cetônicos (cetoses) potencialmente livres e são conhecidos como açúcares redutores.

Glicose é um açúcar aldo-hexose, ocorre na forma livre principalmente em forma piranosídica. A forma cíclica é apresentada na Figura 3.1. Este açúcar está presente naturalmente nos alimentos como: frutas maduras, mel, flores, folhas, raízes, e no sangue dos animais, dentre outros. Existem produtos comerciais de glicose como dextrose cru, dextrose refinada e xarope de milho (TRIEBOLD & AURAND, 1963; BOBBIO & BOBBIO, 1985).

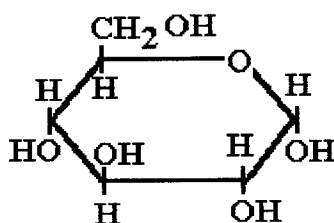


Figura 3.1 Estrutura cíclica de α -D-Glucopiranosose

Frutose é um açúcar ceto-hexose que existe na maioria dos sucos vegetais e em mel de abelha. É também conhecida como açúcar de fruta, ou levulose por ser altamente levorrotatória. É componente da sacarose. Apresenta duas estruturas cíclicas, uma na forma piranosídica e outra na forma furanosídica. Geralmente a estrutura furanosídica existe quando combinada com glicose para formar sacarose (Figura 3.2) (TRIEBOLD & AURAND, 1963; BOBBIO & BOBBIO, 1985).

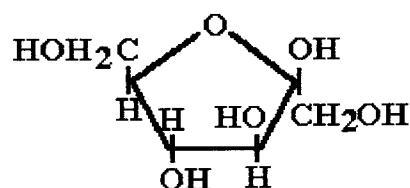


Figura 3.2 Estrutura furanosídica da D-frutose

Sacarose é um açúcar muito usado em alimentos. Dá origem a glicose e frutose por hidrólise, em proporções iguais. É um açúcar não-redutor. Conhecida como açúcar de cana ou açúcar de beterraba, é muito importante, tanto pela quantidade e frequência com que é encontrada na natureza, como por sua importância na alimentação humana. Uma propriedade importante da sacarose é a sua capacidade de formar compostos com hidróxidos e óxidos inorgânicos e mesmo com amônia. A sacarose é um açúcar dextrorrotatório e facilmente hidrolisável química ou enzimaticamente. A estrutura é mostrada na Figura 3.3 (TRIEBOLD & AURAND, 1963; BOBBIO & BOBBIO, 1985).

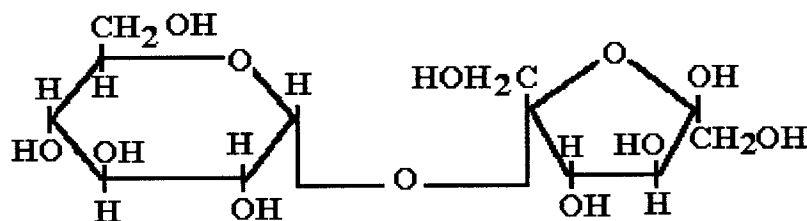


Figura 3.3 Estrutura da sacarose: 1- α -D-Glucopiranosil- β -D-frutofuranosídio

Maltose, conhecida também como açúcar do malte ou maltobiose, é um açúcar redutor que se encontra como elemento básico da estrutura do amido. Geralmente se encontra livre nos alimentos em função da ação de enzimas que atuam sobre o amido. É formada por duas moléculas de glicose. É bastante solúvel em água, e pela ação da enzima α -glucosidase (maltase) é hidrolisada em duas unidades de D-glicose, indicando que a ligação glicosídica está em posição α . É usada na fabricação de muitos produtos alimentícios como: cerveja, bebidas de malte, pão, substitutos de café, alimentos para crianças, entre outros. A estrutura é mostrada na Figura 3.4. (TRIEBOLD & AURAND, 1963; BOBBIO & BOBBIO, 1985).

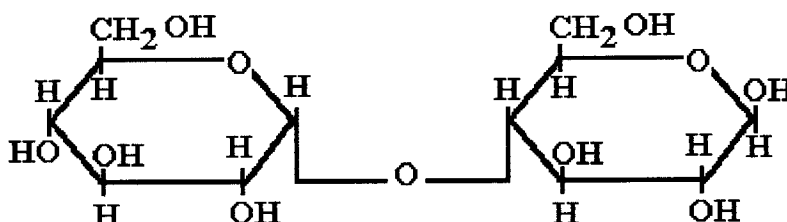


Figura 3.4 Estrutura da maltose: 4- β -D-Glucopiranosil- α -D-glucopirranose

3.1.2 Modelagem da atividade de água em Soluções de açúcares

A correlação mais simples encontrada na literatura para a modelagem da atividade de água em soluções binárias de açúcares foi proposta por NORRISH (1966), com base na equação de Margules dois-sufixos:

$$a_w = x_1 \exp(-K x_2^2) \quad (3.1)$$

Valores de K foram calculados por CHIRIFE et alii (1980) para açúcares (sacarose, maltose, glicose e xilose) e usados juntos com a equação de Ross (Equação 1.20) para misturas multicomponentes com desvios médios relativos na faixa de 0,2 a 0,4%.

CHEN (1989) desenvolveu uma equação empírica para predição da atividade de água em soluções aquosas binárias:

$$a_w = \frac{1}{1 + 0,018(\beta_e + B m^n)m} \quad (3.2)$$

onde m é a molalidade do soluto na solução, β_e , B e n são os parâmetros ajustados para cada solução binária. Esta equação foi usada para predição da atividade de água em diferentes níveis de composição de soluções de glicose e sacarose, sendo então calculada a_w para misturas ternárias pela equação de Ross (CHEN, 1990).

CATTÉ et alii (1994) usaram o modelo UNQUAC para modelar e prever a_w e outras propriedades termodinâmicas em soluções de açúcares. Parâmetros de interação entre componentes foram ajustados, encontrando-se desvios relativos médios de 0,07 a 0,5% para açúcares em misturas binárias e 0,02% para misturas sacarose - glicose - água com 0,926 e 0,9251 de a_w .

Os métodos de contribuição de grupos (UNIFAC, ASOG) têm sido usados com êxito na predição da atividade de água e outras propriedades de excesso em soluções de açúcares (binárias, ternárias, etc). LE MAGUER (1987), por exemplo, calculou curvas de congelamento, excesso de entalpia e entropia, além da atividade de água, para soluções água-glicose. Predições com os modelos tradicionais ou com algumas modificações tem sido feitas geralmente à temperatura de 25°C. Quando houve necessidade do ajuste de parâmetros de interação entre grupos, foram usados dados da literatura e dados experimentais foram determinados para testar as predições.

CHOUHDURY & LE MAGUER (1986) testaram o modelo UNIFAC para a predição de atividade de água em soluções aquosas de glicose. Eles consideraram os seguintes grupos funcionais: CH₂, CH, OH, H₂O, CHO. Os parâmetros de interação

entre grupos foram os relacionados por GMEHLING et alii (1982). Usando um procedimento simplex de otimização, os autores observaram que a predição melhorou quando o valor do parâmetro de interação $a_{mn}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$ foi reajustado.

O modelo UNIFAC modificado por Larsen, foi usado por ACHARD et alii (1992) para prever atividade de água, ponto de ebulição e ponto de congelamento de soluções contendo monossacarídeos ou dissacarídeos. As moléculas de açúcares foram consideradas como formadas pelos seguintes grupos funcionais: CH_2 , CH , C , OH e CH-O . Esta divisão em grupos das moléculas de açúcares foi justificada pelos autores em função do fato de que o equilíbrio de tautomerização entre a forma linear e a cíclica (hemiacetal) ser 99% a favor da última. O desvio médio fornecido pelo modelo foi de 0,006 unidades de a_w .

A possibilidade de considerar o anel de açúcar como um só grupo, foi testada por ABED et alii (1992). Como muitos grupos funcionais ficam arranjados próximos um do outro no esqueleto cíclico das moléculas de açúcar, tais efeitos intramoleculares desempenham, segundo os autores, um papel importante nas interações. Assim, glicose e frutose foram tratadas como grupo G e F, respectivamente, sem serem decompostas. Os parâmetros de volume (R_k) e superfície (Q_k) foram encontrados como:

$$\begin{aligned} R_G &= \sum v_{kG} R_k & R_F &= \sum v_{kF} R_k \\ Q_G &= \sum v_{kG} Q_k & Q_F &= \sum v_{kF} Q_k \end{aligned}$$

sendo v_{kG} e v_{kF} , o número de grupos k em G e em F, respectivamente.

Os parâmetros de interação entre os grupos G, F, -O-, OH e H_2O , foram ajustados usando o método Simplex de Nelder e Mead. A solubilidade de frutose, glicose e sacarose em água foi usada para os ajustes e a predição para sistemas

ternários foi boa para o sistema água-sacarose-glicose, mas não para o sistema água-sacarose-frutose.

À procura de uma melhor predição da atividade de água em soluções de açúcares, CORREA et alii (1994) propuseram a decomposição dos anéis em grupos CPOH (poliálcool cíclico, grupos OH unidos a átomos de carbono consecutivos, numa estrutura cíclica) e anel básico formado pelos grupos CH presentes juntamente com o grupo O fechando o anel. Foi usado o método ASOG para a modelagem da atividade de água e para o ajuste dos novos parâmetros de interação foram empregados dados experimentais da literatura. Comparando as predições para misturas ternárias com atividades de água determinadas experimentalmente pelos autores, os resultados foram melhores que os calculados utilizando os grupos tradicionais e os parâmetros propostos por KOJIMA & TOCHIGI (1979). Para ajustar os parâmetros de interação entre os novos grupos propostos foi minimizada a função objetivo:

$$F.O = \sum | a_w^{cal} - a_w^{exp} | / a_w^{exp} \quad (3.3)$$

usando um programa de regressão não linear, com base no simplex de Nelder e Mead. Os desvios encontrados entre os valores experimentais e os calculados foram da ordem de 0,4%.

Recentemente KURAMOCHI et alii (1997) representaram coeficientes de atividade para diferentes substâncias bioquímicas, entre elas diversos açúcares. As estruturas moleculares foram divididas nos grupos CH₂, CHO, CH, OH mais um grupo Glc (carbonos assimétricos 2, 3, 4) para glicose, e CH₂, CO, OH e o grupo Fru (carbonos assimétricos 2, 3, 4) para frutose. Usando a versão do modelo UNIFAC proposta por Larsen, os parâmetros de interação para os novos grupos propostos foram ajustados empregando dados experimentais da literatura: soluções de glicose, manose, galactose, maltose, sacarose e rafinose a 25°C. Os valores de RMSD (raiz

quadrada da somatória dos desvios relativos ao quadrado/número de pontos) foram entre 0,09% para os coeficientes de atividade da manose e 0,46% para os da glicose.

Para descrever propriedades termodinâmicas de misturas contendo açúcares, como glicose, frutose e sacarose, PERES & MACEDO (1997) usaram o modelo UNIFAC modificado por Larsen, mas sem considerar a dependência dos parâmetros com a temperatura. Os autores consideraram novos grupos cíclicos para os anéis de frutose e glicose, assim como um novo grupo OH do anel chamado OH_{ring}. Este grupo é considerado diferente do grupo OH normal porque aparece várias vezes dentro da molécula cíclica e a proximidade entre eles pode afetar as interações com outros grupos, de forma diferente da observada para o grupo OH simples. Para o cálculo dos parâmetros foram empregados dados da literatura a 25°C. Quatorze novos parâmetros de interação foram obtidos utilizando o método de Levenberg-Marquardt para ajuste de funções não lineares. Os demais parâmetros foram zerados, desconsiderando os já propostos por Larsen. Desvios relativos na faixa de 0,1% a 0,5% foram encontrados para atividade de água de misturas sacarose - glicose a 25°C.

3.1.3 Influência da Temperatura na atividade de água

Geralmente um incremento da temperatura representa uma condição não favorável à sorção da água. Por este motivo, nas isotermas de sorção geralmente a atividade de água aumenta com a temperatura. Uma exceção a este comportamento é observada para açúcares e outros constituintes dos alimentos com baixo peso molecular, os quais se tornam mais higroscópicos a temperaturas mais altas (KAPSALIS, 1987). Esta alteração de comportamento foi observada para isotermas de sorção de uva-passa. Estas isotermas determinadas a 20, 25, 30 e 35°C, mostraram efeitos contrários da temperatura sobre a atividade de água, para as regiões de baixo e alto conteúdo de umidade. Uvas-passa contém 70% de açúcares (glicose e frutose) e

os outros sólidos presentes consistem de polisacarídeos, pectinas e proteínas. A forma sigmoidal e o aumento da atividade de água com a temperatura na primeira parte das isotermas (baixa umidade) é causado pela sorção de água pelos biopolímeros. Já o incremento no conteúdo de umidade para altas atividades de água é causado pelos açúcares. Isto significa que na região de alta umidade a atividade de água, para um mesmo conteúdo de água, decresce quando a temperatura aumenta. Tendências similares foram encontradas por SARAVACOS & STINCHFIELD (1965), AUDU et alii (1978) e WEISSER et alii (1982) (citados por SARAVACOS et alii, 1986) que trabalharam com sistemas modelo amido-açúcar e açúcares (SARAVACOS et alii, 1986).

3.2 APLICAÇÃO DA MODELAGEM NESTE TRABALHO

Para a versão original do modelo UNIFAC apresentada na seção 1.5.2.2, foram ajustados novos parâmetros de interação para os grupos propostos (anel glicose, anel frutose e CPOH), fixando os parâmetros de interação encontrados na literatura para os grupos tradicionais CH₂, OH, O e H₂O. Quando parâmetros de interação não foram encontrados para os grupos tradicionais, estes também foram ajustados. Inicialmente não foi considerada a dependência da temperatura nos parâmetros, mas para uma descrição adequada da diminuição da atividade de água com a temperatura foi preciso introduzir uma dependência da temperatura nos parâmetros de interação, segundo a equação abaixo:

$$a_{m\ n} = a_{m\ n,1} + a_{m\ n,2} * T \quad (3.4)$$

O modelo ASOG foi utilizado na forma descrita por CORREA et alii (1994). Com os parâmetros propostos por estes autores encontrou-se um aumento da atividade de água com o aumento da temperatura. Deste modo decidiu-se reajustar os parâmetros para descrever adequadamente a dependência da atividade de água com a temperatura.

O ajuste de parâmetros foi feito usando os dados experimentais encontrados neste trabalho e os dados de atividade de água para glicose e sacarose (25°C) reportados por CHEN (1989).

Para obter um ajuste adequado dos parâmetros de interação foi empregado o método de ajuste não linear de Levenberg-Marquardt, com a seguinte função objetivo:

$$F.O. = \sum_{i=1}^N \frac{|a_w^{cal} - a_w^{exp}|}{a_w^{exp}} \quad (3.5)$$

Este ajuste foi realizado inicialmente empregando-se o pacote estatístico SAS para Windows, versão 6.08. Posteriormente desenvolveu-se um programa em linguagem C⁺⁺, para o cálculo da atividade de água e ajuste de parâmetros que tornou possível reduzir ainda mais a função objetivo. Este programa será descrito em maior detalhe no Capítulo IV.

3.2.1 Grupos Químicos empregados na predição de atividade de água

Os grupos químicos considerados na modelagem e predição da atividade de água pelo modelo UNIFAC, foram os propostos por CORREA et alii (1994). Nas Figuras 3.5 e 3.6 observa-se a divisão dos grupos para o caso de glicose e frutose.

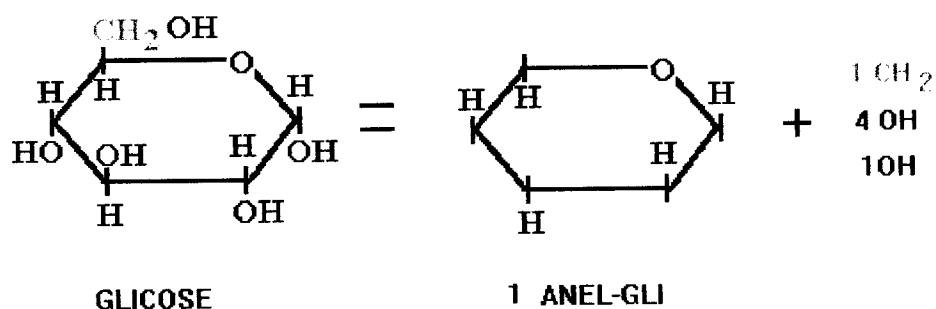


Figura 3.5 Divisão da molécula de glicose em grupos.

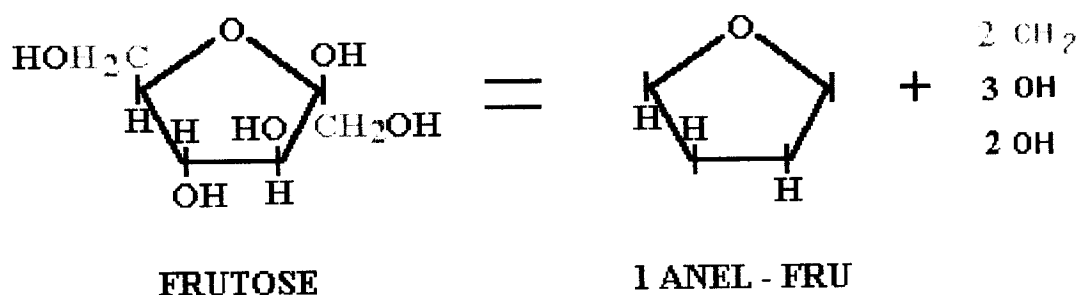


Figura 3.6 Divisão da molécula de frutose em grupos.

Os grupos OH unidos aos carbonos da cadeia cíclica foram chamados de grupos CPOH (poli-álcool cíclico), como definidos por CORREA et alii (1994).

Sacarose e maltose foram consideradas como formadas pelos grupos anel-gli, anel-fru, CH₂, OH, CPOH, O, para sacarose; e anel-gli, CH₂, OH, CPOH, O, para maltose, como mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Divisão dos açúcares em grupos

	Anel-gli	Anel-fru	CH ₂	OH	CPOH	O
Glicose	1	-	1	1	4	-
Frutose	-	1	2	2	3	-
Sacarose	1	1	3	3	6	1
Maltose	2	-	2	2	6	1

3.2.2 Parâmetros de volume e área superficial

Os parâmetros de volume e área superficial (R_k e Q_k , respectivamente) foram obtidos da literatura, segundo o indicado na Tabela 3.2. Os valores de R_k e Q_k dos novos grupos, anel glicose e anel frutose, foram encontrados como a somatória dos valores R_k e Q_k dados na Tabela 3.2 para CH e CHO no caso da glicose, e CH e CO no caso de frutose, como é mostrado na Tabela 3.3:

Tabela 3.2 Valores dos parâmetros de volume e área superficial obtidos da literatura.

Grupo	R_k	Q_k	Fonte
CH	0,4469	0,228	Gmehling et alii, 1982
CH ₂	0,6744	0,540	Gmehling et alii, 1982
OH	1,000	1,200	Gmehling et alii, 1982
CHO (aldeído)	0,9980	0,948	Gmehling et alii, 1982
CO	0,7713	0,640	Fredenslund et alii, 1975
O	0,2439	0,240	Fredenslund et alii, 1975
H ₂ O	0,9200	1,400	Gmehling et alii, 1982

Tabela 3.3 Valores R_k e Q_k encontrados para os novos grupos, considerando o número de grupos presentes em cada anel e os valores da Tabela 3.2

	CH	CHO	CO	R_k	Q_k
Anel glicose	4	1	-	2,785	1,860
Anel frutose	3	-	1	2,112	1,324

Para o grupo CPOH os valores de R_k e Q_k foram considerados iguais aos do grupo OH.

3.2.3 Parâmetros de interação entre grupos

Parâmetros de interação foram obtidos da literatura para os grupos tradicionais do UNIFAC (CH₂, OH, O, H₂O) e são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Parâmetros de interação de grupos tradicionais do UNIFAC.

	CH ₂	OH	O	H ₂ O
CH ₂	-	986,5 ¹	472,6 ²	1318 ¹
OH	156,4 ¹	-	*	353,5 ¹
O	2160 ²	*	-	*
H ₂ O	300 ¹	-229,1 ¹	*	-

* Não encontrados na literatura.

¹ SKJOLD-JORGENSEN et alii, 1979.

² FREDENSLUND et alii, 1975.

Os parâmetros de interação não encontrados e os parâmetros para os novos grupos propostos para o UNIFAC foram ajustados com dependência da temperatura segundo a Equação (3.4).

Para o modelo ASOG os parâmetros dados por CORREA et alii (1994) foram considerados como valores iniciais para o novo ajuste.

3.3. MODELAGEM: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais determinados para as soluções de açúcares (glicose, frutose, sacarose, maltose) às 3 temperaturas: 25, 30 e 35°C, são apresentados no Anexo 3.1. Esses dados experimentais junto com os dados apresentados por CHEN (1989) para glicose e sacarose a 25°C, foram usados para ajustar os parâmetros de interação para os novos grupos propostos para o UNIFAC e para reajustar os

parâmetros do ASOG (CORREA et alii, 1994). Nas Figuras 3.7 a 3.10 são mostrados alguns dos resultados obtidos. Pode-se observar que houve uma diminuição da atividade de água com o incremento da temperatura para todos os açúcares estudados, um comportamento similar ao observado por SARAVACOS (1986) e KAPSALIS (1987). Essa dependência da temperatura foi bem descrita pelo modelo UNIFAC para todos os açúcares quando foi usada a Equação (3.4) e pelo ASOG quando alguns parâmetros foram reajustados.

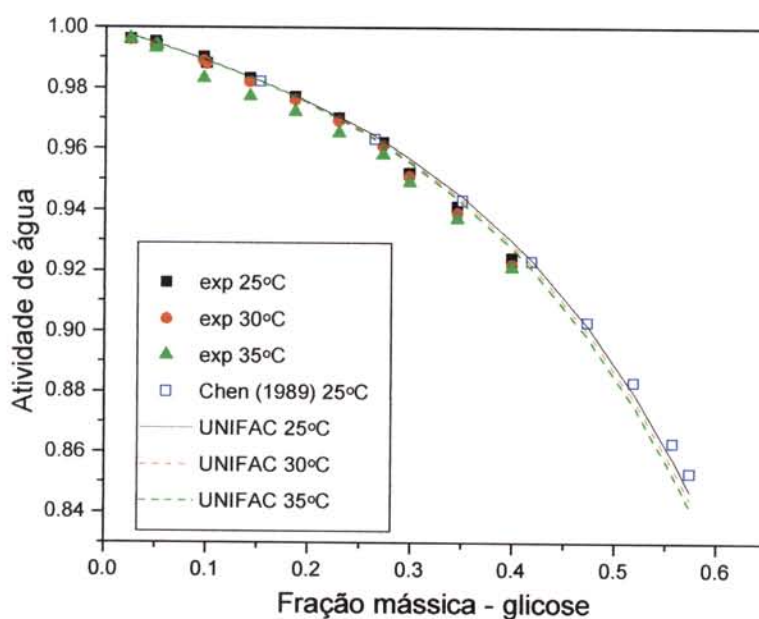


Figura 3.7 Atividade de água em soluções de glicose. Valores experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC a três temperaturas.

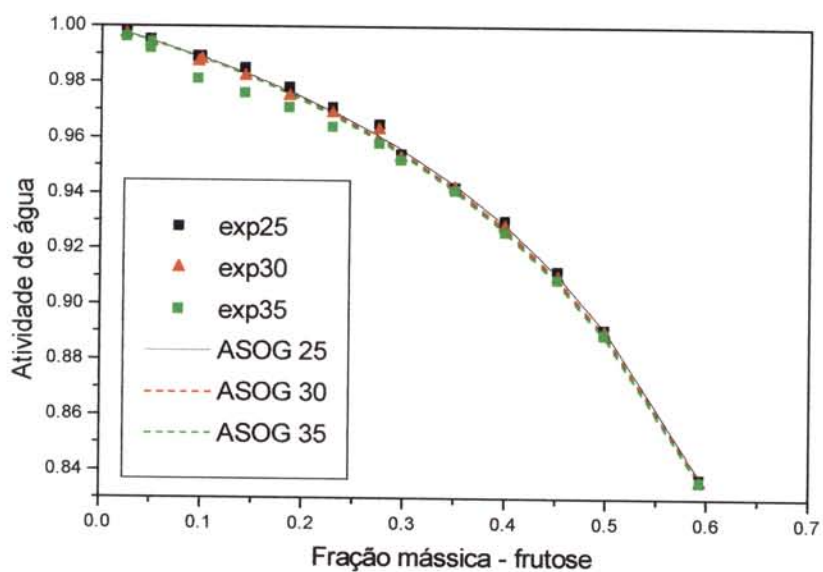


Figura 3.8 Atividade de água em soluções de frutose. Valores experimentais e calculados pelo modelo ASOG, a três temperaturas.

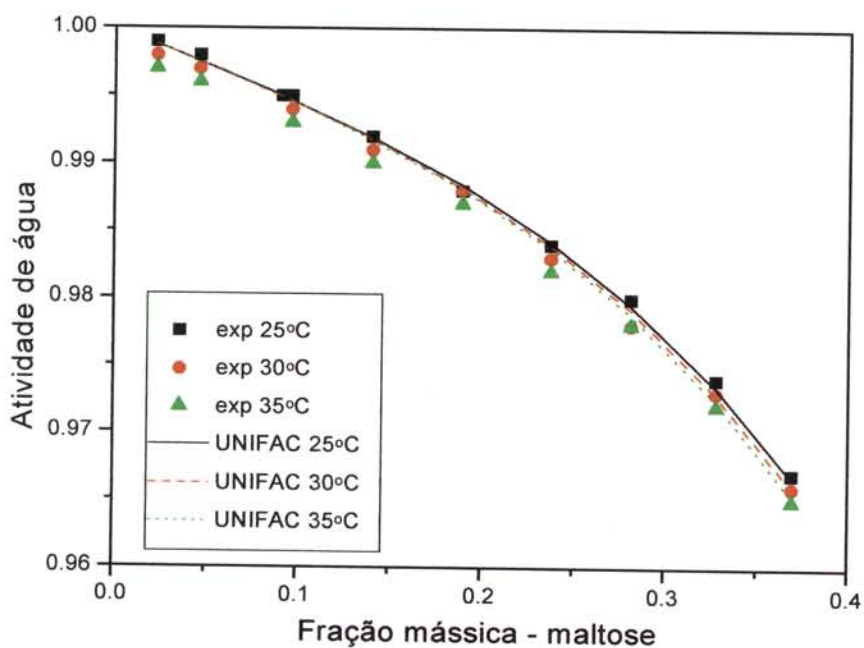


Figura 3.9 Atividade de água em soluções de maltose. Valores experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC a três temperaturas.

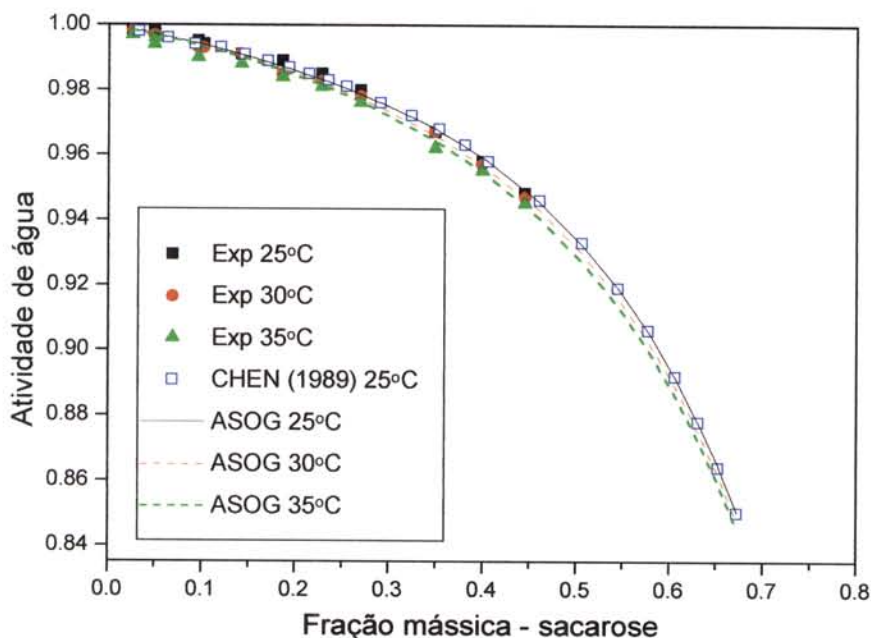


Figura 3.10 Atividade de água em soluções de sacarose. Valores experimentais e calculados pelo modelo ASOG, a três temperaturas.

Para o UNIFAC o procedimento de ajuste foi feito em duas etapas: primeiramente o modelo foi ajustado aos dados experimentais a 25°C com os parâmetros sem dependência da temperatura (Equação 1.42) (VELEZMORO et alii, 1997). Mas os valores de a_w calculados para 30 e 35°C mostraram uma tendência contrária àquela indicada pelos dados experimentais, quer dizer, a atividade de água aumentou com a temperatura. Numa segunda etapa de ajuste com os dados experimentais às três temperaturas foi usada a Equação (3.4), mantendo sempre os valores dos parâmetros de UNIFAC da literatura. Os parâmetros de interação ajustados dessa maneira para os novos grupos, encontram-se no Anexo 3.2.

Os parâmetros reajustados para o ASOG, assim como os parâmetros fornecidos por CORREA et alii (1994), cujos valores não foram modificados no processo de ajuste, e os originais do ASOG (KOJIMA & TOCHIGI, 1979) encontram-se também no Anexo 3.2.

Os desvios médios relativos encontrados entre os dados experimentais e os calculados pelos dois modelos, são apresentados na Tabela 3.5. Eles foram encontrados segundo a Equação (3.9).

$$\% \text{Desvio} = \frac{\sum_{i=1}^N \left| a_{w_i}^{\text{cal}} - a_{w_i}^{\text{exp}} \right| / a_{w_i}^{\text{exp}}}{N} \times 100 \quad (3.9)$$

sendo N o número de dados experimentais

Tabela 3.5 Desvios médios relativos entre dados calculados e experimentais

Sistema	Faixa de a_w	% Desvio			Referência
		UNIFAC	ASOG ¹	CORREA ²	
Água + glicose (25°C)	0,996-0,924	0,18	0,13	0,16	Este trabalho
Água + glicose (25°C)	0,982-0,853	0,27	0,23	0,01	CHEN, 1989
Água + glicose (30°C)	0,997-0,922	0,23	0,13	0,23	Este trabalho
Água + glicose (35°C)	0,996-0,921	0,47	0,29	0,52	Este trabalho
Água + frutose (25°C)	0,998-0,837	0,13	0,12	0,33	Este trabalho
Água + frutose (30°C)	0,997-0,836	0,17	0,10	0,26	Este trabalho
Água + frutose (35°C)	0,996-0,836	0,39	0,25	0,44	Este trabalho
Água + sacarose (25°C)	0,998-0,948	0,15	0,09	0,12	Este trabalho
Água + sacarose (25°C)	0,998-0,850	0,31	0,03	0,07	CHEN, 1989
Água + sacarose (30°C)	0,998-0,947	0,21	0,07	0,24	Este trabalho
Água + sacarose (35°C)	0,997-0,945	0,40	0,19	0,53	Este trabalho
Água + maltose (25°C)	0,999-0,967	0,03	0,06	0,10	Este trabalho
Água + maltose (30°C)	0,998-0,966	0,06	0,05	0,05	Este trabalho
Água + maltose (35°C)	0,997-0,965	0,12	0,08	0,09	Este trabalho

1. Com parâmetros reajustados neste trabalho.

2. ASOG com parâmetros de CORREA et alii (1994).

Da Tabela anterior pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos para o modelo ASOG quando alguns parâmetros de interação foram reajustados. Os desvios médios apresentados pelo modelo UNIFAC são semelhantes aos apresentados usando ASOG com os parâmetros de CORREA et alii (1994), mas uma predição da atividade de água para as 3 temperaturas (25, 30 e 35°C) usando estes parâmetros não descreve uma diminuição de a_w com o aumento da temperatura.

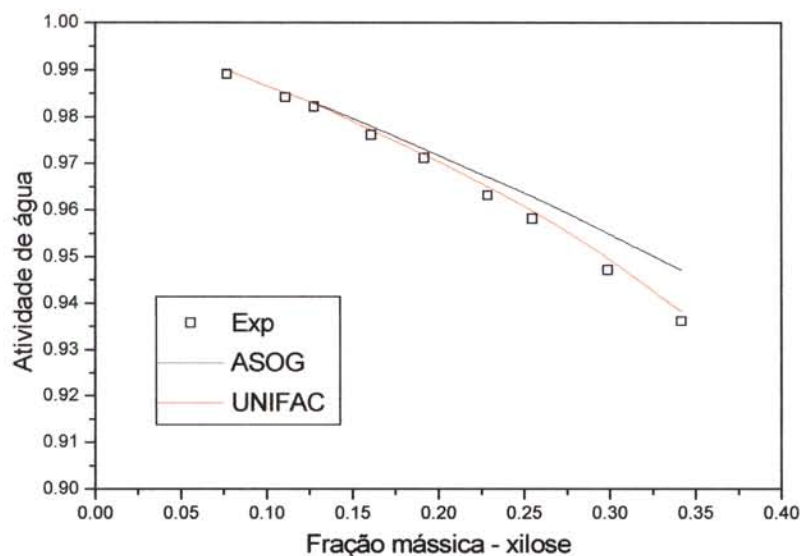
3.4 PREDIÇÃO DE a_w EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES

Usando os parâmetros de interação ajustados neste trabalho foram preditos os valores de a_w para misturas binárias água-açúcar encontradas na literatura (água-maltose, água-xilose) e uma mistura água-l-arabinose cujas medidas experimentais foram determinadas neste trabalho e são apresentadas no Anexo 3.1. Também uma mistura quaternária (glicose-frutose-sacarose-água), representando a composição dos açúcares presentes em suco de maçã (62,4% de frutose, 14,8% de glicose e 22,7% de sacarose em base seca) (FERRO FONTAN, et alii, 1981), foi empregada para testar o modelo. A atividade de água para esta mistura quaternária foi determinada experimentalmente para diferentes concentrações de sólidos solúveis, e os valores experimentais também se encontram no Anexo 3.1.

Na Tabela 3.6 são apresentados os desvios médios relativos (%) obtidos para estas predições pelos modelos UNIFAC e ASOG com parâmetros ajustados neste trabalho. Pode-se observar que estes ficaram entre 0,17% e 0,59% para o UNIFAC e entre 0,22 e 0,50 para o ASOG. Na Figura 3.11 apresentam-se as predições para a mistura água-xilose, e nas Figuras 3.12 e 3.13 as predições para a mistura quaternária, simulante de suco de maçã, às três temperaturas (25, 30 e 35°C) pelos modelos UNIFAC e ASOG, respectivamente. Pode ser observado da Tabela 3.6 e as Figuras 3.12 e 3.13 que o modelo ASOG funcionou melhor na faixa de baixa concentração de sólidos e o UNIFAC foi melhor na faixa de alta concentração.

Tabela 3.6 Desvios médios relativos (%) das predições para misturas de açúcares pelos modelos UNIFAC e ASOG

Sistema	Faixa de a_w	% Desvío		Referência
		UNIFAC	ASOG	
Água + arabinose (25°C)	0,998-0,965	0,32	0,24	Este trabalho
Água + maltose (25°C)	0,989-0,936	0,17	0,22	UEDAIRA &
Água + xilose (25°C)	0,989-0,936	0,19	0,43	UEDAIRA, 1969
Mistura quaternária:				
25°C	0,986-0,846	0,31	0,39	Este trabalho
30°C	0,983-0,843	0,44	0,44	Este trabalho
35°C	0,981-0,840	0,59	0,50	Este trabalho

**Figura 3.11 Predição da atividade de água numa mistura água-xilose a 25°C, dados experimentais de UEDAIRA & UEDAIRA (1969).**

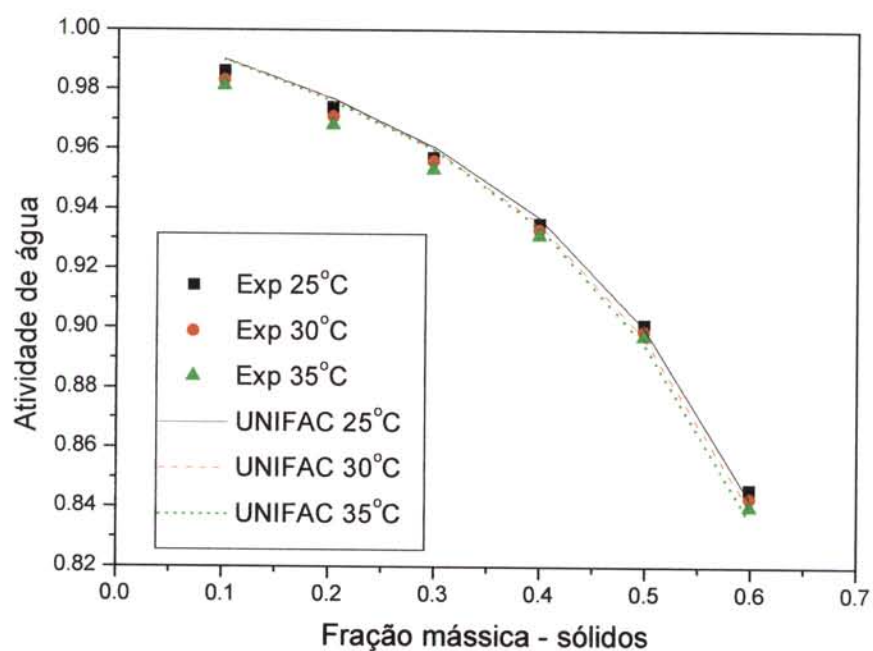


Figura 3.12 Predições de atividade de água numa mistura quaternária (frutose-glicose-sacarose-água) pelo modelo UNIFAC.

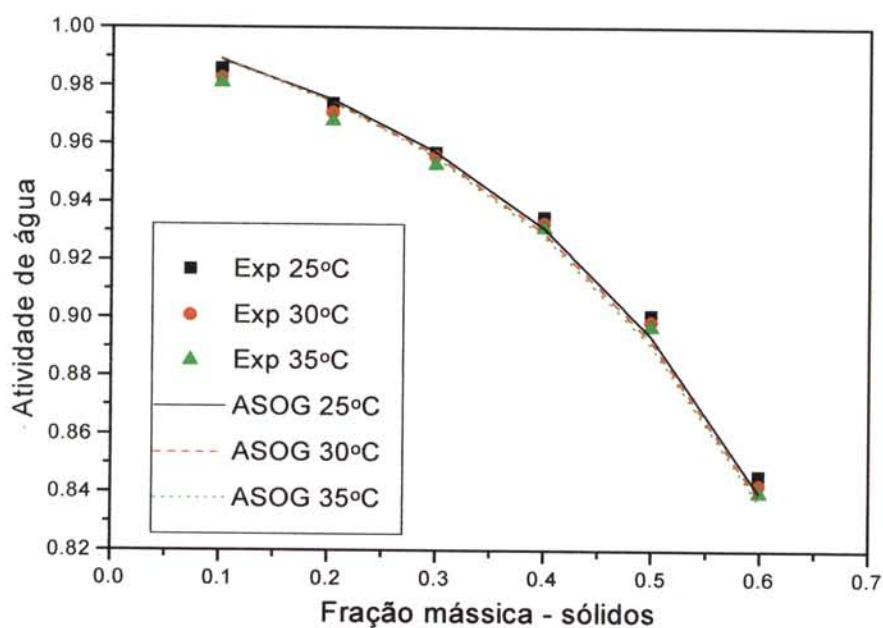


Figura 3.13 Predições de atividade de água numa mistura quaternária (frutose-glicose-sacarose-água) pelo modelo ASOG.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. Industries Alimentaires et Agricoles. v. 109, p. 93-101, 1992.
- 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 Equilibria . v. 73, p.175-184. 1992.
- BOBBIO, F.; BOBBIO P. Introdução à Química de Alimentos Fundação Cargill, Campinas, SP. Brasil. 1985
- CATTÉ, M.; DUSSAP, C.G.; ACHARD, C.; GROS, J.B. Excess properties and solid liquid equilibria for aqueous solutions of sugars using UNIQUAC model. Fluid Phase Equilibria. v. 96, p.33-50, 1994.
- CHEN, C.S. Water activity - Concentration models for solutions of sugars, salts and acids. J. of Food Science. v.54, p.1318-1321, 1989.
- CHEN, C.S. Predicting water activity in solutions of mixed solutes. J. of Food Science. v.55, p.494-497, 1990.
- CHIRIFE, J.; FERRO FONTAN, C.; BENMEREGUI, E.A. The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods. IV a_w Prediction in aqueous nonelectrolyte solutions. J. of Food technology. v.15, p.59-70, 1980.
- CHOUDHURY, G.S.; LE MAGUER, M. Predictions of water activity in glucose solutions using the UNIFAC model. In: LE MAGUER, G.S.; JELEN, P. Food engineering and process applications. U.S.A.: Elsevier Pub. 1986.
- CORREA, A., COMESAÑA, J.F. and SERENO, A. Measurement of water activity in water-urea-sugar and water-urea-polyol systems, and its prediction by the ASOG group contribution method. Fluid Phase Equilibria. v.98, p.189-199, 1994.
- FERRO FONTAN, C., CHIRIFE, J. and BOQUET, R. Water activity in multicomponent non-electrolyte solutions. Journal of Food Technology. 1981.
- FREDESLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. AIChE Journal . v.21, p. 1086-1099, 1975.

- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDESLUND, A. Vapor-liquid by UNIFAC group contribution. Revision and extension 2. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. v.21, p.118-127, 1982.
- KAPSALIS, J.G. Influences of Hysteresis and Temperature on Moisture Sorption Isotherms. In: ROCKLAND, L.B.; BEUCHAT, L.R. Water Activity: Theory and Applications to Food. IFT Basic Symposium Series. USA: Marcel Dekker Inc. 1987
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. Prediction of vapor-liquid equilibria by the asog method. Elsevier, Tokyo, 1979.
- KURAMOCHI, H.; NORITOMI, H.; HOSHINO, D.; NAGAHAMA, K. Representation of activity coefficients of fundamental biochemicals in water by the UNIFAC model. Fluid Phase Equilibria. v.130, p.117-132, 1997.
- LE MAGUER, M. 1987. Mechanism and influence of water binding on Water Activity. In IFT Symposium Series. Edited by Rockland L.B. and Beuchat L.R. Marcel Dekker Inc. N.Y. USA.
- PERES, A.M.; MACEDO, E.A. Amodified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugars. Fluid Phase Equilibria. v.139, p.47-74. 1997.
- SARAVACOS, G.D.; TSIOURVAS, D.A.; TSAMI, E. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. J. of Food Science. v.51, p.381-383, 1986.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and Extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. v.18, p.714-722, 1979.
- TRIEBOLD, H.O.; AURAND, L.W. Carbohydrates-sugar and sugar products. In: Food Composition and Analysis. U.S.A.: Van Nostrand Reinhold Co., 1963. Cap. 5.
- UEDAIRA, H.; UEDAIRA, H. Activity coefficients of Aqueous xylose and maltose solutions. Bulletin of the Chemical Society of Japan. v.42, p. 2137-2140, 1969.
- VELEZMORO, C.; MEIRELLES, J.A.; VITALI, A. Prediction of water activity in solutions containing food additives. In: Engineering & Food at ICEF 7. Part 1. R. JOWITT, R. (Editor). Sheffield Academic Press. p. A-145-A148, 1997.

ANEXO 3.1
RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MEDIDAS DE ATIVIDADE DE ÁGUA
EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES

A.3.1.1.- Medidas de atividade de água em soluções de glicose

Dados de Chen (1989)		Dados experimentais deste trabalho			
w(peso/peso)	t=25°C	w(peso/peso)	t=25°C	t=30°C	t=35°C
0,1525	0,982	0,0252	0,996	0,997	0,996
0,2647	0,963	0,0493	0,995	0,994	0,993
0,3506	0,943	0,0505	0,994	0,994	0,994
0,4186	0,923	0,0966	0,990	0,989	0,983
0,4736	0,903	0,0995	0,988	0,988	-
0,5192	0,883	0,1422	0,983	0,982	0,977
0,5575	0,863	0,1865	0,977	0,976	0,972
0,5744	0,853	0,2291	0,970	0,969	0,965
		0,2726	0,962	0,961	0,958
		0,2789	0,952	0,951	0,949
		0,3458	0,941	0,939	0,937
		0,3994	0,924	0,922	0,921

A.3.1.2.- Medidas de atividade de água em soluções de frutose

w (peso/peso)	t= 25°C	t= 30°C	t=35°C
0,025	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
0,0992	0,989	0,988	-
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

A.3.1.3.- Medidas de atividade de água em soluções de sacarose

Dados de Chen (1989)		Dados experimentais deste trabalho			
w(peso/peso)	t=25°C	w(peso-peso)	t=25°C	t=30°C	t=35°C
0,033	0,998	0,0261	0,998	0,998	0,997
0,064	0,996	0,0492	0,998	0,997	0,994
0,093	0,994	0,0502	0,997	0,997	0,996
0,1204	0,993	0,0965	0,995	0,993	0,990
0,1461	0,991	0,1023	0,994	0,993	-
0,1703	0,989	0,1422	0,991	0,991	0,988
0,1932	0,987	0,1863	0,989	0,985	0,984
0,2149	0,985	0,2287	0,985	0,983	0,981
0,2355	0,983	0,2700	0,980	0,978	0,976
0,2550	0,981	0,3494	0,967	0,967	0,962
0,2911	0,976	0,3998	0,958	0,957	0,955
0,3239	0,972	0,4455	0,948	0,947	0,945
0,3538	0,968				
0,3812	0,963				
0,4063	0,958				
0,4611	0,946				
0,5066	0,933				
0,5450	0,919				
0,5779	0,906				
0,6063	0,892				
0,6312	0,878				
0,6530	0,864				
0,6725	0,850				

A.3.1.4.- Medidas de atividade de água em soluções de maltose

w (peso/peso)	t= 25°C	t= 30°C	t=35°C
0,0226	0,999	0,998	0,997
0,0460	0,998	0,997	0,996
0,091	0,995	-	-
0,0965	0,995	0,994	0,993
0,1403	0,992	0,991	0,990
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

A.3.1.5.- Medidas de atividade de água em soluções de l-arabinose

w (peso/peso)	t= 25°C
0,0498	0,998
0,1000	0,991
0,1482	0,983
0,1992	0,972
0,2480	0,965

A.3.1.6.- Medidas de atividade de água em soluções modelo de suco de maçã

w (peso/peso)	t= 25°C	t= 30°C	t=35°C
0,1007	0,986	0,983	0,981
0,2035	0,974	0,971	0,968
0,2986	0,957	0,956	0,953
0,3994	0,935	0,933	0,931
0,4985	0,901	0,899	0,897
0,5989	0,846	0,843	0,840

ANEXO 3.2
PARÂMETROS DE INTERAÇÃO ENTRE GRUPOS PARA OS MODELOS UNIFAC E
ASOG

A.3.2.1. Parâmetros de interação entre grupos para o modelo UNIFAC

		Anel-Gli	Anel-Fru	OH	CH ₂	CPOH	O	H ₂ O
Anel-Gli	a ₁		-788.225	-368.64	11662.2	-248.11	-712.638	-355.065
	a ₂		3.237	-0.866	-1.413	-0.2399	-1.939	0.3442
Anel-Fru	a ₁	-1049.22		-690.78	10185.5	-568.33	123.669	-436.71
	a ₂	3.836		-0.139	1.302	0.106	-0.2168	0.086
OH	a ₁	817.24	922.1		156.4*	2563.15	-1220.2	353.5*
	a ₂	-0.512	-2.724			1.043	0.701	
CH ₂	a ₁	-171.71	-202.39	986.5*		-98.55	472.6*	1318*
	a ₂	-0.302	0.024			1.736		
CPOH	a ₁	42.5616	13488.3	1368.2	1444.34		675.54	502.96
	a ₂	-0.0567	-8.998	6.6	-2.806		1.615	-1.361
O	a ₁	-266.78	-710.343	-28.904	2160*	1056.54		899.32
	a ₂	-0.153	-0.245	0.612		5.65		-1.775
H ₂ O	a ₁	-147.147	210.8	-229.1*	300*	209.5	-249.88	
	a ₂	0.677	-0.256			-0.934	-1.114	

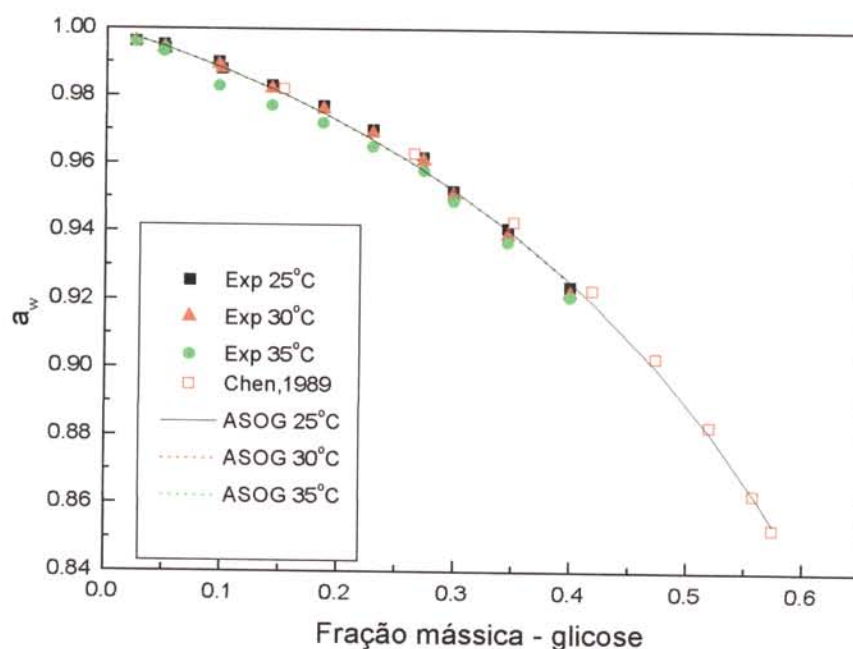
* Parâmetros de FREDENSLUND et alii (1975)

A.3.2.2. Parâmetros de interação entre grupos para o modelo ASOG

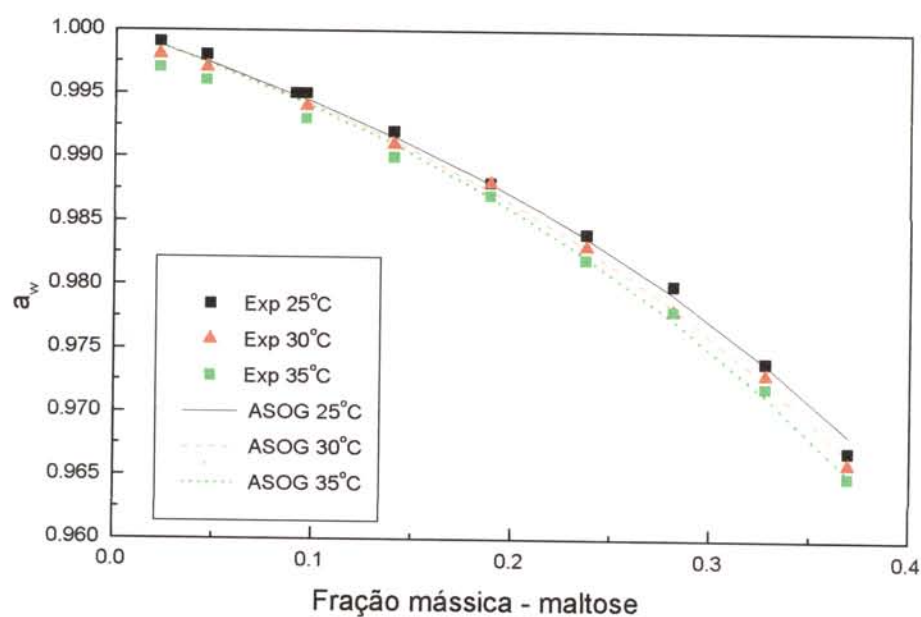
		Anel-Gli	Anel-Fru	OH	CH ₂	CPOH	O	H ₂ O
Anel-Gli	m		0.8656	-0.1504	-0.5634	2.1060	1.8119*	0.9215
	n		33.63	1.5168*	-185.42	-9.24	-6.468	-4.932
Anel-Fru	m	-14.561*		0.7318*	0.8477*	0.6475*	1.8165	-0.0938
	n	-1.5918*		0.9593*	1.6635*	-7752	108.65	20.244
OH	m	-2.754*	-3.0		4.712 ¹	-5.428	-0.671 ¹	-5.834 ¹
	n	9.76	-251.47		-3060 ¹	-141.55	-150.8 ¹	1582.5 ¹
CH ₂	m	-2.194*	-1.942	-41.25 ¹		0.7858*	-0.09 ¹	-0.272 ¹
	n	1.1568*	-1.5172*	7686.4 ¹		-65.711	32.4 ¹	-277.3 ¹
CPOH	m	1.3952	-1.6257	2.107*	1.9886*		-1.9986	1.3511
	n	63.685	1160.78	2.983*	2.241*		1719.59	38.304
O	m	5.2311	4.801*	0.9348 ¹	-0.509 ¹	2.593*		7.6230
	n	1101.76	2.029*	-152.20 ¹	165.70 ¹	-11.46*		-136.83
H ₂ O	m	-2.0768	-1.1793	1.4318 ¹	0.5045 ¹	-0.1033	0.856	
	n	-480.058	-466.37	-280.2 ¹	-2382 ¹	15.595	-382.93	

* Parâmetros de CORREA et alii (1994). ¹Parâmetros de KOJIMA & TOCHIGI (1979)

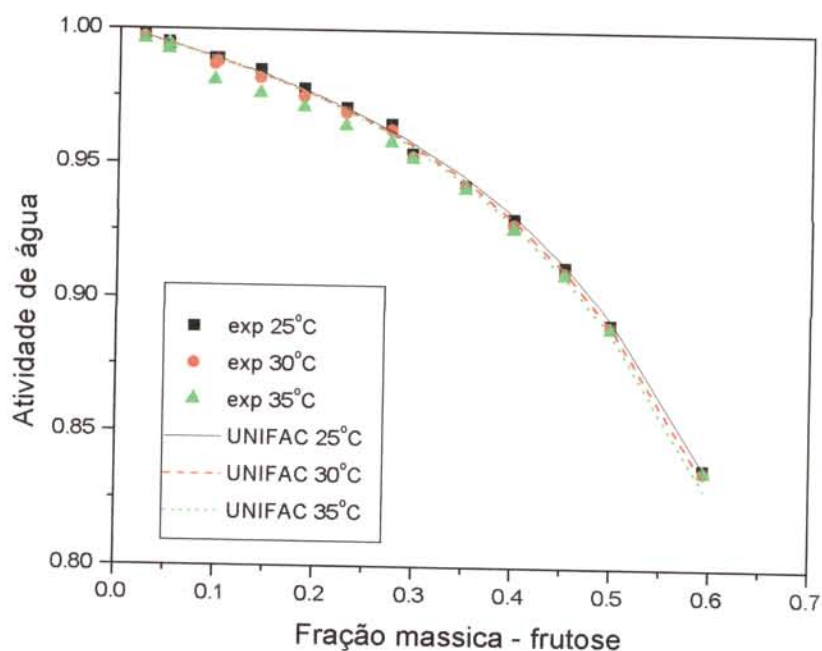
ANEXO 3.3 RESULTADOS DA MODELAGEM DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES DE AÇÚCARES



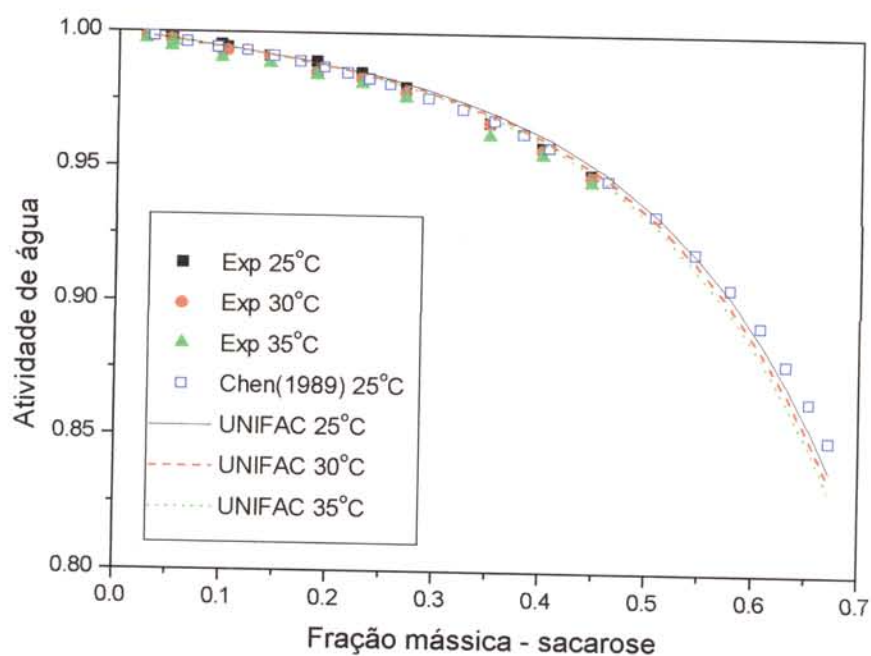
A.3.3.1 Modelagem de atividade de água pelo modelo ASOG para uma solução glicose-água.



A.3.3.2 Modelagem de atividade de água pelo modelo ASOG para uma solução maltose-água.



A.3.3.3 Modelagem de atividade de água pelo modelo UNIFAC para uma solução frutose-água.



A.3.3.4 Modelagem de atividade de água pelo modelo UNIFAC para uma solução sacarose-água.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM E PREDIÇÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

4.1 SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

Ácidos orgânicos como: málico, tartárico e cítrico são encontrados em sucos de maçã, uva e laranja, respectivamente. Estes e outros ácidos orgânicos presentes em sistemas biológicos são eletrólitos fracos, com dissociação parcial em soluções aquosas. Naturalmente presentes ou adicionados aos alimentos, têm efeitos benéficos pelas suas ações naturais. Uma das funções mais importantes é a participação nos sistemas tampão em alimentos. São também importantes na formação de géis de pectina, servem como agentes anti-espumante e emulsificante, são utilizados na coagulação do leite durante a fabricação de alguns tipos de queijos e para abaixar o pH de produtos de frutas e vegetais. Na esterilização permitem a aplicação de tratamentos térmicos menos severos e têm a vantagem de evitar o crescimento de microorganismos indesejáveis. Uma das contribuições mais importantes dos ácidos orgânicos nos alimentos é sua habilidade para produzir um gosto característico, assim como de modificar e intensificar a percepção do gosto de outros componentes do sabor. O íon hidrônio (H_3O^+) está envolvido na geração do sabor ácido. Os ácidos orgânicos atuam como sequestradores de íons metálicos através do íon carboxila. Os ácidos cítrico, málico e tartárico adicionados em bebidas controlam o pH, como acidulantes e como sequestradores de metais, evitando a catalisação de reações de oxidação (FENNEMA, 1985).

Algumas tentativas para descrever as propriedades termodinâmicas de sistemas dissociados parcialmente podem ser encontradas na literatura. Vale destacar o

trabalho de ACHARD et alii (1994a), que desenvolveram um procedimento numérico para descrever o comportamento de eletrólitos fracos em sistemas aquosos. Este está baseado no uso de balanços de massa, na hipótese de eletroneutralidade e nas constantes de dissociação de eletrólitos. Combinando este procedimento com uma versão modificada do modelo de contribuição de grupos UNIFAC foi possível o cálculo do pH e da concentração das espécies presentes na solução. Os autores mencionaram que, usando esse modelo, podem ser obtidas propriedades físico-químicas como: atividade de água, pontos de ebulição e congelamento, propriedades osmóticas e energéticas.

O presente capítulo da tese teve como objetivo usar os modelos de contribuição de grupos UNIFAC e ASOG, modificados por um termo de Debye-Hückel que leva em conta as forças eletrostáticas, para correlacionar e prever atividade de água de soluções aquosas de ácido málico, tartárico e cítrico. O equilíbrio químico foi usado para calcular as verdadeiras concentrações das espécies dissociadas.

4.1.1 Estrutura química dos ácidos orgânicos

Ácidos cítrico, málico e tartárico, apresentam as estruturas químicas mostradas na Figura 4.1. Na maioria das frutas e dos sucos de frutas o ácido cítrico e o ácido málico são considerados os responsáveis pela acidez. Ácido tartárico é característico de uvas. Conteúdos típicos de ácidos orgânicos em alguns sucos são apresentados na Tabela 4.1 (COULTATE, 1992).

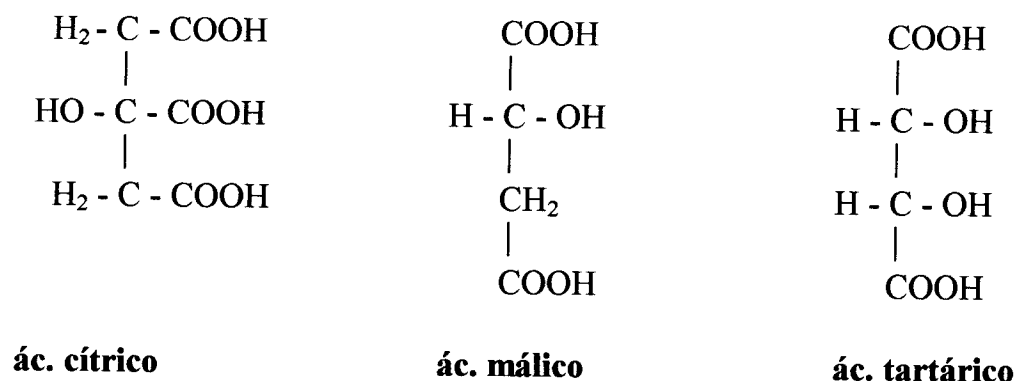


Figura 4.1 Estrutura química de ácidos orgânicos

Tabela 4.1 Conteúdo de ácidos orgânicos em sucos de frutas (g/100 ml)

Sucos \ Ácidos	Málico	Cítrico	Tartárico
Laranja	0,17	0,98	-
Grapefruit	0,56	1,92	-
Limão	0,23	4,22	-
Uva	0,09	0,30	1,20

Fonte: COULTATE, 1992.

4.1.2 Dissociação dos ácidos fracos

Uma das propriedades da água é a sua capacidade de decompor muitas substâncias dissociando-as em íons. As substâncias que se dissociam parcialmente são denominadas eletrólitos fracos. Um exemplo de eletrólitos fracos são os ácidos orgânicos em solução aquosa.

Um ácido é um doador de prótons. Em dissoluções aquosas a água é sempre receptor de prótons, pelo que a dissociação de um ácido pode ser descrita como:



ou também da seguinte forma:



Sendo que H^+ representa um próton hidratado (um próton associado a uma ou mais moléculas de água). A expressão da constante de equilíbrio para essa dissociação será:

$$\frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_a \quad (4.3)$$

A força de um ácido depende do grau em que as dissociações acontecem, ou do valor de K_a ; quanto maior o valor da constante de equilíbrio da reação de dissociação, mais forte será o ácido.

Muitos ácidos têm vários prótons (ácidos polipróticos). A dissociação acontece em etapas e para cada uma delas há uma expressão da constante de equilíbrio. Um exemplo para um ácido qualquer H_2X é o seguinte:



$$\frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HX}^-}}{c_{\text{H}_2\text{X}}} = K_1 \quad (4.5)$$



$$\frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{X}^{--}}}{c_{\text{HX}^-}} = K_2 \quad (4.7)$$

Para encontrar as concentrações dos íons na solução será preciso conhecer as expressões das constantes de equilíbrio, a condição de eletroneutralidade da solução:

$$c_{H^+} = c_{HX^-} + 2 c_{X^{--}} \quad (4.8)$$

e as equações de balanço de massa, completando um número de equações igual ao número de concentrações a encontrar. Geralmente este conjunto de equações é resolvido para $[H^+]$, tornando-se mais complicado quanto maior o número de dissociações que o ácido apresente. Nesse caso métodos numéricos devem ser empregados para resolver o problema (BARD, 1970).

4.1.3 Constantes de dissociação

No tratamento termodinâmico de soluções contendo eletrólitos fracos é mais adequado empregar como referência de comportamento ideal o conceito de solução diluída ideal. Definida como aquela em que o soluto ou solutos presentes encontram-se infinitamente diluídos no solvente. Neste caso, as espécies-soluto presentes, iônicas ou não iônicas, encontram-se distribuídas aleatoriamente pelo solvente e não há entre elas qualquer tipo de força de interação. Neste limite de idealidade, as constantes de equilíbrio são usualmente expressas pelas relações de concentração, como apresentado no item anterior. No entanto, o aumento da concentração das espécies-soluto exige que as constantes de equilíbrio sejam apresentadas na sua definição rigorosa do ponto de vista termodinâmico, como uma relação das atividades das espécies envolvidas na reação de equilíbrio.

Como fica claro, adotando-se a referência de solução diluída ideal, a atividade de qualquer espécie-soluto presente deve tender ao valor de sua concentração à medida que a concentração do conjunto de solutos se aproxime de zero. A adoção

desta referência é conhecida como convenção assimétrica, segundo a qual, a atividade de um soluto qualquer é dada por:

$$a_i^* = \gamma_i^* \cdot x_i \quad (4.9)$$

onde γ_i^* é o coeficiente de atividade do soluto i segundo a convenção assimétrica; isto é, um coeficiente de atividade sujeito à seguinte condição de contorno:

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad x_{\text{solvente}} \rightarrow 1, \quad \text{para} \quad \forall i \neq \text{solvente}$$

Esta condição corresponde à situação de diluição infinita de **todos os solutos** presentes na solução, a qual também pode ser expressa por:

$$\sum_{i=2}^n x_i \rightarrow 0, \text{ sendo o primeiro composto o solvente.}$$

Deve-se também observar que para o solvente é mantida a convenção simétrica, de forma que:

$$a_{\text{solvente}} \rightarrow x_{\text{solvente}} \quad \text{e} \quad \gamma_{\text{solvente}} \rightarrow 1, \quad \text{quando} \quad x_{\text{solvente}} \rightarrow 1$$

Por outro lado, as constantes de equilíbrio empregam, via de regra, a escala de concentrações molares como unidade de composição. Deste modo, é necessário trabalhar com o conceito de coeficiente de atividade na escala de concentrações molares e relacioná-lo com a definição usual do coeficiente de atividade em termos de fração molar. Esta relação é dada por LEVINE (1995):

$$\gamma_{c,i}^* = (x_i / c_i v_w^{\text{ol}}) \gamma_i^* \quad (4.10)$$

onde x_i e c_i representam, respectivamente, a fração molar e concentração molar do componente i e v_w^{ol} , o volume molar da água. Como $x_i = c_i / c_{\text{solução}}$ e $v_m^L = 1/c_{\text{solução}}$,

sendo $c_{\text{solução}}$ = concentração molar da solução e v_m^L = volume molar da mistura, pode-se obter a equação abaixo a partir da relação anterior:

$$\gamma_{c,i}^* = (v_m^L / v_w^{\text{ol}}) \gamma_i^* \quad (4.11)$$

Observe que o coeficiente de atividade na escala de concentrações molares, $\gamma_{c,i}^*$, também tende à unidade quando a solução se aproxima da diluição infinita, pois nesta situação o volume molar da mistura tende ao volume molar do solvente.

A partir das definições e relações anteriores é possível expressar as constantes de equilíbrio em uma forma adequada à resolução de problemas de equilíbrio de fases, quando os métodos UNIFAC ou ASOG são utilizados para os cálculos dos coeficientes de atividade. Com base na constante de equilíbrio definida em termos das atividades das espécies envolvidas na reação de equilíbrio, pode-se realizar o seguinte desenvolvimento, apresentado para um ácido genérico HA:

$$K = \frac{a_{c,H^+} a_{c,A^-}}{a_{c,HA}} \quad (4.12)$$

$$K = \frac{(\gamma_{c,H^+}^* c_{H^+})(\gamma_{c,A^-}^* c_{A^-})}{(\gamma_{c,HA}^* c_{HA})} = \frac{\gamma_{c,H^+}^* \gamma_{c,A^-}^*}{\gamma_{c,HA}^*} K \quad (4.13)$$

$$K = \frac{v_w^{\text{ol}}}{v_m^L} \frac{\gamma_{HA}^*}{\gamma_{H^+}^* \gamma_{A^-}^*} K \quad (4.14)$$

onde K é a constante de equilíbrio e K é a relação das concentrações molares das espécies envolvidas na reação de dissociação parcial.

Observe que a constante de equilíbrio **K** se reduz à relação de concentrações **K** à medida que a solução tende à diluição infinita. Por este motivo as constantes de dissociação são normalmente medidas experimentalmente à diluição infinita, embora deva ser enfatizado que o valor assim obtido mantenha sua validade em toda a faixa possível de concentração das espécies envolvidas na reação.

A equação (4.14) indica que uma vez conhecida a constante de equilíbrio e os coeficientes de atividade das espécies em solução é possível calcular a relação das concentrações destas espécies. Os coeficientes de atividade nesta equação já se encontram na escala de concentrações em fração molar, no entanto estão na convenção assimétrica. Os modelos UNIFAC e ASOG foram originalmente desenvolvidos na convenção simétrica. Para utilizá-los neste caso deve-se fazer uso da normalização abaixo:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty \quad (4.15)$$

onde γ_i^∞ é o coeficiente de atividade da espécie **i** à **diluição infinita de todas as espécies-soluto presentes**, isto é:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_{\text{solvente}} \rightarrow 1} \gamma_i = \lim_{\substack{\sum x_i \rightarrow 0 \\ i \neq \text{solvente}}} \gamma_i \quad (4.16)$$

Note que a transformação anterior garante que a condição de contorno estabelecida para a convenção assimétrica ($\gamma_i^* \rightarrow 1$ quando $x_{\text{solvente}} \rightarrow 1$) seja simultaneamente satisfeita para todas as espécies-soluto **i** presentes na solução.

4.1.4 Variação da Constante de Equilíbrio com a Temperatura

A constante de equilíbrio (**K**) para um estado de referência será:

$$\mathbf{K} = \exp (- \Delta G^\circ / RT) \quad (4.17)$$

Como ΔG° depende da pressão e da temperatura, K também dependerá somente da pressão e da temperatura e não das concentrações das espécies em reação. LEVINE (1995) menciona que K é pouco dependente da pressão, mas geralmente é fortemente dependente da temperatura.

Para o cálculo da relação de concentrações e das verdadeiras concentrações das espécies em solução foram usados os valores da Constante de Equilíbrio para as reações de dissociação de ácidos às temperaturas de trabalho (25, 30 e 35°C). Estes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Valores das Constantes de Equilíbrio para ácidos orgânicos

	Acido Cítrico	Acido Málico	Acido Tartárico
T=25°C			
K₁	7,40 x10 ⁻⁴	3,48 x10 ⁻⁴	9,10 x10 ⁻⁴
K₂	1,73 x10 ⁻⁵	7,99 x10 ⁻⁶	4,30 x10 ⁻⁵
K₃	4,01 x10 ⁻⁷	-	
T=30°C			
K₁	7,65 x10 ⁻⁴	3,53 x10 ⁻⁴	9,40 x10 ⁻⁴
K₂	1,75 x10 ⁻⁵	7,96 x10 ⁻⁶	4,31 x10 ⁻⁵
K₃	3,92 x10 ⁻⁷	-	
T=35°C			
K₁	7,78 x10 ⁻⁴	3,58 x10 ⁻⁴	9,57 x10 ⁻⁴
K₂	1,77 x10 ⁻⁵	7,87 x10 ⁻⁶	4,29 x10 ⁻⁵
K₃	3,77 x10 ⁻⁷	-	

Fonte: SOBER (1968)

4.2 MODELAGEM DE a_w EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

As propriedades termodinâmicas das misturas dependem das forças em jogo entre as espécies na solução. A físico-química das misturas aquosas eletrolíticas é complexa, já que existem interações físicas, químicas e eletrostáticas entre moléculas e espécies iônicas presentes e as mesmas podem acontecer de forma simultânea. As

forças eletrostáticas são inversamente dependentes do quadrado da distância que separa as espécies, enquanto as outras interações dependem de expoentes negativos maiores. Por este motivo as forças dependentes da distância entre as espécies são denominadas forças de longo alcance e predominam em soluções eletrolíticas com concentrações diluídas; já as forças de curto alcance são dominantes para altas concentrações de eletrólitos, resultando em misturas fortemente não ideais (ACHARD et alii, 1994b).

ACHARD et alii (1994a) assumiram que a energia livre de Gibbs em soluções eletrolíticas pode ser decomposta em dois termos: o primeiro resultante das interações de curto alcance (SR) (forças físicas, fenômenos de solvatação entre água e espécies iônicas) e o segundo das interações eletrostáticas de longo alcance (LR):

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^{E,LR}}{RT} + \frac{g^{E,SR}}{RT} \quad (4.18)$$

e igualmente para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (4.19)$$

O modelo do coeficiente de atividade usado por estes autores foi composto da equação de Debye-Hückel (longo alcance) e do método de contribuição de grupos UNIFAC modificado (curto alcance), levando em conta as equações de solvatação, para hidratação dos íons pelas moléculas de água (ACHARD et alii, 1994a).

O modelo aplicado neste trabalho também fez uso da equação de Debye-Hückel para a contribuição de longo alcance e dos métodos UNIFAC e ASOG, em suas versões originais, para a contribuição de curto alcance. O modelo é detalhado a seguir.

4.2.1 Contribuição de Longo Alcance ao Coeficiente de Atividade

A contribuição de longo alcance é dada pela forma estendida da equação de Debye-Hückel, proposta por PITZER (1980) para forças eletrostáticas:

$$\ln \gamma_i^{*LR} = - \left(\frac{1000}{M_w} \right)^{0.5} A_\phi \left[\left(\frac{2c_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{0.5}) + \frac{(c_i^2 I_x^{0.5} - 2 I_x^{1.5})}{(1 + \rho I_x^{0.5})} \right] \quad (4.20)$$

onde: A_ϕ é o parâmetro de Debye-Huckel.

$$A_\phi = 1,4 \times 10^6 d_w^{1/2} / (D_w T)^{3/2} \quad (4.21)$$

e ainda:

$$I_x = \frac{1}{2} \sum x_i c_i^2 \quad \text{e} \quad D_w = -31,61 + \frac{32733,43}{T}$$

I_x é a força iônica com base na fração molar, x_i é a fração molar do íon i , D_w é a constante dielétrica da água, d_w é a densidade da água e ρ é um parâmetro de ajuste. ACHARD et alii (1994b) encontraram que as predições foram significativamente melhores para grandes valores de ρ , sendo um valor ótimo o de 17,1.

4.2.2 Contribuição de Curto Alcance ao Coeficiente de Atividade

Para a contribuição de curto alcance, foram utilizadas duas alternativas: a forma original do UNIFAC para equilíbrio líquido-vapor (SKJOLD-JORGENSEN et alii, 1979) e o método ASOG, conforme proposto por KOJIMA & TOCHIGI (1979).

Segundo estes dois métodos o termo de curto alcance foi encontrado como a soma de uma contribuição residual e outra combinatorial (seção 1.5.2.2)

No caso do UNIFAC os parâmetros de interação a_{mn} e a_{nm} (dois por cada par de grupos) para grupos não iônicos foram obtidos da literatura para equilíbrio líquido-vapor (SKJOLD-JORGENSEN et alii, 1979; GMEHLING et alii, 1982). Os parâmetros de interação entre espécies iônicas e não iônicas foram calculadas de acordo com ACHARD et alii (1994b). No caso do ASOG os parâmetros de interação foram obtidos de KOJIMA & TOCHIGI (1979) e CORREA et alii (1997). Maiores detalhes sobre os parâmetros de interação são fornecidos no item Resultados e Discussão.

Na utilização dos modelos UNIFAC e ASOG a contribuição de curto alcance foi incorporado o efeito da solvatação. As equações de solvatação têm base na definição de número de hidratação para cada íon, que corresponde ao número de moléculas de água assumidas serem quimicamente ligadas às espécies carregadas. Os parâmetros estruturais (UNIFAC) das espécies hidratadas serão:

$$R_k^H = R_k + N_{h_k} R_1 \quad (4.22)$$

$$Q_k^H = Q_k + N_{h_k} Q_1 \quad (4.23)$$

onde R_1 e Q_1 referem-se à água, e N_{h_k} representa o número de hidratação do grupo k .

As frações molares, que correspondem ao estado hidratado para água (composto 1) e as outras espécies solvatadas, são respectivamente:

$$x_1^H = \frac{x_1 - \sum_{j=2}^N N_{hj} x_j}{1 - \sum_{j=2}^N N_{hj} x_j} \quad (4.24)$$

$$x_i^H = \frac{x_i}{1 - \sum_{j=2}^N N_{hj} x_j} \quad (4.25)$$

A relação entre os coeficientes de atividade de água e das espécies iônicas será:

$$\gamma_1^{SR} = \gamma_1^{SR,H} \frac{x_1^H}{x_1} \quad (4.26)$$

$$\gamma_i^{SR} = \gamma_i^{SR,H} \frac{x_i^H}{x_i} \left[\gamma_1^{SR,H} \frac{x_1^H}{x_1} \right]^{-N_{hi}} \quad \text{para } y \neq 1 \quad (4.27)$$

Os coeficientes de atividade $\gamma_1^{SR,H}$ e $\gamma_i^{SR,H}$ foram calculados com o modelo UNIFAC ou ASOG, usando as frações molares e os parâmetros estruturais das espécies hidratadas. Logo as Equações (4.26) e (4.27) foram usadas para calcular γ_1^{SR} e γ_i^{SR} , empregados na Equação (4.19).

4.2.3 Cálculo das Verdadeiras Concentrações

Um sistema de equações foi desenvolvido para calcular as concentrações das espécies nas misturas aquosas. Este sistema está baseado nas relações de equilíbrio, na hipótese de eletroneutralidade e nos balanços estequiométricos. Precisa-se das concentrações iniciais de água e ácidos, assim como das constantes de dissociação que descrevem o equilíbrio químico. O desenvolvimento de equações é ilustrado com

um exemplo específico, para ácido cítrico. As seguintes reações de dissociação foram consideradas:



Usando as relações de concentrações molares na forma indicada em 4.1.3, a condição de eletroneutralidade e as equações de balanço de massa, o seguinte sistema de equações foi formulado:

$$K_1 = \mathbf{K}_1 \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{H}_2 \text{ Citric}^-}^*}{\gamma_{\text{H}_3 \text{ Citric}}^*} \frac{v_m^L}{v_w^{\text{ol}}} \quad (4.31)$$

$$K_2 = \mathbf{K}_2 \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{H Citric}^{--}}^*}{\gamma_{\text{H}_2 \text{ Citric}^-}^*} \frac{v_m^L}{v_w^{\text{ol}}} \quad (4.32)$$

$$K_3 = \mathbf{K}_3 \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{Citric}^{---}}^*}{\gamma_{\text{H Citric}^{--}}^*} \frac{v_m^L}{v_w^{\text{ol}}} \quad (4.33)$$

$$K_w = \mathbf{K}_w \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{OH}^-}^*}{a_w} \left(\frac{v_m^L}{v_w^{\text{ol}}} \right)^2 \quad (4.34)$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} + c_{\text{H}_2 \text{ Citric}^-} + 2 c_{\text{H Citric}^{--}} + 3 c_{\text{Citric}^{---}} \quad (4.35)$$

$$c_{oH_3Citric} = c_{H_3Citric} + c_{H_2Citric^-} + c_{HCitric^{--}} + c_{Citric^{---}} \quad (4.36)$$

$$c_{oH_2O} = c_{H_2O} + c_{OH^-} \quad (4.37)$$

Como as concentrações e coeficientes de atividade das diferentes espécies não podem ser calculados independentemente, o sistema anterior foi resolvido usando um procedimento iterativo que procura a convergência das relações de concentrações molares em cada nível de concentração inicial do ácido e para cada conjunto de parâmetros de interação do UNIFAC ou ASOG. Neste procedimento a concentração de H^+ foi calculada resolvendo o sistema de equações apresentado acima. Neste caso do ácido cítrico foi obtida uma equação da seguinte forma:

$$K_w \left(\frac{1}{c_{H^+}} \right)^2 - 1 + \frac{c_{oH_3Citric} \left(\frac{1}{c_{H^+}} \right) \sum_{j=1}^{nd} \left(v_j \left(\frac{1}{c_{H^+}} \right)^j \prod_{k=1}^j K_k \right)}{1 + \sum_{j=1}^{nd} \left(\left(\frac{1}{c_{H^+}} \right)^j \prod_{k=1}^j K_k \right)} = 0 \quad (4.38)$$

Os cálculos das concentrações das outras espécies presentes na solução ($H_3Citric$, $H_2Citric^-$, $HCitric^{--}$, $Citric^{---}$, OH^- and H_2O) foram realizados posteriormente, usando a concentração do H^+ com as Equações (4.31 a 4.37), como sugerido por ACHARD et alii (1994a).

As atividades de água ($a_w = \gamma_w x_w$) foram calculadas para as soluções de eletrólitos apresentadas neste trabalho, usando as verdadeiras concentrações para as espécies presentes na mistura, obtidas segundo o procedimento acima.

4.2.4 Divisão em grupos das moléculas de Ácidos Orgânicos

A divisão de grupos para os ácidos orgânicos foi realizada segundo os grupos tradicionais do UNIFAC ou do ASOG. Os íons (COO^- , OH^- , e H^+) foram também considerados como grupos e os parâmetros de volume e de área do UNIFAC para estes grupos foram obtidos de ACHARD et alii (1994a). Para o modelo ASOG usaram-se as considerações feitas por CORREA et alii (1997) para ânions e cátions hidratados. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores de R_k e Q_k utilizados para o modelo UNIFAC, e na Tabela 4.4 os valores de v_i e v_{ki} para o ASOG.

Tabela 4.3 Valores de Volume (R_k) e Area (Q_k) de grupo, aplicados em UNIFAC

Grupos	R_k	Q_k
COOH	1,3013	1,2240
CH ₂	0,6744	0,5400
CH	0,4469	0,2280
C	0,2195	0,0000
OH	1,0000	1,2000
COO ⁻	1,3013	1,2240
OH ⁻	0,3912*	0,5354*
H ⁺	0,4661*	0,6018*

*Esses valores foram retirados de ACHARD et alii (1994a), os demais de GMEHLING et alii (1982).

Tabela 4.4 Valores de v_i (átomos não-hidrogênio na molécula) e v_{ki} (átomos não hidrogênio no grupo) aplicados para o modelo ASOG*

Espécies-soluto	v_i	v_{ki}					
		COO	CH	OH	COO ⁻	OH ⁻	H ⁺
Ac. Cítrico	13	9,0	2,5	1,0	-	-	-
Ac. Cítrico ⁻	13	6,0	2,5	1,0	3,0	-	-
Ac. Cítrico ²⁻	13	3,0	2,5	1,0	6,0	-	-
Ac. Cítrico ³⁻	13	-	2,5	1,0	9,0	-	-
Ac. Málico	9	6,0	1,8	1,0	-	-	-
Ac. Málico ⁻	9	3,0	1,8	1,0	3,0	-	-
Ac. Málico ²⁻	9	-	1,8	1,0	6,0	-	-
Ac. Tartárico	10	6,0	1,6	2,0	-	-	-
Ac. Tartárico ⁻	10	3,0	1,6	2,0	3,0	-	-
Ac. Tartárico ²⁻	10	-	1,6	2,0	6,0	-	-
OH ⁻	1,0	-	-	-	-	1,0	-
H ⁺	2,959	-	-	-	-	-	4,734

*calculados segundo KOJIMA & TOCHIGI (1979)

Os grupos C, CH, CH₂ são subgrupos de um mesmo grupo principal e apesar de terem diferentes valores de R_k e Q_k no UNIFAC, são considerados como um único grupo para as interações com outros grupos. No modelo ASOG acontece algo semelhante, os valores de v_{ki} para esses grupos são diferentes (0,8 para CH, 0,5 para C e 1 para CH₂) mas eles são somados e apresentados na Tabela 4.4 como um grupo único (CH). Para os cálculos de v_i e v_{ki} do íon H⁺ foram adaptadas as sugestões apresentadas por CORREA et alii (1997) no caso de cátions hidratados. Assim, para H⁺, v_i é considerado igual a Nh (número de hidratação) e v_{ki} igual a 1,6 Nh.

Tanto no caso do UNIFAC como no do ASOG foi utilizado como número de hidratação para H⁺ o valor Nh=2,959, adotando a recomendação de ACHARD et alii (1994a). Da mesma forma que estes autores, neste trabalho considerou-se que os demais grupos iônicos presentes nas soluções de ácidos orgânicos (OH⁻ e COO⁻) não eram solvatados.

4.2.5 Programa de Cálculo do Equilíbrio de Fases

O programa em Linguagem C⁺⁺, desenvolvido inicialmente para modelagem (ajuste de parâmetros) e depois para a predição de valores do coeficiente de atividade e da atividade de água, está composto das seguintes funções:

Principal: Lê os valores iniciais dos parâmetros a serem ajustados e envia o programa para a função **mrqmin**. Este processo é iterativo, imprimindo para cada iteração o conjunto de parâmetros encontrados, o valor da função objetivo e os últimos valores calculados de atividade de água, que serão também salvados num arquivo de dados. As iterações são realizadas enquanto a diferença dos valores da função objetivo atual e anterior seja maior que determinada tolerância (0,00001). O programa termina quando essa tolerância é conseguida ou quando o valor da função objetivo não melhora por um número de iterações determinado pelo usuário.

mrqmin: Esta função envia o programa para a função **mrqcof**, modificando os parâmetros com o emprego das matrizes obtidas com as derivadas da função objetivo em relação aos parâmetros, segundo o método de Marquardt. Para este processo é necessário a função **gaussj** (solução de matrizes pelo método de Gauss-Jordán) .

mrqcof: Aqui se realiza a função **funcs** por cada dado proporcionado ao programa (valores de fração mássica dos solutos, densidade, etc.). Os valores da função objetivo (Equação 4.39) obtidos para cada ponto são somados e também é formada a matriz das derivadas (somatória das derivadas em cada ponto), segundo o método de Marquardt.

funcs: Esta função lê os dados de fração mássica, densidade, peso molecular, valores das constantes de dissociação, temperaturas, número de dissociações, correspondentes para cada ponto, segundo a mistura a tratar. Converte as frações mássicas em

concentrações molares. Usando esses valores e as equações propostas faz o cálculo da concentração de H^+ pelo método iterativo da **secante** para encontrar uma raiz da equação polinomial. Logo após determina as demais concentrações e envia todos esses valores à função **UNIFAC** ou **ASOG** para calcular os coeficientes de atividade assimétricos para cada componente e a atividade de água. Com os valores de coeficientes de atividade assimétricos e atividade de água recalcula as relações de concentrações molares segundo as Equações (4.31) a (4.34). Este procedimento é iterativo até conseguir que os valores das relações de concentrações não mais variem. Então o último valor de atividade de água será considerado como o valor calculado nesse ponto para o conjunto de parâmetros assumido.

UNIFAC ou ASOG: são as funções onde são calculados os coeficientes de atividade assimétricos segundo cada modelo. Aqui as concentrações molares são convertidas em frações molares para serem usadas no cálculo dos coeficientes de atividade combinatorial, residual, de Debye-Hückel, coeficiente de atividade de cada componente (exceto o solvente) a diluição infinita de todos os solutos, coeficiente de atividade assimétrico e atividade de água.

Um fluxograma do procedimento resumido realizado pelo programa é mostrado na Figura 4.2,

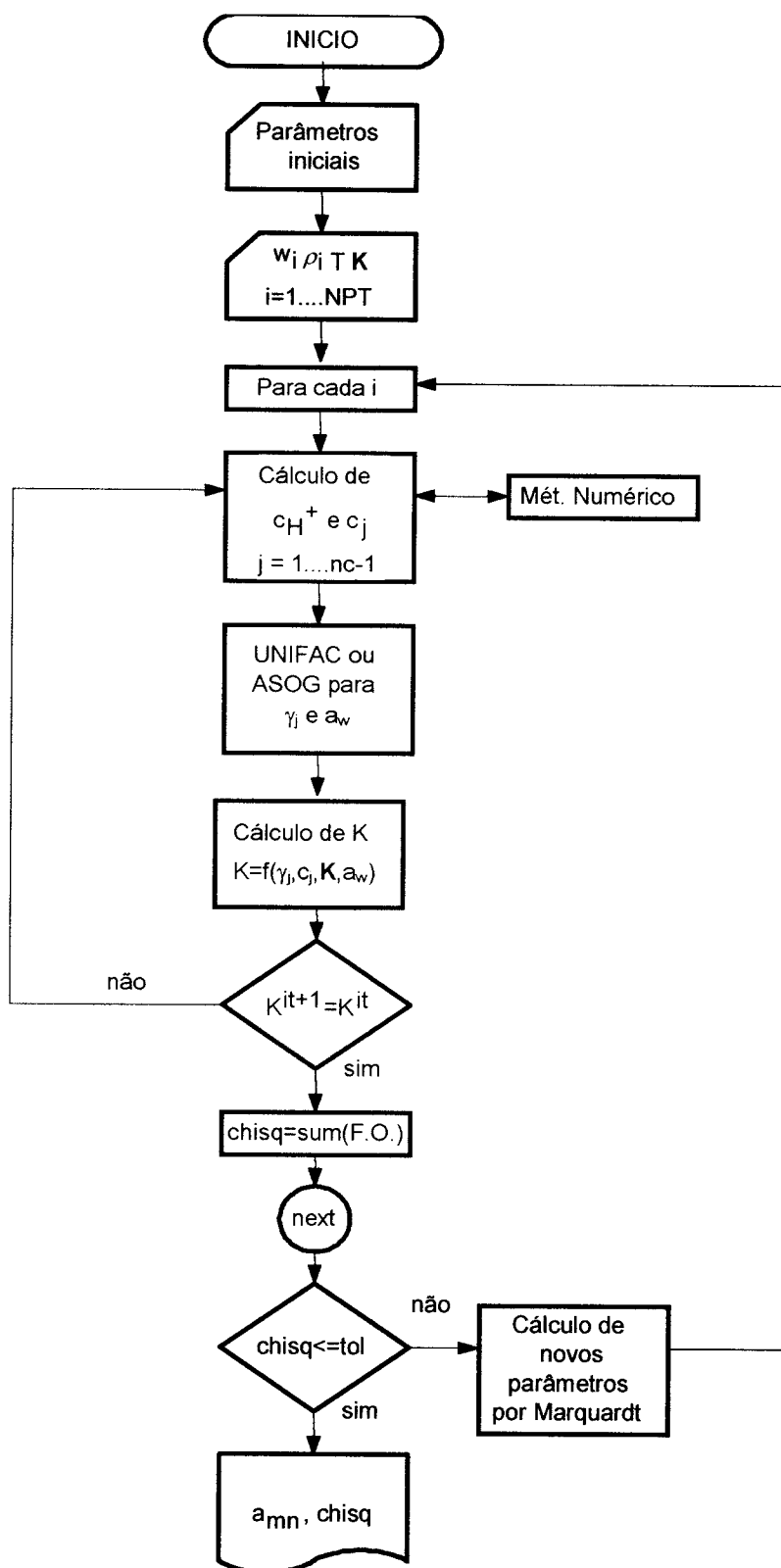


Figura 4.2 Diagrama de Blocos do programa desenvolvido para cálculo de a_w considerando o fenômeno de dissociação, em uma mistura contendo ácidos orgânicos.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais determinados para as soluções de ácidos orgânicos às temperaturas de 25, 30 e 35°C estão tabelados no Anexo 4.1.

A avaliação da qualidade das predições da atividade de água e o reajuste de parâmetros foi feito empregando a minimização da seguinte função objetivo:

$$F.O. = \sum_{i=1}^N \frac{|a_{wi}(\text{calc}) - a_{wi}(\text{exp er.})|}{a_{wi}(\text{exp er.})} \quad (4.39)$$

No reajuste de parâmetros foi utilizado simultaneamente o conjunto de dados experimentais obtidos para as soluções binárias de ácidos orgânicos, pois tais compostos possuem os mesmos grupos em sua estrutura.

4.3.1 Modelo UNIFAC

Inicialmente foram utilizados os parâmetros disponíveis na literatura para UNIFAC tradicional (GMEHLING et alii, 1982) referentes às interações entre os grupos: COOH, CH₂, CH, C, OH e H₂O. Os outros parâmetros para interações destes grupos com íons foram calculados segundo o procedimento recomendado por ACHARD et alii (1994). Esta metodologia considera que os parâmetros de interação podem ser obtidos como a diferença entre as energias de interação de grupos diferentes e as de grupos iguais:

$$a_{m n} = u_{m n} - u_{n n} \quad (4.40)$$

$$a_{n m} = u_{n m} - u_{m m} \quad (4.41)$$

onde $u_{mn} = u_{nm}$ representa a energia de interação entre os grupos m e n ; já u_{mm} e u_{nn} são as energias de interação entre dois grupos iguais m ou n . Os valores de u_{mm} sugeridos pelos autores encontram-se na Tabela 4.5. Os autores também obtiveram valores para as energias de interação entre os grupos tradicionais do UNIFAC e os grupos iônicos. Empregando estes dois últimos conjuntos de dados foi possível calcular os parâmetros de interação entre os grupos tradicionais e os grupos iônicos e dos grupos iônicos entre si, com exceção dos parâmetros COOH com íons.

Tabela 4.5 Energias de interação de grupos, entre grupos iguais

Group interaction	u_{mm} (K)
Cation-Cation	2500
Anion-Anion	2500
Alcano-Alcano	746,3
Álcool-Álcool	-497,3
H ₂ O - H ₂ O	-700,0

Fonte: ACHARD et alii (1994b)

Usando estes parâmetros a predição obtida não foi satisfatória resultando em erro médio, segundo a função objetivo, de 1,53%. Considerando que os ácidos orgânicos empregados neste trabalho são estruturas moleculares contendo grupos fortemente polares na mesma molécula, os parâmetros entre os seguintes grupos foram reajustados: COOH, OH e H₂. A opção por reajustar estes parâmetros leva em consideração as observações recentes encontradas na literatura acerca das dificuldades dos métodos de contribuição de grupos diferenciarem substâncias isoméricas e, em particular, de incorporarem o efeito de proximidade derivado da presença em uma mesma estrutura de grupos fortemente polares, como nas moléculas de aminoácidos, açúcares, polióis e naturalmente ácidos orgânicos contendo hidroxilas (ABILDSKOV et alii, 1996).

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 mostram as atividades de água experimentais e calculadas usando o modelo UNIFAC modificado para eletrólitos com os novos parâmetros ajustados. O desvio médio entre os valores de a_w medidos e calculados

para os três ácidos juntos foi de 0,38%, valor pouco acima do desvio indicado pelos fabricantes para o equipamento utilizado na determinação experimental da atividade de água (0,003 unidades de a_w) e pouco acima do máximo desvio padrão experimental observado (0,0015 unidades de a_w). O conjunto de parâmetros utilizados encontra-se no Anexo 4.2. Deve-se observar que foram reajustados 4 parâmetros de interação de grupos ($a_{\text{COOH-OH}}$, $a_{\text{OH-COOH}}$, $a_{\text{H}_2\text{O-COOH}}$, $a_{\text{COOH-H}_2\text{O}}$), mas incluindo a dependência da temperatura na forma da equação (3.4). Deve-se também mencionar que tentativas anteriores de reajustar parâmetros de interação envolvendo os grupos iônicos não forneceram resultados satisfatórios, aparentemente confirmando outras observações da literatura que as dificuldades encontradas na modelagem e predição advém principalmente do efeito não considerado da presença de grupos fortemente polares na mesma estrutura molecular. Como pode ser verificado pelas Figuras 4.3 a 4.5 o reajuste dos parâmetros mencionados garantiu uma boa descrição dos resultados experimentais com o emprego do modelo UNIFAC modificado.

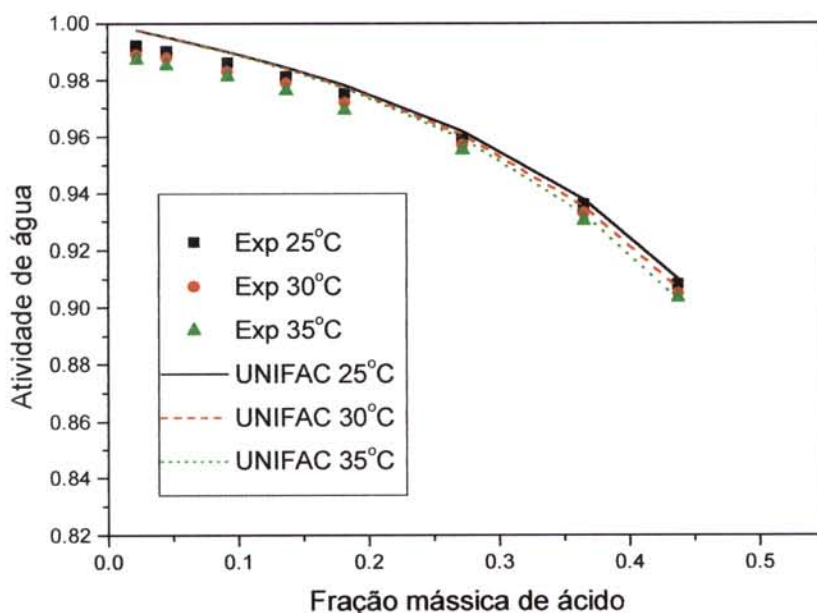


Figura 4.3 Resultados do ajuste pelo modelo UNIFAC, para ácido cítrico.

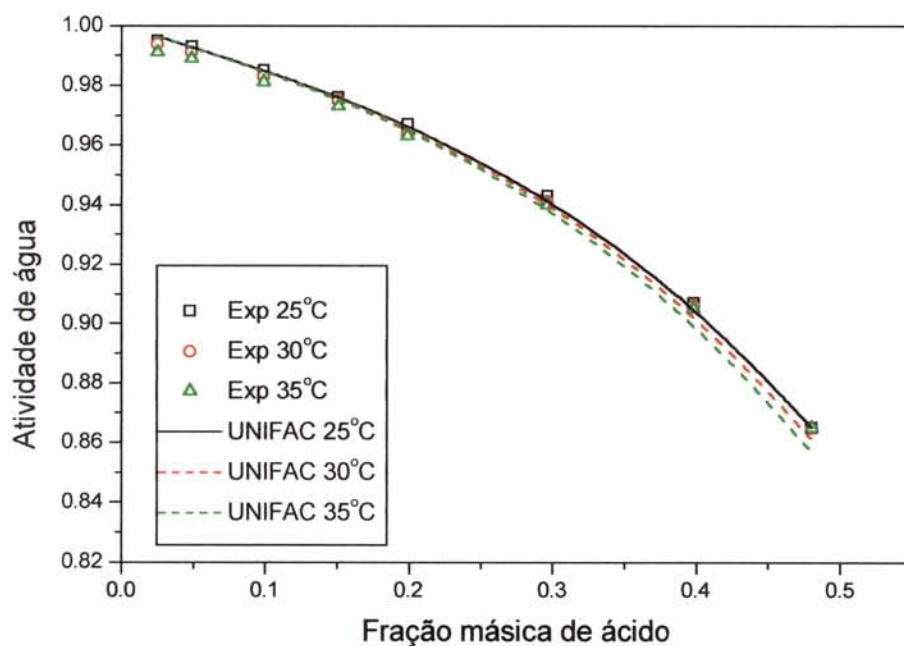


Figura 4.4 Resultados do ajuste pelo modelo UNIFAC para ácido málico

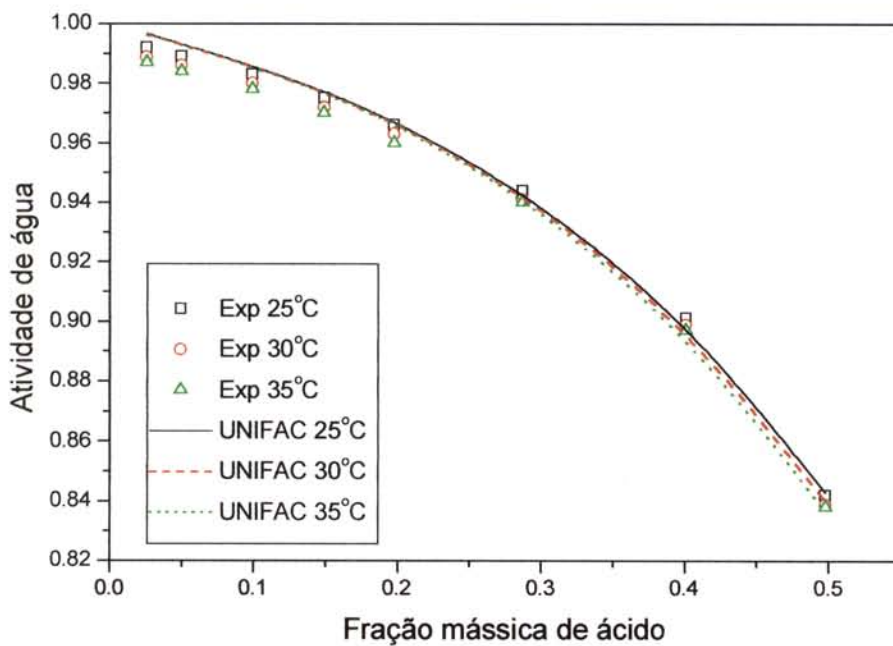


Figura 4.5 Resultados do ajuste pelo modelo UNIFAC para ácido tartárico

4.3.2 Modelo ASOG

Os parâmetros de interação usados no modelo ASOG para os grupos COOH, CH₂, CH, C, OH e H₂O foram inicialmente os citados por KOJIMA & TOCHIGI (1986). Foi também empregado o parâmetro para cátion hidratado, calculado por CORREA et alii (1997) para interação entre cátions como Na⁺, Ca²⁺, Li⁺, K⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ e H₂O, para a estimativa da interação do íon H⁺ hidratado e água. Os parâmetros não encontrados na literatura para interações entre íons e todos os grupos foram zerados. Uma predição realizada usando este conjunto de parâmetros resultou em um desvio médio entre valores de a_w calculados e experimentais, para todo o conjunto de dados, de 0,97%. Em função deste resultado procedeu-se a um reajuste dos parâmetros relacionados com íons, incluindo o H⁺ hidratado e outros grupos iônicos, mas não foi encontrada qualquer melhora significativa no desvio médio dos valores de a_w calculados com relação aos experimentais. Um reajuste dos parâmetros de interação entre os grupos COOH, OH e H₂O, como no caso de UNIFAC, reduziu o desvio médio para 0,53%. Neste último processo de reajuste os valores da interação entre o H⁺ hidratado e H₂O também foram reajustados, mas todas as outras interações envolvendo íons foram zeradas, já que não traziam melhora significativa. Os parâmetros da literatura e os ajustados neste trabalho encontram-se no Anexo 4.2. Nas Figuras 4.6 a 4.8 são mostrados os dados experimentais e os resultados dos ajustes.

Na Tabela 4.3 pode-se observar os desvios médios encontrados para cada ácido e em cada temperatura, comparando os resultados obtidos para os modelos, UNIFAC e ASOG. Os desvios gerados com o ASOG são sistematicamente maiores do que os correspondentes no modelo UNIFAC e, embora o desvio médio global não seja tão elevado (0,53%), o comportamento descrito pelo ASOG não condiz com os resultados experimentais, com a exceção do sistema contendo ácido tartárico.

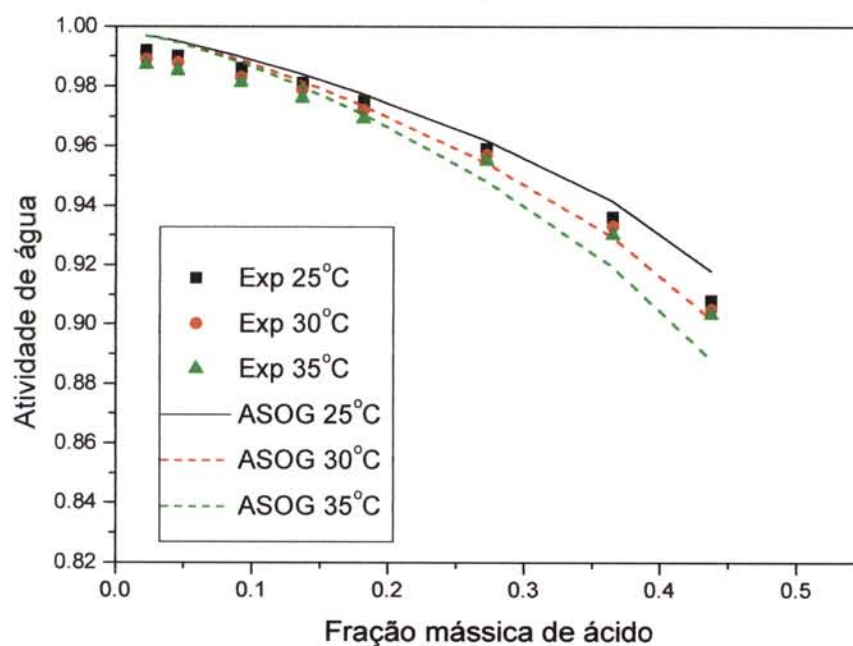


Figura 4.6 Resultados do ajuste pelo modelo ASOG, para ácido cítrico

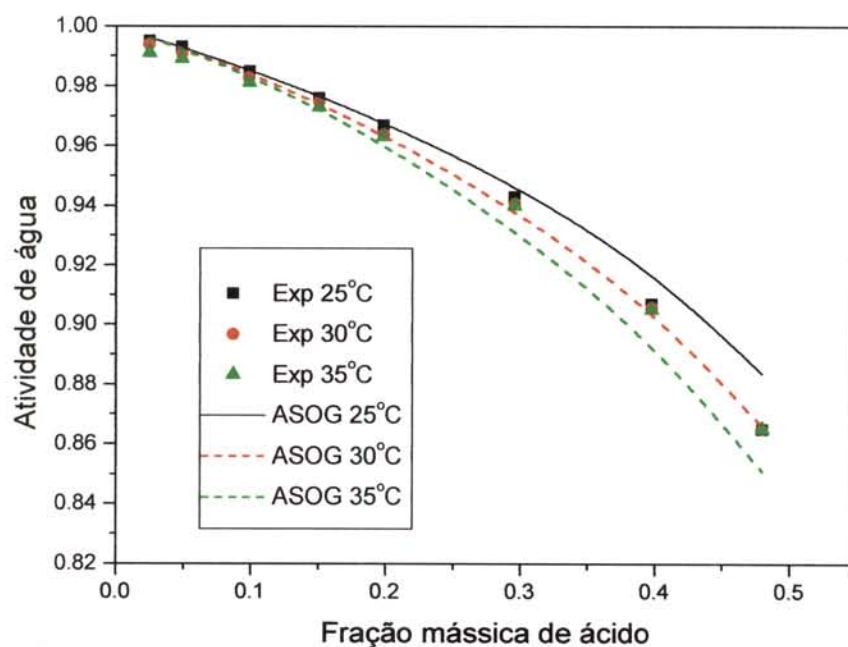


Figura 4.7 Resultados do ajuste pelo modelo ASOG, para ácido málico

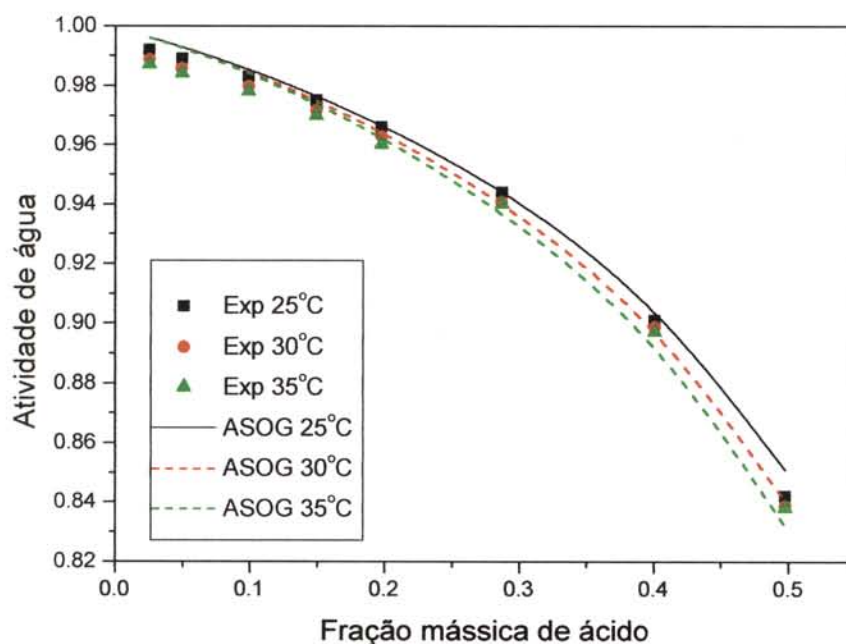


Figura 4.8 Resultados do ajuste pelo modelo ASOG para ácido tartárico

Tabela 4.3 Desvios médios relativos (%) entre a_w experimental e calculada

Misturas	UNIFAC	ASOG
Ácido cítrico		
25°C	0,36	0,48
30°C	0,31	0,42
35°C	0,37	0,85
Ácido málico		
25°C	0,03	0,47
30°C	0,13	0,15
35°C	0,27	0,68
Ácido tartárico		
25°C	0,22	0,36
30°C	0,24	0,27
35°C	0,32	0,49

O motivo aparente do pior desempenho do ASOG observado neste trabalho é uma tendência a superestimar a influência da temperatura sobre a atividade de água. Diversas tentativas de evitar este comportamento foram feitas, fixando-se um intervalo mais restrito para a variação daquela parcela dos parâmetros do ASOG dependente da temperatura, durante o processo de reajuste dos parâmetros mencionado anteriormente. Como pode-se observar na Tabela de parâmetros ASOG no Anexo 4.2, os valores desta parcela dependente da temperatura é bem menor no caso dos parâmetros reajustados, em comparação com os outros parâmetros obtidos na literatura. Mas, mesmo com este procedimento, conforme os gráficos 4.6 e 4.7 indicam, os resultados de atividade de água calculados com o ASOG superestimam a influência da temperatura.

Diferentes fatores podem concorrer para este resultado. É possível que o efeito da temperatura, conforme indicado pelos outros parâmetros de contribuição de grupos do ASOG obtidos da literatura e não reajustados neste trabalho, seja o responsável pelo mesmo. Por outro lado, deve-se também considerar a possibilidade que a transição da convenção simétrica para a assimétrica seja melhor realizado com UNIFAC do que com ASOG. Esta transição de uma convenção para outra depende dos parâmetros de interação, mas de toda forma com os parâmetros disponíveis na literatura e com os poucos reajustados neste trabalho ela se comportou melhor com o UNIFAC do que com o ASOG.

Quanto a este aspecto, deve-se ainda considerar que os coeficientes de atividade e as concentrações dos eletrólitos são calculados em um processo simultâneo, de forma que coeficientes de atividades com valores diferentes geram concentrações das espécies diferentes e vice-versa. As Figuras 4.9 e 4.10 representam os coeficientes de atividades pela convenção assimétrica para o ácido cítrico não-dissociado e para o ácido cítrico com três dissociações, em função da concentração total de ácido cítrico.

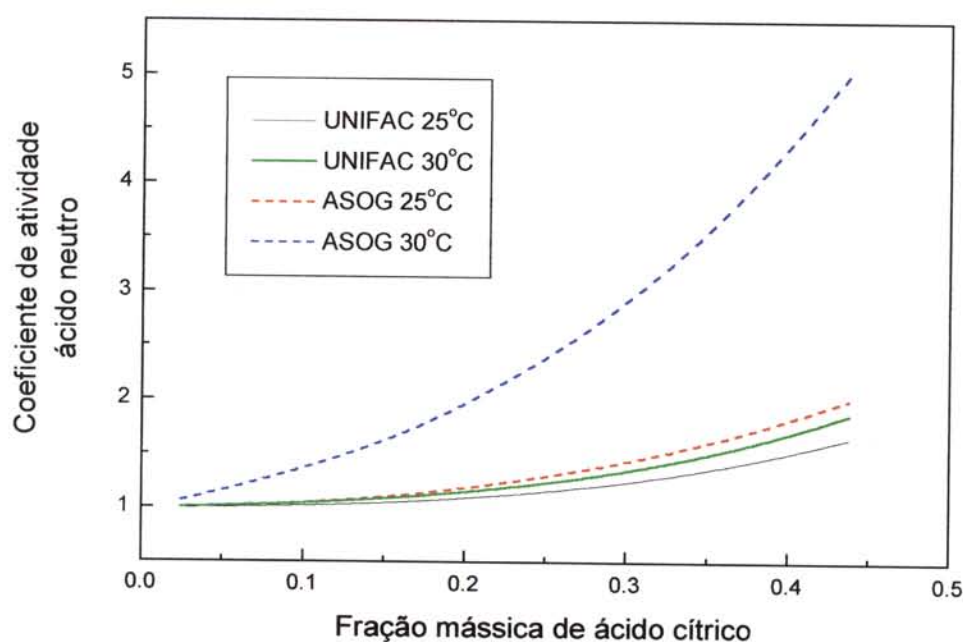


Figura 4.9 Avaliação do coeficiente de atividade do ácido cítrico não dissociado encontrado pelos modelos UNIFAC e ASOG, em uma solução aquosa de ácido cítrico.

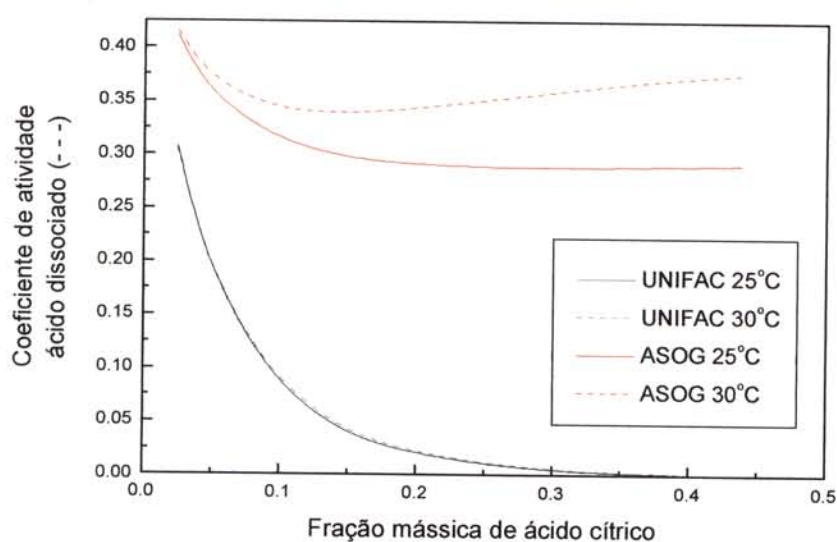


Figura 4.10 Avaliação do coeficiente de atividade do ácido cítrico com três dissociações, encontrado pelos modelos UNIFAC e ASOG, em uma solução aquosa de ácido cítrico.

Como se vê os dois modelos geram coeficientes muito diferentes sendo que, no caso do ASOG, a influência da temperatura é muito mais acentuada. Embora não se disponha de dados experimentais diretos destes coeficientes de atividade para indicar qual resultado seria mais correto, deve-se observar que o impacto destas diferenças de valores sobre as verdadeiras concentrações das espécies presentes acaba interferindo no valor calculado para a atividade de água. Outra possibilidade de verificar a eficiência destes modelos no cálculo de coeficientes de atividade de eletrólitos é a predição do pH que será apresentada no próximo item.

4.3.3 Predição do pH em uma solução de ácido cítrico

Para soluções não-ideais o pH pode ser encontrado como:

$$\text{pH} = -\log_{10}(\gamma_{\text{c}_{\text{H}^+}}^* \text{c}_{\text{H}^+}) \quad (4.42)$$

onde $\gamma_{\text{c}_{\text{H}^+}}^*$ é o coeficiente de atividade de H^+ na escala de concentração.

Usando os modelos UNIFAC e ASOG com os parâmetros determinados na seção 4.2 foi realizada uma modificação do programa de predição de a_w , para predizer o valor do pH numa mistura binária: ácido cítrico-água, em diferentes concentrações de ácido. Medidas do pH experimentais foram realizadas para verificar a predição (ver Anexo 4.1). O resultado da predição para o modelo UNIFAC teve um grande êxito, com um desvio médio relativo entre dados experimentais e calculados de 2,54%. O mesmo não ocorreu para o caso do ASOG. Isto pode ser observado na Figura 4.11, onde a linha verde é a predição feita com os parâmetros ajustados às três temperaturas (25, 30 e 35°C), enquanto que a linha azul refere-se ao ajuste dos parâmetros para ASOG usando só os valores experimentais de a_w a 25°C. Neste último caso os valores preditos ficaram perto dos valores de pH ideal e muito longe

dos valores experimentais. O pH ideal foi calculado pela equação (4.43) abaixo, admitindo que os coeficientes de atividade de todas as espécies presentes são iguais a um (pH de uma solução ideal de eletrólitos).

$$\text{pH}^{\text{ideal}} = -\log(c_{\text{H}^+}) \quad (4.43)$$

Deve-se enfatizar que a curva de pH para o ASOG obtida com os parâmetros ajustados aos valores de a_w nas três temperaturas não é só ruim do ponto de vista quantitativo, como também é errônea do ponto de vista qualitativo, descrevendo um aumento do pH à medida que a concentração total de ácido aumenta. Em função dos resultados fracos e em alguns casos errôneos obtidos com o ASOG, decidiu-se não mais empregá-lo na continuidade deste trabalho.

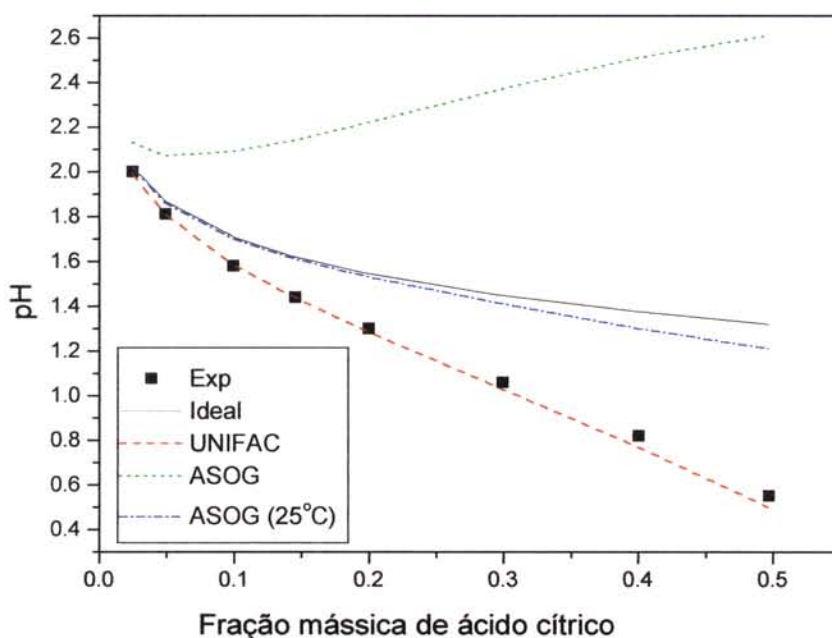


Figura 4.11 Predição de pH em uma solução aquosa de ácido cítrico a 25°C

4.3.4 Predição de a_w numa mistura de ácidos

Para testar os parâmetros de interação obtidos para os grupos químicos que compõem os ácidos orgânicos, usando UNIFAC, foi preparada uma solução ternária: ácido cítrico-ácido tartárico-água. As medidas experimentais de atividade de água e densidade a 25°C desta solução são apresentadas no Anexo 4.1. A predição dos valores de atividade de água gerou um desvio médio relativo de 0,06%, sendo que os valores calculados estão muito próximos dos experimentais, com uma variação máxima de 0,001 unidades de a_w .

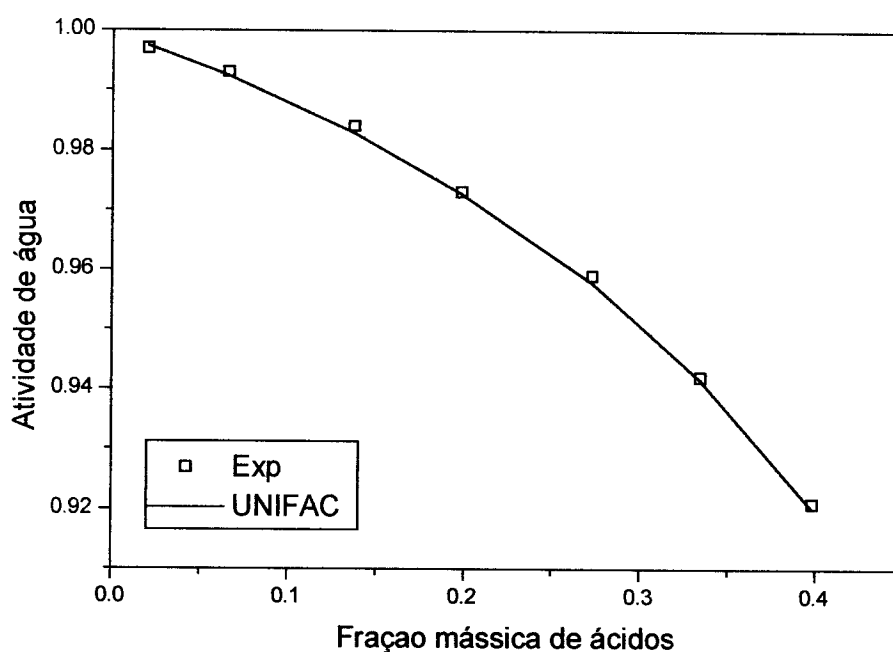


Figura 4.12 Predição de atividade de água, utilizando UNIFAC, em uma mistura ternária: ácido cítrico-ácido tartárico-água, a 25°C.

4.3.5 Predição de a_w em soluções de sais

Sais de ácidos orgânicos são usados para reduzir a_w em produtos de umidade intermediária. Sais do ácido tartárico, usados em produtos para diabéticos (geléias, cremes de frutas, etc.), podem contribuir com o controle da atividade de água junto com a melhora de outras propriedades, como o sabor ou atuando como agentes sequestrantes. Também na atualidade está sendo proposto o uso de sais diferentes do cloreto de sódio, assim como soluções de ácidos orgânicos, para os processos de desidratação osmótica. Daí a importância de predizer a_w em soluções aquosas destes sais.

Neste trabalho foram previstas as atividades de água de dois sais do ácido tartárico: tartarato de sódio e tartarato de potássio. Os valores experimentais medidos encontram-se no Anexo 4.1. Na predição da a_w destes sais foi usado o modelo UNIFAC, tal como foi descrito anteriormente considerando a dissociação do ácido tartárico. Os íons sódio e potássio conformaram novos grupos, assim como também novas espécies presentes na solução, participando do balanço de massa e de eletro-neutralidade; assim:

$$2 \left[\text{K}_2 \text{Tartarato} \right]_0 = \left[\text{K}^+ \right] \quad (4.44)$$

$$\left[\text{H}^+ \right] + \left[\text{K}^+ \right] = \left[\text{OH}^- \right] + \left[\text{H Tartaric}^- \right] + 2 \left[\text{Tartaric}^{--} \right] \quad (4.45)$$

Nas equações anteriores foi tomado como exemplo o íon K^+ , mas para o íon Na^+ procedeu-se de igual forma. Os parâmetros de interação entre estes grupos e os correspondentes ao ácido e água foram tomados de ACHARD et alii (1994a) e calculados segundo sugerido por eles. Estes parâmetros encontram-se no Anexo 4.2. Na Figura 4.11 são mostrados os valores experimentais (Anexo 4.1) e as curvas de predição para os dois sais (tartarato de sódio e de potássio).

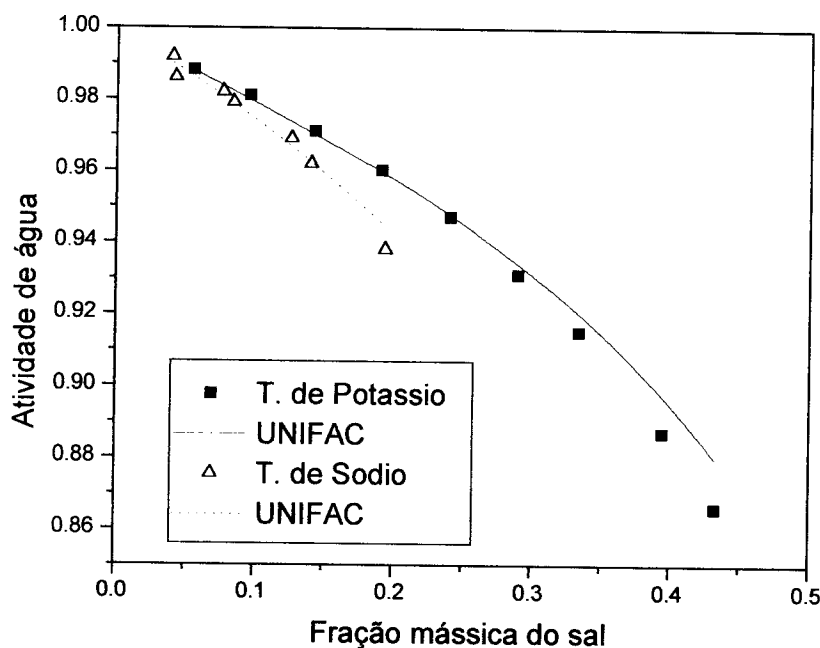


Figura 4.13 Dados experimentais e preditos para soluções de tartarato de potássio e sódio a 25°C

Os desvios médios preditos entre os valores de a_w calculados e experimentais foram de 0,23% para o tartarato de sódio e 0,49% para o tartarato de potássio. Da Figura 4.11 pode ser observado que as previsões foram boas, considerando que não foram ajustados novos parâmetros (VELEZMORO & MEIRELLES, 1998).

4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABILDSKOV, J.; CONSTANTINOU, L. ; GANI, R. Towards the development of a second-order approximation in activity coefficient models based on group contributions. Fluid Phase Equilibria. v. 118, pp. 1-12. 1996.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. AIChE Journal. v.40,(7), pp. 1210-1222.1994a.

- 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 Equilibria v.98, pp. 71-89. 1994b.
- BARD, A.J. Equilíbrio Químico. Harper & Row Publishers Inc., U.S.A. 1970.
- CORREA, A.; COMESAÑA, J.F.; CORREA, J.M.; SERENO, A. Measurement and prediction of water activity in electrolyte solutions by a modified ASOG group contribution method. Fluid Phase Equilibria v. 129, pp.267-283. 1997.
- COULTATE, T.P. Food, The Chemistry of its components. Royal Society of Chemistry Paperbacks. London. 1992.
- FENNEMA, O. Food Chemistry. Marcel Dekker Inc. USA. 1985.
- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDESLUND, A. Vapor-Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. v.21, pp. 118-127. 1982.
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method. Kodansha Scientific Books. Japan. 1979.
- LEVINE, I. Physical Chemistry. McGraw-Hill Co. USA. 1995.
- PITZER, K.S. Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts.. Journal of the American Chemical Society. v.102 (9), pp.2902-2906.1980.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. v.18 (4), pp. 714-722. 1979
- SOBER, H.A. Handbook of biochemistry selected data for molecular biology. CRC. USA. 1968.
- VELEZMORO, C.; MEIRELLES, A.J.A. Water activity in organic solutions. In: International Symposium on Water management in the design and distribution of quality foods. Editado por: ROSS, Y.H. Helsinki, Finlandia. p.174-177. 1998.

ANEXO 4.1
RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM SOLUÇÕES
BINÁRIAS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

A.4.1.1. Medidas de atividade de água e densidade em soluções de ácido cítrico

w	t=25°C		t=30°C		t=35°C	
(peso/peso)	a _w	densidade	a _w	densidade	a _w	densidade
0,0224	0,992	1.0065	0,989	1.0039	0,987	1.0029
0,0458	0,990	1.0154	0,988	1.0126	0,985	1.0116
0,0924	0,986	1.0331	0,983	1.0299	0,981	1.0289
0,1374	0,981	1.0502	0,979	1.0465	0,976	1.0455
0,1822	0,975	1.0672	0,972	1.0631	0,969	1.0621
0,2725	0,959	1.1016	0,957	1.0966	0,955	1.0956
0,3653	0,936	1.1369	0,933	1.1310	0,930	1.1300
0,4378	0,908	1.1645	0,905	1.1579	0,903	1.1569

A.4.1.2. Medidas de atividade de água e densidade em soluções de ácido málico

w	t=25°C		t=30°C		t=35°C	
(peso/peso)	a _w	densidade	a _w	densidade	a _w	densidade
0,025	0,995	1.0044	0,994	1.0023	0,991	1.0006
0,049	0,993	1.0155	0,991	1.0134	0,989	1.0114
0,099	0,985	1.0373	0,983	1.0352	0,981	1.0327
0,151	0,976	1.0593	0,975	1.0572	0,973	1.0542
0,199	0,967	1.0819	0,964	1.0798	0,963	1.0762
0,296	0,943	1.1274	0,941	1.1253	0,940	1.1208
0,398	0,907	1.1690	0,906	1.1669	0,905	1.1614
0,480	0,865	1.2118	0,865	1.2097	0,865	1.2033

A.4.1.3. Medidas de atividade de água e densidade em soluções de ácido tartárico

w (peso/peso)	t=25°C		t=30°C		t=35°C	
	a_w	densidade	a_w	densidade	a_w	densidade
0,0256	0,992	1.0084	0,989	1.0068	0,987	1.0051
0,0499	0,989	1.0194	0,986	1.0177	0,984	1.0159
0,0993	0,983	1.0424	0,980	1.0405	0,978	1.0385
0,1495	0,975	1.0667	0,972	1.0646	0,970	1.0624
0,1980	0,966	1.0911	0,963	1.0887	0,960	1.0864
0,2873	0,944	1.1382	0,941	1.1354	0,940	1.1328
0,4010	0,901	1.2025	0,899	1.1992	0,897	1.1962
0,4981	0,842	1.2611	0,839	1.2575	0,838	1.2541

A.4.1.4 Medidas de atividade de água e densidade em uma mistura ternária: ác. tartárico-ác. cítrico-água a 25°C.

w(peso/peso)	a_w (25°C)	densidade
0,0202	0,997	1.0062
0,0660	0,993	1.0249
0,1374	0,984	1.0556
0,1987	0,973	1.0838
0,2727	0,959	1.1194
0,3344	0,942	1.1508
0,3984	0,921	1.1845

A.4.1.5 Medidas de pH e densidade em uma mistura binária: ác. cítrico-água a 25°C.

w(peso-peso)	pH	densidade
0.0250	2.00	1.0073
0.0492	1.81	1.0168
0.0996	1.58	1.0364
0.1456	1.44	1.0547
0.2003	1.30	1.0775
0.2992	1.06	1.1203
0.4002	0.82	1.1668
0.4968	0.55	1.2143

A.4.1.6 Medidas de atividade de água e densidade em uma mistura binária: tartarato de sódio-água a 25°C.

w(peso/peso)	a_w (25°C)	densidade
0,0401	0,992	1.0204
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

A.4.1.7 Medidas de atividade de água e densidade em uma mistura binária: tartarato de potássio-água a 25°C.

w(peso/peso)	a_w (25°C)	densidade
0,0555	0,988	1,0291
0,0960	0,981	1,0615
0,1430	0,971	1,0990
0,1913	0,960	1,1376
0,2411	0,947	1,1774
0,2904	0,931	1,2168
0,3341	0,915	1,2517
0,3947	0,887	1,3002
0,4327	0,866	1,3305

ANEXO 4.2
PARÂMETROS DE INTERAÇÃO UTILIZADOS PARA OS MODELOS UNIFAC E ASOG

A.4.2.1

Parâmetros de interação de grupos a_{mn} (K) para o modelo UNIFAC (Skjold-Jorgensen et al., 1979; Gmehling et al., 1982; Achard et al., 1994a,b).

m \ n	COOH	CH ₂	OH	COO ⁻	K ⁺	Na ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ₂ O
COOH	-	315,13	1997,6 ¹ -6,714 ¹	-2500	-2500	-2500	-2500	-2500	1616,0 ¹ -5,660 ¹
CH ₂	663,5	-	986,5	-2500	-1330,4	-1119	0,0	-1150	1318
OH	-1184,9 ¹ 4,847 ¹	156,4	-	-2500	-1449,6	-1671	-3450	-1650	353,5
COO ⁻	- ²	-746,3	497,3	-	-2500	-2500	0,0	-2500	700
K ⁺	- ²	422,7	1547,7	-2500	-	-	-2500	0,0	1231,54
Na ⁺	- ²	634,7	1326,3	-2500	-	-	-2500	0,0	1101,5
OH ⁻	- ²	1753,7	452,7	0	-2500	-2500	-	-2500	-602,46
H ⁺	- ²	603,7	1347,3	-2500	0,0	0,0	-2500	-	843,76
H ₂ O	-1054,0 ¹ 2,446 ¹	300	-229,1	-2500	- 1968,46	-2098,5	-3802,46	-2356,24	-

¹ Parâmetros ajustados neste trabalho. ² Parâmetros não disponíveis na literatura.

A.4.2.2

Parâmetros de interação de grupos $a_{mn} = \exp(m+n/T)$ (K) para o modelo ASOG (KOJIMA & TOCHIGI, 1979)

		COOH	CH	OH	COO ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ₂ O
COOH	m	—	-10.9719	0.8763	0	0	0	0.3613 ¹
	n		4022.0	75.708 ¹	0	0	0	113.84 ¹
CH	m	9.7236	—	-41.25	0	0	0	-0.2727
	n	-3797.5		7686.4	0	0	0	-277.3
OH	m	-0.0559 ¹	4.7125	—	-1.1985	0	0	-5.8341
	n	126.59 ¹	-3060.0		-381.681	0	0	1582.5
COO ⁻	m	0	0	0.2833	—	0	0	-0.0178
	n	0	0	73.5196		0	0	-3.2626
OH ⁻	m	0	0	0	0	—	0	0
	n	0	0	0	0		0	
H ⁺	m	0	0	0	0	0	—	-1.6681 ¹
	n	0	0	0	0	0		-78.367 ¹
H ₂ O	m	-0.0454 ¹	0.5045	1.4318	-0.0176	0	-0.1662 ¹	—
	n	32.4209 ¹	-2382.3		-3.1082	0	-40.034 ¹	

¹ parâmetros ajustados neste trabalho

CAPÍTULO V

MODELAGEM E PREDIÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA EM MISTURAS CONTENDO AÇÚCARES E ÁCIDOS ORGÂNICOS

5.1 MISTURAS TERNÁRIAS

Depois de ter feito a modelagem da atividade de água para açúcares e para ácidos orgânicos, verificou-se a possibilidade de predição da atividade de água em misturas ternárias açúcar-ácido orgânico-água. Empregou-se para isto o modelo UNIFAC, que deu os melhores resultados para a modelagem dos ácidos orgânicos, com os parâmetros obtidos por ajuste e aqueles obtidos da literatura para UNIFAC tradicional (Capítulos 3 e 4).

As misturas ternárias escolhidas foram as seguintes: glicose-ácido cítrico-água, frutose-ácido málico-água e sacarose-ácido tartárico-água. As medidas de atividade de água para estas misturas às três temperaturas: 25, 30 e 35°C, foram realizadas para diferentes concentrações de sólidos solúveis, como explicado no Capítulo II. Os resultados experimentais são apresentados no Anexo 5.1.

Ao adicionar em uma solução ácidos orgânicos e açúcares, aparecem novas interações cujos parâmetros não foram previamente determinados. São interações entre os grupos COOH , COO^- , OH^- , H^+ , que pertencem aos ácidos orgânicos, com Anel Glicose, Anel Frutose, O e CPOH correspondentes aos açúcares. Uma primeira tentativa foi fazer uma predição das atividades de água com os parâmetros conhecidos, desconsiderando estas novas interações. Esta predição deu um desvio médio relativo de 0,43% para todo o conjunto de dados das três misturas ternárias, e na Figura 5.1 pode-se observar o resultado para uma delas (glicose-ácido cítrico-água).

Em função destas diferenças nos valores de atividade de água, decidiu-se ajustar os parâmetros de interação entre os grupos antes mencionados.

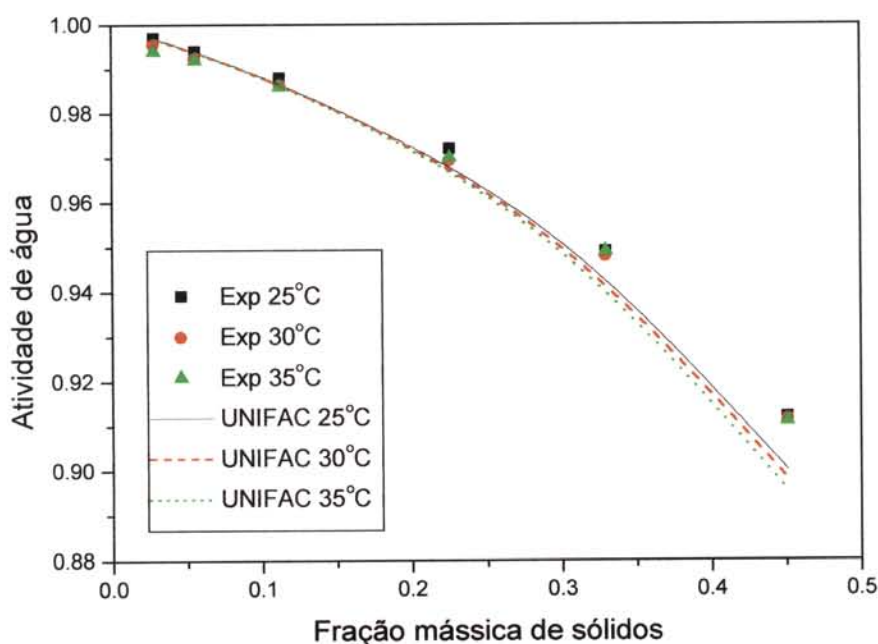


Figura 5.1 Predição de Atividade de água para uma mistura: glicose-ácido cítrico-água usando o modelo UNIFAC sem ajustar parâmetros para novas interações

Usando o programa para ajuste de parâmetros desenvolvido para ácidos, foi realizado o ajuste dos parâmetros de interação entre o grupo COOH com os grupos anel glicose, anel frutose e CPOH, encontrando um desvio médio relativo de 0,2% entre os valores de a_w preditos e os experimentais. No Anexo 5.2 encontram-se os valores destes parâmetros ajustados. Os outros parâmetros de interação entre os grupos iônicos e os grupos dos açúcares não melhoraram este resultado, motivo pelo qual decidiu-se considerar como zero essas interações. Na Tabela 5.1 observam-se os desvios médios relativos para cada mistura e para cada temperatura. Nas Figuras 5.2 a 5.4 mostram-se os valores experimentais e as curvas da modelagem obtidas. Pode-se

observar que o ajuste destes parâmetros melhorou o desvio apresentado na região de maior concentração de sólidos solúveis.

Tabela 5.1 Desvio Médio Relativo (%) entre medidas experimentais e calculadas pelo modelo UNIFAC, para misturas ternárias.

MISTURAS	Desv(%)
Glicose-ác.cítrico-água	
25°C	0.05
30°C	0.10
35°C	0.21
Frutose-ác.málico-água	
25°C	0.10
30°C	0.06
35°C	0.19
Sacarose-ác.tartárico-água	
25°C	0.22
30°C	0.29
35°C	0.39

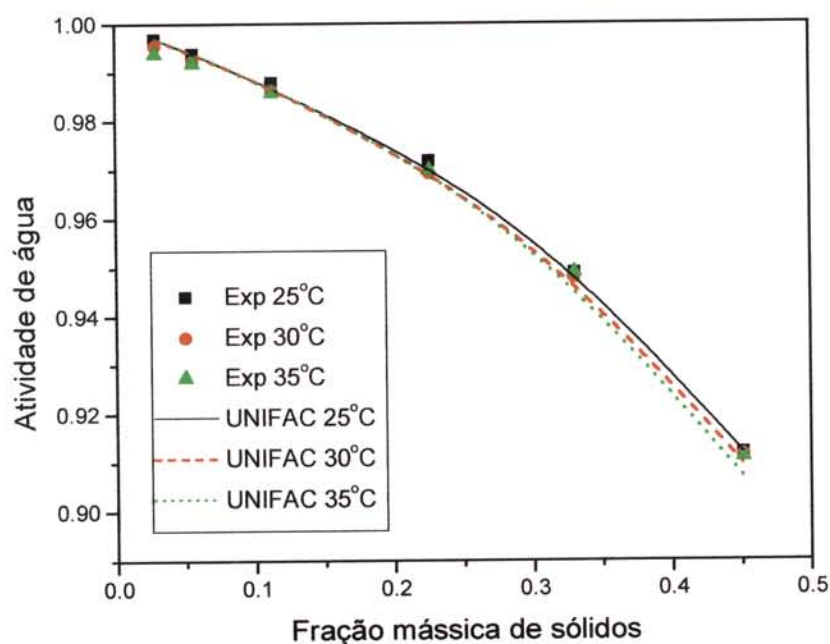


Figura 5.2 Modelagem da atividade de água usando UNIFAC, para uma mistura: glicose-ácido cítrico-água.

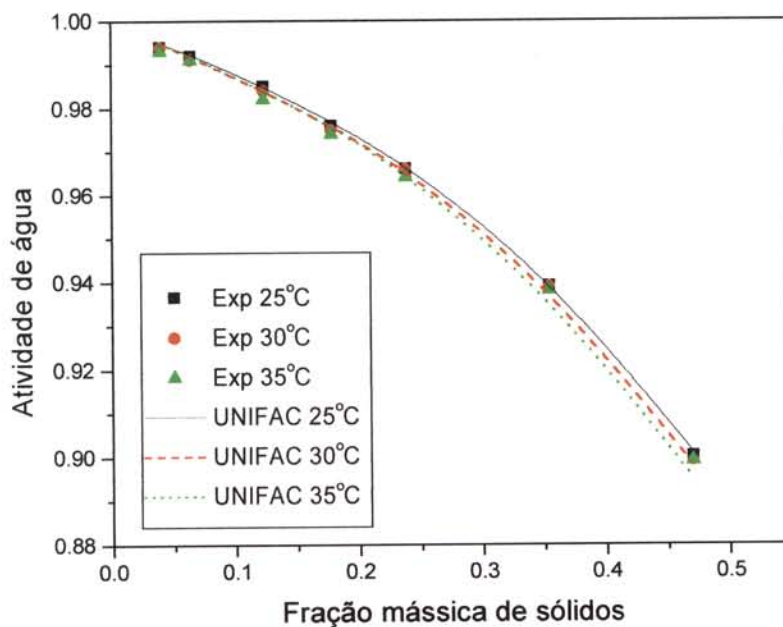


Figura 5.3 Modelagem de atividade de água usando UNIFAC, para uma mistura: frutose-ácido málico-água.

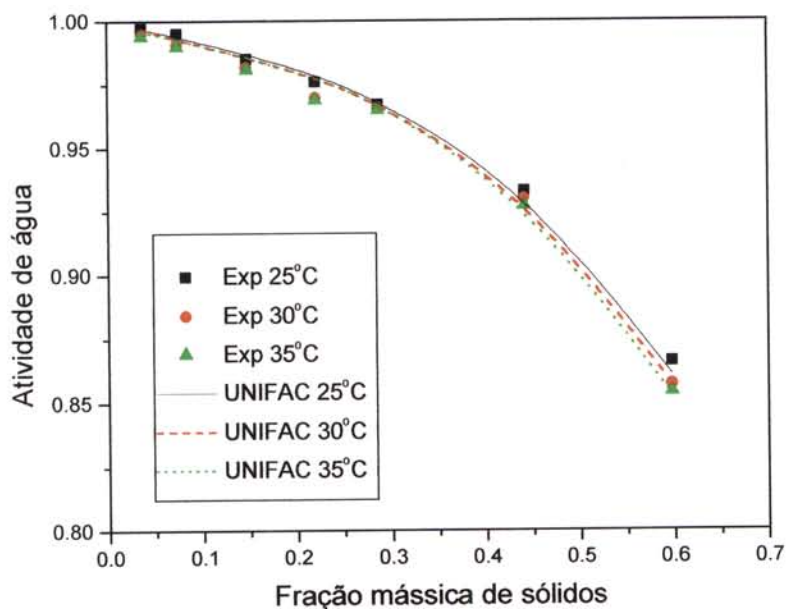


Figura 5.4 Modelagem de atividade de água usando UNIFAC, para uma mistura: sacarose-ácido tartárico-água.

5.2 MISTURAS COMPLEXAS: SISTEMAS MODELO DE SUCOS

A possibilidade de prever propriedades físicas de sucos através do uso de soluções modelo foi testada por alguns pesquisadores. FERRO FONTÁN et alii (1981) indicaram que os maiores componentes em sucos de frutas são essencialmente 10 a 20% de açúcares, perto de 1% de ácidos orgânicos e menos de 1% de compostos inorgânicos e voláteis. Os sucos, disseram estes autores, podem ser considerados como uma mistura dos monossacarídeos, glicose e frutose, e um dissacarídeo, sacarose. Estes autores usaram o modelo proposto por CHIRIFE et alii (1980) para prever atividades de água em sucos de limão, laranja, abacaxi, uva e maçã, a partir da composição de açúcares citada na literatura. Mas os resultados obtidos não foram comparados com valores experimentais. CHEN et alii (1990) trabalharam com soluções modelos de frutose/glicose/sacarose nas proporções de 1:1:2 e ácido cítrico na relação 15:1 açúcares/ácido, simulando sistemas de sucos cítricos, na determinação de pontos de congelamento.

Depois de fazer o ajuste de parâmetros de interação, para o modelo UNIFAC, envolvidos nas misturas contendo açúcares e ácidos, procurou-se testar estes parâmetros na predição de atividades de água em soluções modelos de sucos, a exemplo dos trabalhos acima mencionados. A composição destas soluções foi elaborada segundo os dados reportados por NAGY et alii (1993) para sucos de laranja, tangerina e limão. Na Tabela 5.2 são descritas essas composições para as soluções mais concentradas, a partir das quais foram feitas diluições para diferentes níveis de atividade de água. As predições foram feitas com uma modificação do programa desenvolvido para ajuste de parâmetros que leva em consideração a dissociação dos ácidos presentes na solução modelo, assim como o cálculo iterativo das relações de concentração para encontrar as verdadeiras concentrações das espécies-soluto presentes.

Tabela 5.2 Composição (%) das soluções modelo de sucos, empregadas para testar a predição de a_w

Componentes\Sucos	Laranja	Tangerina	Limão
Glicose	13,0	8,3	0,06
Frutose	15,5	11,3	0,05
Sacarose	31,6	34,6	3,00
Ác. Cítrico	4,1	9,2	40,00
Ác. Málico	0,8	1,6	2,40
% sólidos sol.	65,0	65,0	45,51

As medidas experimentais de atividade de água e densidade foram realizadas a 25°C e são apresentadas no Anexo 5.1. Nas Figuras 5.5 a 5.6 podem ser observados os valores experimentais e as curvas de predição para as soluções modelo em diferentes concentrações de sólidos solúveis.

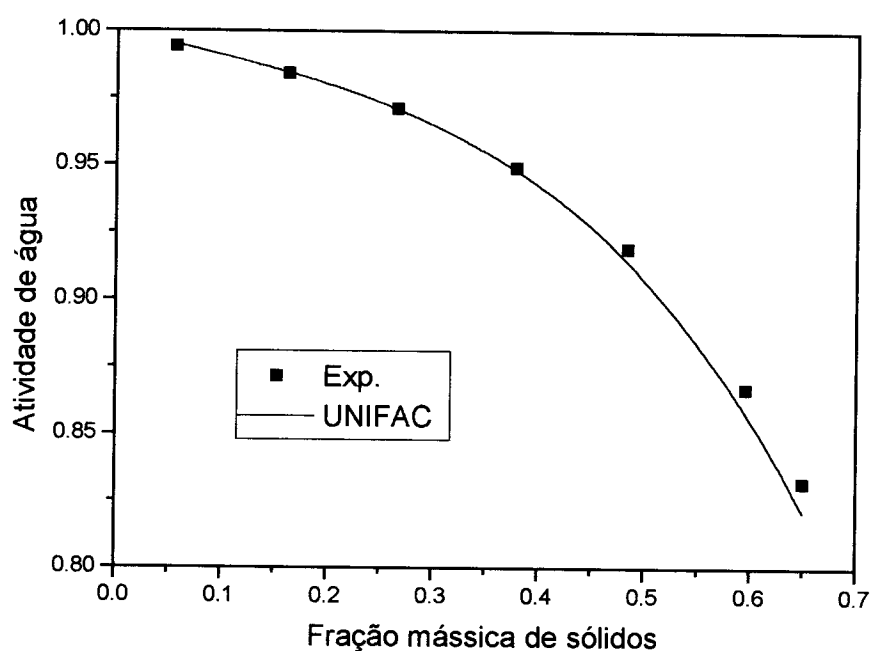


Figura 5.5 Predição de atividade de água em solução modelo de suco de laranja, a 25°C

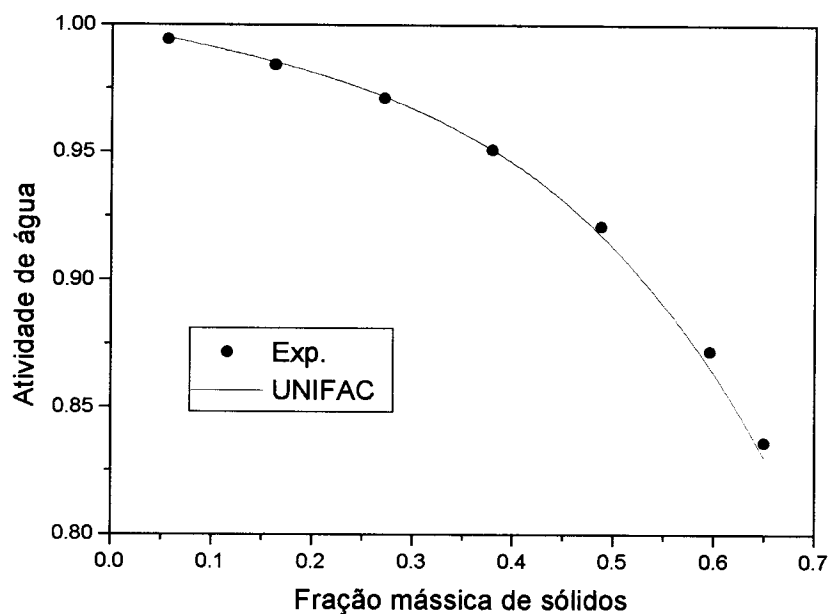


Figura 5.6 Predição de atividade de água em solução modelo de suco de tangerina, a 25°C

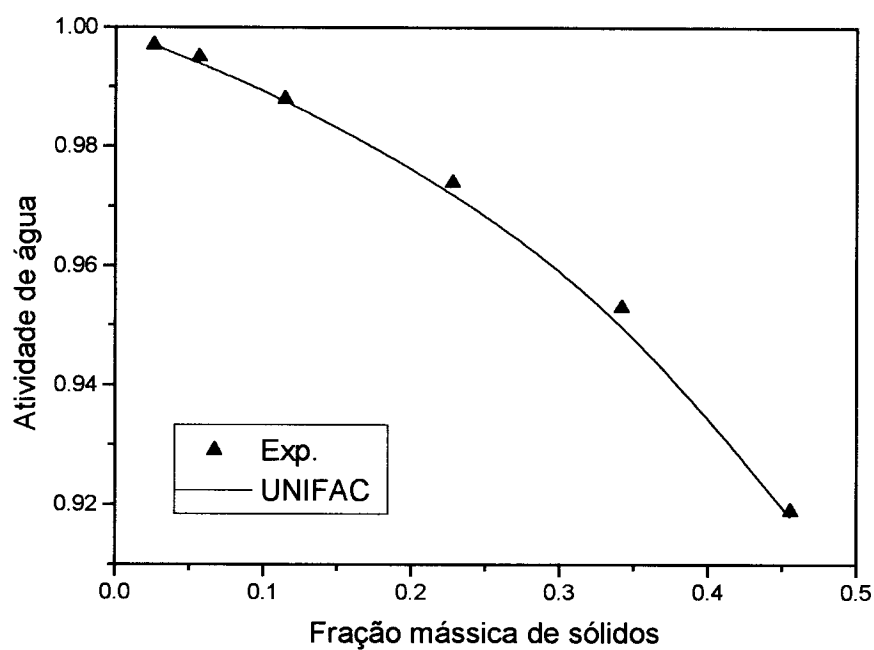


Figura 5.7 Predição de atividade de água em solução modelo de suco de limão, a 25°C

Os desvios médios relativos apresentados pelas predições foram de 0,36, 0,26 e 0,07% para os modelos de sucos de laranja, tangerina e limão respectivamente. Dos resultados obtidos pode-se observar que a predição foi melhor quando o conteúdo de açúcares na solução foi menor, no caso para o suco modelo de limão. Para os outros dois sucos o valor de a_w calculado teve uma diferença média do experimental de 0,002 unidades ao desconsiderar o ponto de maior concentração, para o qual a diferença foi maior (0,006 a 0,01 unidades de a_w). LABUZA et alii (1976) recomendaram como erro máximo admissível entre dois métodos de determinação de atividade de água um desvio absoluto de 0,02 unidades, portanto cerca de duas vezes o máximo observado nestas predições.

5.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, C.S.; NGUYEN, T.K.; BRADDOCK, R.J. Relationship between freezing point depression and solute composition of fruit juice systems. Journal of Food Science, v.55, p.566-569. 1990.
- CHIRIFE, J. ; FERRO FONTÁN, C.; BENMERGUI, E.A. J. of Food Technology, v.15, p. 59- . 1980.
- FERRO FONTÁN, C.; CHIRIFE, J.; BOQUET, R. Water activity in multicomponent non-electrolyte solutions. J. of Food Technology, v.18, p.553-559. 1981.
- LABUZA, T.P.; ACOTT, K.; TATINI, S.R.; LEE, R.Y.; FLINK, J.; McCALL, W. Water activity determination: A collaborative study of different methods. J. of Food Science, v. 41, p. 910-917. 1976.
- NAGY, S.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E. Fruit juices processing technology. AGSCIENCE INC. U.S.A. 1993.

ANEXO 5.1

**RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM MISTURAS
TERNÁRIAS: AÇÚCAR-ÁCIDO-ÁGUA**

A.5.1.1 Medidas experimentais de a_w e densidade para a solução glicose-ácido cítrico -água

w glicose	w ác.citric	w água	t=25°C		t=30°C		t=35°C	
			den	a_w	den	a_w	den	a_w
0.018	0.010	0.971	1.008	0.997	1.006	0.995	1.005	0.994
0.035	0.020	0.943	1.019	0.994	1.018	0.992	1.016	0.991
0.071	0.041	0.887	1.043	0.988	1.041	0.986	1.039	0.985
0.142	0.083	0.774	1.091	0.971	1.089	0.969	1.087	0.969
0.208	0.121	0.670	1.139	0.949	1.138	0.948	1.136	0.948
0.284	0.166	0.548	1.201	0.912	1.199	0.911	1.197	0.911

A.5.1.2 Medidas experimentais de a_w e densidade para a solução frutose-ácido málico -água

w frutose	w ac. Mal.	w água	t=25°C		t=30°C		t=35°C	
			den	a_w	den	a_w	den	a_w
0.029	0.010	0.959	1.013	0.993	1.011	0.994	1.010	0.993
0.047	0.017	0.935	1.022	0.991	1.021	0.991	1.019	0.991
0.090	0.032	0.876	1.046	0.984	1.045	0.984	1.043	0.982
0.130	0.047	0.821	1.070	0.975	1.068	0.975	1.066	0.974
0.175	0.063	0.761	1.096	0.965	1.094	0.966	1.093	0.964
0.260	0.093	0.645	1.150	0.939	1.148	0.939	1.146	0.938
0.345	0.124	0.529	1.209	0.900	1.207	0.899	1.205	0.899

A.5.1.3 Medidas experimentais de a_w e densidade para a solução sacarose-ácido tartárico -água

w sacar	w ac tart	w água	t=25°C		t=30°C		t=35°C	
			den	a_w	den	a_w	den	a_w
0.025	0.012	0.963	1.013	0.997	1.012	0.995	1.010	0.994
0.050	0.025	0.925	1.029	0.995	1.027	0.991	1.025	0.990
0.099	0.049	0.852	1.062	0.985	1.060	0.982	1.058	0.981
0.148	0.073	0.779	1.096	0.976	1.095	0.971	1.093	0.969
0.192	0.095	0.713	1.126	0.968	1.125	0.967	1.123	0.965
0.295	0.146	0.558	1.208	0.934	1.206	0.931	1.204	0.927
0.400	0.198	0.402	1.300	0.866	1.298	0.858	1.296	0.854

A.5.1.4 Solução modelo: suco de laranja (25°C)

w	a_w	densidade
0,05	0,994	1,0195
0,16	0,984	1,0644
0,26	0,971	1,1108
0,37	0,949	1,1653
0,48	0,919	1,2200
0,59	0,867	1,2838
0,64	0,832	1,3198

A.5.1.5 Solução modelo: suco de tangerina (25°C)

w	a_w	densidade
0,05	0,994	1,0197
0,16	0,984	1,0642
0,26	0,971	1,1139
0,37	0,951	1,1674
0,48	0,921	1,2238
0,58	0,872	1,2845
0,64	0,836	1,3147

A.5.1.6 Solução modelo: suco de limão (25°C)

w	a_w	densidade
0,02	0,997	1,0080
0,05	0,995	1,0192
0,10	0,988	1,0422
0,21	0,974	1,0905
0,31	0,953	1,1422
0,42	0,919	1,1998

ANEXO 5.2

PARÂMETROS DE INTERAÇÃO

A 5.2.1 Parâmetros de interação ajustados com as misturas ternárias: ácido orgânico-açúcar-água

Parâmetros		COOH	Anel-glicose	Anel-frutose	CPOH
COOH	a1	-	-48,5819	-96,3628	-136,3532
	a2		-0,0032	0,0026	-0,0028
Anel-glicose	a1	-307,4873	-		
	a2	-0,0173			
Anel-frutose	a1	-457,3674		-	
	a2	-0,0051			
CPOH	a1	-181,8015			-
	a2	-0,0104			

CAPÍTULO VI

PREDIÇÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA EM SUCOS DE FRUTAS

6.1 ATIVIDADE DE ÁGUA EM SUCOS DE FRUTAS

Os parâmetros mais importantes para o controle de qualidade em sucos de frutas, com respeito à deterioração microbiológica, são a alta pressão osmótica e o baixo pH. Teoricamente a pressão osmótica pode ser derivada de outros parâmetros como atividade de água, depressão do ponto de congelamento ou elevação do ponto de ebulição, sendo a atividade de água o parâmetro mais usado para o controle microbiológico (NAGY et alii, 1993).

A atividade de água de sucos de frutas concentrados (40 a 65ºBrix) encontra-se geralmente entre 0,73 e 0,94 segundo reportado por SAND (1973), citado por NAGY et alii (1993). MILLAN et alii (1993) encontraram valores médios de a_w de 0,986, 0,981 e 0,988 em sucos de maçã, uva e laranja, respectivamente, quando o conteúdo de sólidos solúveis foi de 11,68ºBrix para maçã, 15,03ºBrix para uva e 11,24ºBrix para laranja. A valores de a_w entre 0,95 e 0,88 a maioria das bactérias gram negativas deixam de ser importantes, atuando só os cocos e lactobacilos osmotolerantes. A valores menores de 0,88 de a_w cessa o crescimento de bactérias e leveduras. Contaminações quando a_w está abaixo deste valor devem-se principalmente a fungos e leveduras osmotolerantes (NAGY et alii, 1993).

Os sucos de frutas naturais podem ser considerados como soluções complexas aquosas de açúcares, ácidos, substâncias flavorizantes e substâncias pécticas. Os sólidos solúveis em sucos são compostos principalmente de açúcares e ácidos orgânicos. Sob essa consideração a modelagem realizada para determinação de atividade de água em soluções de açúcares, ácidos orgânicos e suas misturas, pode ser aplicada para predição de a_w em sucos de frutas naturais. No caso do presente

trabalho as predições foram feitas para diferentes concentrações de sucos de: Laranja, Tangerina, Grapefruit e Limão, fornecidos pela firma CUTRALE (SP-Brasil).

6.2 COMPOSIÇÃO DOS SUCOS DE FRUTAS

A composição dos sucos de frutas varia grandemente com a variedade, estações do ano, práticas culturais, região geográfica e maturidade dentre outros fatores. Nos sucos cítricos, os componentes solúveis correspondem a açúcares, ácidos orgânicos e sais solúveis dos ácidos orgânicos. Carboidratos complexos como pectinas, hemicelulose e celulose conformam só uma pequena parte dos carboidratos totais presentes nos sucos. CHEN et alii (1990) desconsideraram a presença de pectina para modelar a depressão do ponto de congelamento em sucos cítricos. Na Tabelas 6.1 a 6.4 são apresentados os valores de composição dos sucos usados nesta modelagem: laranja, tangerina, grapefruit e limão. São comparados os dados encontrados na literatura, com os valores médios fornecidos pela firma CUTRALE para a última safra e os analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) especificamente para as amostras dos sucos empregados na determinação experimental da atividade de água.

Tabela 6.1 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Laranja (g/100g)

Componentes	CUTRALE	CLAE	NAGY et alii (1993)
Glicose	2,34	2,65	2,10
Frutose	2,52	2,70	2,50
Sacarose	4,67	5,05	5,10
Ácido cítrico	0,88	1,25	0,5-0,66
Ácido málico	-	0,35	0,09-0,14
Total	10,41	12,00	10,29-10,50
Sól. Solúveis (°Brix)	12,82	12,87	11,00

Tabela 6.2 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Tangerina (g/100g)

Componentes	CUTRALE	CLAE	NAGY et alii (1993)
Glicose	2,44	2,80	1,10
Frutose	2,74	2,80	1,50
Sacarose	4,75	4,70	4,60
Ácido cítrico	1,10	1,50	0,86-1,22
Ácido málico	-	0,50	0,18-0,21
Total	11,03	12,30	8,24-8,63
Sól. Solúveis (°Brix)	12,75	13,01	11,7

Tabela 6.3 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Grapefruit (g/100g)

Componentes	CUTRALE	CLAE	NAGY et alii (1993)
Glicose	3,02	3,35	1,70
Frutose	3,12	3,15	1,80
Sacarose	1,99	1,80	2,80
Ácido cítrico	2,2	1,95	1,79
Ácido málico	-	0,65	0,06
Total	10,33	10,9	8,15
Sól. Solúveis (°Brix)	12,8	10,84	9,00

Tabela 6.4 Composição de açúcares e ácidos orgânicos em suco de Limão (g/100g)

Componentes	CUTRALE	CLAE	NAGY et alii (1993)
Glicose	0,34	-	0,60
Frutose	0,31	-	-
Sacarose	0,17	-	-
Ácido cítrico	5,30	7,10	8,00
Ácido málico	-	0,95	0,48
Total	6,12	8,05	9,08
Sól. Solúveis (°Brix)	8,89	9,87	8,60

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para efetuar a modelagem da atividade de água nos sucos de laranja, tangerina, grapefruit e limão, foram usadas as composições de açúcares e ácidos orgânicos determinadas por CLAE nas amostras fornecidas pela firma CUTRALE. As atividades de água para estas amostras de sucos, diluídas a diferentes níveis de concentração, são mostrados no Anexo 6.1. A predição da atividade de água foi realizada pelo modelo UNIFAC, conhecendo a composição e a densidade para cada amostra, para cada nível de concentração, e com os parâmetros de interação da literatura ou com os que foram reajustados e apresentados nos capítulos anteriores. Como pode ser visto trata-se agora de misturas complexas contendo glicose, frutose, sacarose, ácido cítrico e ácido málico. A dissociação dos ácidos foi considerada como no Capítulo IV. Todas as determinações e as predições foram feitas a 25°C. As curvas preditas, assim como os dados experimentais, são mostrados nas Figuras 6.1 a 6.4.

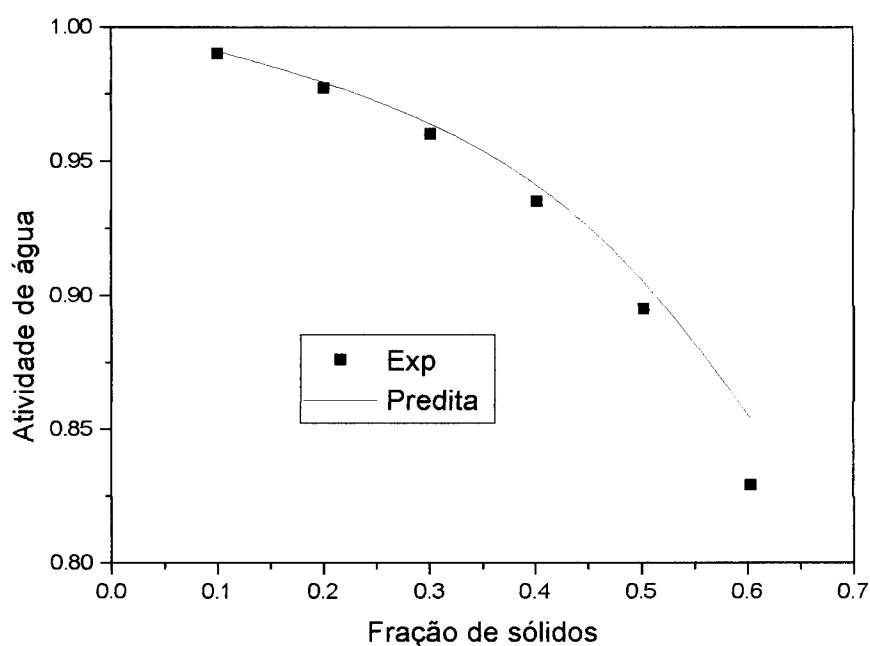


Figura 6.1 Predição de atividade de água em suco de laranja a 25°C

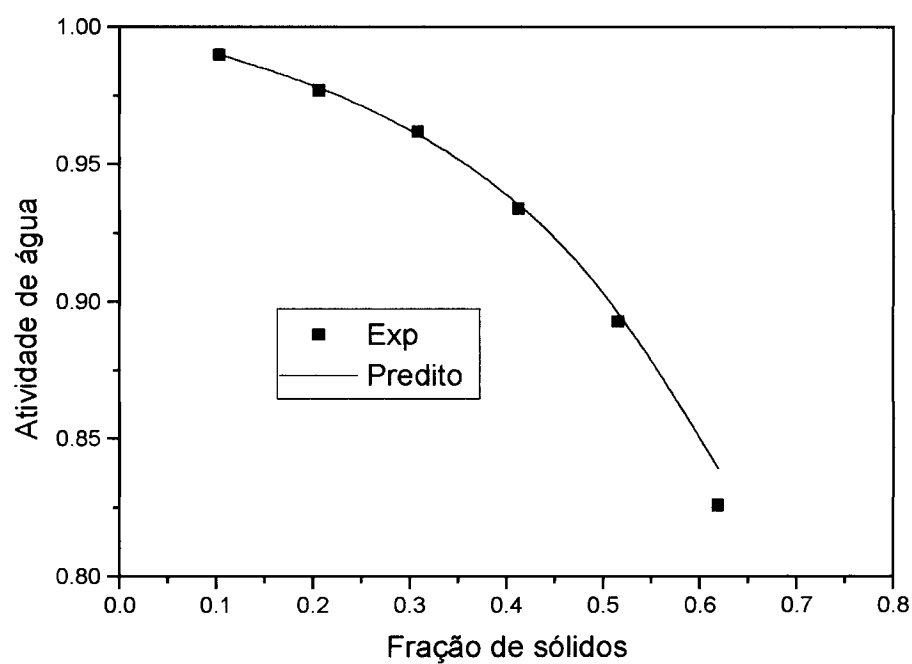


Figura 6.2 Predição de atividade de água em suco de tangerina a 25°C

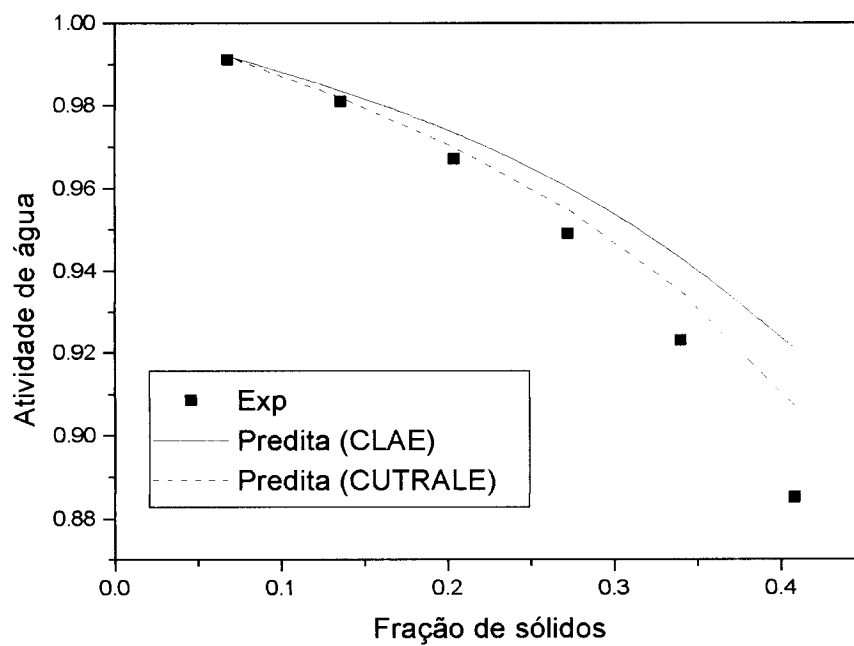


Figura 6.3 Predição de atividade de água em suco de limão a 25°C

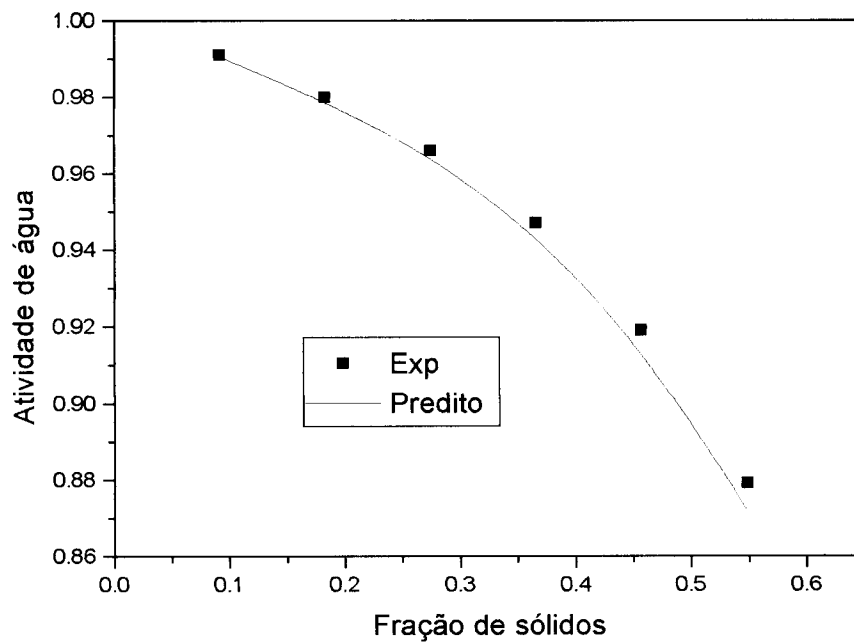


Figura 6.4 Predição de atividade de água em suco de Grapefruit a 25°C

Os desvios médios relativos entre os dados experimentais e os preditos, considerando toda a faixa de valores testada (vide Anexo 6.1), foram de 1,08% para suco de laranja, 0,53% para suco de tangerina e 0,26% para suco de grapefruit. Para o suco de limão o desvio foi de 1,48% quando as predições foram feitas utilizando a composição determinada por CLAE, e de 0,87% quando as predições foram feitas adicionando os valores para açúcares fornecidos pela firma CUTRALE. Neste suco a análise por CLAE apresentou interferências nas determinações pela elevada quantidade de ácido cítrico presente. A predição das propriedades físicas de alimentos é dificultada pela complexidade da sua composição. Diversos pesquisadores tem trabalhado com sucos, considerando-os como misturas só de açúcares ou de ácidos orgânicos e açúcares. CHEN et alii (1990) encontraram desvios de 4 a 6% entre os valores preditos e os experimentais de ponto de congelamento em sucos cítricos, na faixa de 0 a 65°Brix.

Dos resultados encontrados nesta predição pode ser visto que o maior desvio foi para o suco de limão. Cabe anotar aqui que quando a composição de açúcares foi considerada os resultados melhoraram notavelmente. A melhor predição, obtida para o suco de grapefruit, pode ser justificada pela presença muito pequena de outros componentes, além dos analisados por CLAE. Como pode ser observado nas Tabelas 6.1 a 6.4 é para o suco de grapefruit que a somatória dos compostos identificados (glicose, frutose, sacarose e ácidos cítrico e málico) mais se aproxima do teor de sólidos solúveis (10,84), perfazendo um total de 10,90.

6.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, C.S.; NGUYEN, T.K.; BRADDOCK, R.J. Relationship between freezing point depression and solute composition of fruit juice systems. J. of Food Science, v.55, p. 566-569. 1990.
- MILLAN, R.; CARDONA, A.; CASTELO, M.; SANJUAN, E.; GOMEZ, R.; ALCALA, M. Actividad del agua en zumos de frutas: manzana, uva y naranja. Alimentación, equipos y tecnología, p.89-92, outubro, 1993.
- NAGY, S.; CHEN, C.S.; SHAW, P.E. Fruit juices processing technology. AGSCIENCE INC. USA. 1993.

ANEXO 6.1

MEDIDAS EXPERIMENTAIS EM SUCOS

A.6.1.1 Medidas experimentais em suco de laranja (25°C)

w sólidos	a_w	densidade
0,1006	0,990	1,0485
0,2011	0,977	1,0848
0,3014	0,960	1,1184
0,4020	0,935	1,1584
0,5027	0,895	1,2416
0,6033	0,829	1,3017

A.6.1.2 Medidas experimentais em suco de tangerina (25°C)

w sólidos	a_w	densidade
0,1032	0,990	1,0427
0,2062	0,977	1,0979
0,3086	0,962	1,1569
0,4125	0,934	1,1969
0,5156	0,893	1,2511
0,6168	0,826	1,3082

A.6.1.3 Medidas experimentais em suco de grapefruit (25°C)

w sólidos	a_w	densidade
0,0913	0,991	1,0408
0,1826	0,980	1,0761
0,2743	0,966	1,1242
0,3657	0,947	1,1702
0,4570	0,919	1,2031
0,5485	0,879	1,2451

A.6.1.4 Medidas experimentais em suco de limão (25°C)

w sólidos	a_w	densidade
0,0680	0,991	1,0365
0,1358	0,981	1,0910
0,2038	0,967	1,1193
0,2720	0,949	1,1664
0,3397	0,923	1,1942
0,4079	0,885	1,2549

CONCLUSÕES

- Os modelos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC conseguiram descrever adequadamente o comportamento da atividade de água em soluções de açúcares, quando foram usados grupos químicos relacionados com a estrutura cíclica das moléculas.
- O emprego de parâmetros de interação como uma função linear da temperatura, para o método UNIFAC foi suficiente para modelar a dependência da temperatura dos valores de atividade de água em soluções de açúcares.
- Para realizar a modelagem de atividade de água em soluções de ácidos fracos, como são os ácidos orgânicos, devem ser levados em conta o fenômeno de dissociação, os coeficientes de atividade da convenção assimétrica e as variações da constante de concentrações.
- A consideração de reajustar as interações entre grupos fortemente polares presentes nas moléculas dos ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico) melhorou a modelagem de a_w pelo método UNIFAC, dando bons resultados na predição de atividade de água de uma mistura ternária de ácidos (ácido cítrico-ácido tartárico e água) e de duas misturas binárias de sais do ácido tartárico (tartarato de sódio e tartarato de potássio).
- O modelo ASOG não conseguiu descrever a dependência da temperatura das medidas de atividade de água de soluções binárias de ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico) quando foram levadas em conta as mesmas considerações empregadas na modelagem para UNIFAC.
- A modelagem da atividade de água em misturas complexas como são soluções de açúcares e ácidos orgânicos teve êxito só quando foram reajustados os parâmetros de interação relacionados com as interações entre grupos das diferentes espécies químicas presentes, como são: o grupo COOH dos ácidos orgânicos e os grupos anel glicose, anel frutose e OH cíclico dos açúcares.

- A possibilidade de prever a atividade de água de misturas complexas simulando a composição de alguns sucos de frutas (laranja, tangerina e limão) foi testada com êxito, conseguindo desvios sempre menores de 0,01 unidades de a_w na faixa de concentração de 0 a 65% de sólidos solúveis para laranja e tangerina e de 0 a 45% de sólidos solúveis para o suco de limão.
- Tratando-se de misturas de maior complexidade como são os sucos de frutas, a predição da atividade de água precisa do conhecimento da composição exata do suco para a aplicação dos métodos de contribuição de grupos.
- O modelo UNIFAC, com parâmetros de interação ajustados quando necessário e outros obtidos na literatura para o UNIFAC tradicional, junto com as considerações do fenômeno de dissociação para ácidos orgânicos e o conhecimento da composição do suco, permitiu a predição da atividade de água em sucos de laranja, tangerina, limão e grapefruit com desvios médios relativos menores de 1,48% , funcionando particularmente bem nos casos dos sucos de tangerina e grapefruit.