



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

LUCIMAR GOMES OLIVEIRA DUARTE

**ESTUDO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE UMIDADE E ESTIMATIVA DE
ESTABILIDADE EM SUPLEMENTO ALIMENTAR EM PÓ**

Campinas

2024

LUCIMAR GOMES OLIVEIRA DUARTE

Estudo de isotermas de adsorção de umidade e estimativa de estabilidade em suplemento alimentar em pó

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos

Coorientador: Prof. Dr. Flávio Luís Schmidt

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA LUCIMAR GOMES OLIVEIRA DUARTE, ORIENTADA PELO PROF. DR. CARLOS ALBERTO RODRIGUES ANJOS.

Campinas

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

D85e Duarte, Lucimar Gomes Oliveira, 1974-
Estudo de Isotermas de Adsorção de umidade e estimativa de estabilidade em suplemento alimentar em pó / Lucimar Gomes Oliveira Duarte. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Carlos Alberto Rodrigues Anjos.
Coorientador: Flavio Luis Schmidt.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Suplementos nutricionais. 2. Proteínas do soro do leite. 3. Isotermas de adsorção. 4. Atividade de água. 5. Vida de prateleira. I. Anjos, Carlos Alberto Rodrigues. II. Schmidt, Flavio Luis. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Study of moisture adsorption isotherms and stability estimation in powdered food supplement

Palavras-chave em inglês:

Dietary supplements

Whey protein

Adsorption isotherms

Water activity

Shelf life

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestra em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Carlos Alberto Rodrigues Anjos [Orientador]

Homero Ferracini Gumerato

Marcelo Cristianini

Data de defesa: 21-05-2024

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0001-7141-4353>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9129108232965450>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos

Faculdade de Engenharia de Alimentos
Universidade Estadual de Campinas

Dr. Homero Ferracini Gumerato

Consultor, Pesquisador, Colaborador em
Estatística aplicada a alimentos

Prof. Dr. Marcelo Cristianini

Faculdade de Engenharia de Alimentos
Universidade Estadual de Campinas

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me capacitado a superar todos os obstáculos até chegar ao final, e quando eu não fui capaz de superá-los sozinha, colocou pessoas que se mostraram verdadeiros anjos no meu caminho.

Agradeço minhas filhas Jenifeer, Stéfany e Júlia por terem suportado tanta coisa além de minha ausência para que eu continuasse a buscar meus sonhos; ao meu pai, que me transmitia a segurança de saber quem eu sou, mas partiu desse mundo enquanto eu buscava esta conquista.

Agradeço imensamente minha irmã Nelzy, pois sem ela eu jamais teria conseguido finalizar, e aos meus amigos Mary Maria e Willians Carlos que estiveram ao meu lado me apoiando emocionalmente e incondicionalmente.

Agradeço meu orientador da graduação Prof. Edson José Fragiorge, por ter sido o grande idealizador e incentivador desta realização.

Agradeço os professores, que dividiram comigo seus conhecimentos e experiências; a Bianca, técnica do laboratório Lac, que em momento de pandemia deixou de ficar em casa pra que eu pudesse fazer minhas análises, e os meus colegas de laboratório Marcos e Thiago por todo apoio e coleguismo.

Agradeço as coordenadoras Prof^a Dr^a Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici e Prof^a Dr^a Ana Paula Badan Ribeiro, que foram além de eficientes em seu trabalho, empáticas no período de pandemia em que foi realizado este projeto de mestrado.

Agradeço meus orientadores, Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos e Prof. Dr. Flávio Luís Schmidt que me acolheram e me deram todo apoio após eu ter perdido minha orientadora, e meu coorientador Ronei Jesus Poppi ter morrido de COVID-19, tendo que fazer “mágica” pra que um novo projeto fosse realizado no pouco tempo que me restava de bolsa.

Agradeço a Tânia Shibata da Meter Group, que esteve à disposição para me ajudar.

Agradeço a empresa (Sigilo) que forneceu as amostras.

Agradeço os membros da banca examinadora de defesa, por disporem do seu tempo para contribuírem com a minha formação, com a ciência, com a pesquisa e a educação, que configuram o progresso da nação.

Meus agradecimentos ao programa SAE da Unicamp, pelo auxílio social e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de pesquisa concedida sob contrato 132514/2019-2.

RESUMO

O consumo de suplementos alimentares vem aumentando nos últimos anos, devido a busca por uma vida mais saudável, prática de exercícios, e maior acesso a informações sobre os seus benefícios. Como reflexo, também aumentaram as pesquisas científicas sobre o produto direcionadas à saúde. Porém, há poucos estudos relacionados às isotermas, Atividade de água crítica, vida de prateleira e dimensionamento de embalagens. A falta desses estudos, pode resultar no super dimensionamento de embalagens, ou na perda da qualidade do produto anterior a data de validade. O objetivo desse trabalho foi determinar as isotermas de adsorção de umidade de um suplemento alimentar do tipo *whey protein* em pó (SWP), pelo método *Dynamic Dewpoint Isotherm* (DDI) e sua Atividade de água crítica. O estudo envolveu o conhecimento das isotermas de adsorção de umidade dos ingredientes presentes na formulação, para compreensão do mecanismo de interação entre as adsorções e qual a relação dessa interação com a estabilidade do produto final, dimensionamento da embalagem e estimativa de um prazo de vida de prateleira adequada ao produto. Para realizar as Isotermas, utilizou-se o equipamento Aqualab VSA, de altíssima precisão, em conjunto com o Software Toolkit 1.0.1328. Foram analisadas amostras do SWP, de uma marca comercial e de seus ingredientes: Proteína do soro do leite concentrada a 80%, Proteína do soro do leite concentrada a 60%, Cacau em pó alcalino, Aroma artificial idêntico ao natural de chocolate, Aroma mascarador e Sucralose. As Isotermas mostraram que há maior ganho de umidade pelo produto na temperatura de 25 °C. Obteve-se para o suplemento, Atividade de água crítica, de 0,59; 0,55, 0,52 e 0,50 nas temperaturas de 20°C, 25 °C, 30 °C, e 40 °C, indicando a temperatura de 20°C, como melhor para o armazenamento. Os modelos matemáticos foram testados pelo software Toolkit 1.0.1328; GAB e BET foram adequados, com R^2 de 0,933 a 0,988 e monocamada entre 3,2 e 4,5 U% (bs); DLP, com R^2 0,992 a 0,998 justificou melhor a curva. As isotermas e A_w crítica dos 6 ingredientes, mostraram interação positiva na composição, que pode ter aumentado a Atividade de água crítica e o tempo até a Transição Vítrea do produto final. Foi calculada a TPVA adequada para uma embalagem que conservasse o produto, por 1, 2 e 3 anos e estimada a vida de prateleira, em embalagem flexível, multicamadas, “*stand up*”, *pouch*, não contemplando falhas de vedação. O cálculo foi feito com base em dados reais de T, U e P_{atm} de 5 cidades, representantes de 3 regiões geográficas. Considerando a estabilidade do produto quanto à adsorção de umidade, os filmes com TPVA de 0,8 e 1,8 gH₂O/m²/dia, ofereceram 2 a 5 meses de vida de prateleira, em temperatura de 40 °C, e de 1 a quase 3 anos em temperaturas

próximas de 20 °C. Uma embalagem ideal para conservar o produto por 1 ano a 40 °C, teria TPVA de 0,322 gH₂O/m²/dia, ou por 2 anos TPVA de 0,161 gH₂O/m²/dia.

Palavras-chave: suplementos nutricionais, proteínas do soro do leite, isotermas de adsorção, atividade de água, vida de prateleira.

ABSTRACT

The consumption of dietary supplements has increased in recent years, due to the search for a healthier life, exercise, and greater access to information about their benefits. As a result, scientific research on the product aimed at health has also increased. However, there are few studies related to isotherms, critical water activity, shelf life and packaging sizing. The lack of these studies can result in over-sizing of packaging, or loss of product quality prior to the expiration date. The objective of this work was to determine the moisture adsorption isotherms of a dietary supplement such as whey protein powder (SWP), using the Dynamic Dewpoint Isotherm (DDI) method and its critical water activity. The study involved knowledge of the moisture adsorption isotherms of the ingredients present in the formulation, to understand the mechanism of interaction between adsorptions and the relationship of this interaction with the stability of the final product, packaging size and estimation of a shelf life. shelf suitable for the product. To carry out the Isotherms, the Aqualab VSA equipment, of very high precision, was used, together with the Software Toolkit 1.0.1328. Samples of SWP, a commercial brand and its ingredients were analyzed: 80% concentrated whey protein, 60% concentrated whey protein, alkaline cocoa powder, chocolate identical natural artificial flavor, masking flavor, and Sucralose. The Isotherms showed that there is a higher moisture gain by the product at a temperature of 25°C. For the supplement, critical "Water Activity" of 0.59, 0.55, 0.52, and 0.50 was obtained at temperatures of 20°C, 25°C, 30°C, and 40°C, respectively, indicating that the best storage temperature is 20°C. The mathematical models were tested by the Toolkit software 1.0.1328; GAB and BET were suitable, with R^2 from 0.933 to 0.988 and a monolayer between 3.2 and 4.5 MC% (db); DLP, with R^2 from 0.992 to 0.998, better justified the curve. The isotherms and critical A_w of the 6 ingredients showed a positive interaction in the composition, which may have increased the critical "Water Activity" and the time until the glass transition of the final product. The appropriate WVTR was calculated for packaging that would preserve the product for 1, 2, and 3 years and the "shelf life" was estimated in a flexible, multilayer, stand-up, pouch packaging, considering that there are no sealing failures. The calculation was based on real data of temperature, humidity, and pressure from 5 cities, representing 3 geographical regions. Considering the product's stability regarding moisture adsorption, films with WVTR of 0.8 and 1.8 gH₂O/m²/day offered a shelf life of 2 to 5 months at a temperature of 40°C, and from 1 to almost 3 years at temperatures close to 20°C. An ideal packaging to preserve the product for 1 year at 40°C would have a WVTR of 0.322 gH₂O/m²/day, or for 2 years a WVTR of 0.161 gH₂O/m²/day.

Keywords: dietary supplements, whey protein, adsorption isotherms, water activity, shelf life.

SIGLAS E ABREVIATURAS

AAIN	Aromatizante artificial idêntico au natural
ABENUTRI	Associação Brasileira de Empresas de Produtos Nutricionais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Aw	Atividade de água
BET	Equação <i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
DDI	Método <i>Dynamic Dewpoint Isotherm</i>
DLP	Equação <i>Double Log Polynomial</i>
DVS	Método <i>Dynamic Vapor Sorption</i>
GAB	Equação de <i>Guggenheim, Anderson e De Boer</i>
IN	Instrução Normativa
INMET	Instituto Nacional de Metereologia
ISU	Isoterma de sorção de umidade
Patm	Pressão atmosférica
PDCAAS	Escore químico de aminoácido corrigido pela digestibilidade protéica
Ph	Potencial de hidrogênio
R²	Coefficiente de determinação
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada da ANVISA
SSS	Método Solução de sal saturada
SWP	Suplemento em pó a base de proteína do soro do leite
T	Temperatura
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor d'água
TV	Transição Vítrea
U	Umidade
UC	Umidade Crítica
UR	Umidade Relativa
URE	Umidade Relativa de Equilíbrio
VSA	Equipamento <i>Vapor Sorption Analyzer</i>
WPC	Proteína concentrada do soro do leite
WPH	Proteína hidrilisada do soro do leite
WPI	proteína isolada do soro do leite

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO GERAL	14
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	15
3.1. SUPLEMENTOS ALIMENTARES.....	15
3.2. <i>WHEY PROTEIN</i>	16
3.3. ATIVIDADE DE ÁGUA.....	19
3.4. ESTABILIDADE DE ALIMENTOS EM PÓ.....	23
3.4.1. Estabilidade de <i>whey protein</i> em pó	24
3.5. VIDA DE PRATELEIRA.....	25
3.6. ISOTERMA DE SORÇÃO DE UMIDADE.....	26
3.6.1. Modelos matemáticos.....	28
3.6.2. Métodos de determinação de ISU.....	30
3.6.2.1. Método por solução de sal saturado (SSS).....	31
3.6.2.2. Método <i>dynamic vapor sorption</i> (DVS).....	33
3.6.2.3. Método <i>Dynamic Dewpoint Isotherm</i> (DDI).....	34
3.6.2.4. Equipamento <i>Vapor Sorption Analyser</i> (VSA).....	36
4. METODOLOGIA	38
4.1. AMOSTRAS.....	38
4.2. ANÁLISES.....	39
4.2.1. Umidade.....	39
4.2.2. Atividade de água	39
4.2.3. Determinação de isotermas DDI	39
4.2.4. Escolha do modelo matemático	40
4.2.5. Determinação de A_w crítica	41
4.2.6. Estimativa de vida de prateleira e embalagem	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS E COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL.....	43
5.2. A_w E UMIDADE.....	45
5.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DDI.....	47
5.3.1. Isotermas de SWP em diferentes temperaturas	54

5.3.2. Comparação das Isotermas dos ingredientes.....	58
5.4. MODELOS MATEMÁTICOS.....	59
5.5. AW CRÍTICA.....	66
5.6. ESTIMATIVA DE VIDA DE PRATELEIRA E EMBALAGEM.....	72
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
REFERÊNCIAS.....	82
APÊNDICE A (Aw e U obtidas de ISUs DDI de SWP em 20, 25, 30 e 40 °C).....	92

1. INTRODUÇÃO

A alimentação natural, a prática de exercícios e a suplementação nutricional são práticas cada vez mais comuns por uma vida saudável. A segurança dos consumidores em adquirir os produtos também tem aumentado a partir de informações positivas sobre os benefícios do uso de suplementos alimentares esportivos para a saúde publicadas em revistas científicas. Existe grande quantidade de material publicado sobre os suplementos alimentares relacionados à saúde, porém há poucas pesquisas sobre suplementos alimentares relacionadas ao estudo das isotermas, vida de prateleira e dimensionamento de embalagens.

Entende-se que é de grande importância o estudo desses temas, pois eles estão diretamente relacionados a qualidade dos produtos. Um produto alimentício, ainda que de ótima qualidade e valores nutricionais, se não adequadamente conservado durante seu transporte, armazenamento e comercialização, não atenderá às expectativas do consumidor podendo ainda resultar em perdas econômicas para o produtor (TEIXEIRA NETO et al., 1996).

Os conhecidos produtos *Whey Proteins*, são suplementos em pó, fabricados através de processos de extração e purificação da proteína do soro do leite bovino, que consiste na evaporação, filtração utilizando membranas (microfiltração e ultrafiltração) e sistema de secagem por *Spray Dryer* (OLIVEIRA et al., 2018).

A estabilidade de um produto alimentício em pó, em termos de propriedades físicas e químicas, geralmente é alterada pelo aumento da umidade (BHANDARI e HARTEL, 2005).

A Isoterma de Sorção de Umidade (ISU) é uma curva obtida pela relação entre Atividade de água (A_w) e o nível de Umidade (U) em uma temperatura constante. A A_w , por sua vez, é a dinâmica de entrada e saída de água em um alimento ou produto, que se altera de acordo com a medida de Umidade Relativa (UR) e a medida de Temperatura (T) de um ambiente. O estudo da ISU permite entender o comportamento do produto quanto à adsorção e dessorção de água, o que permite calcular por quanto tempo em determinadas condições, o produto se manterá estável química, física e biologicamente, ou seja, a partir dessas informações pode-se estimar a vida de prateleira de produtos (TEIXEIRA NETO et al., 1996).

Entre outros usos, a embalagem fornece informações ao consumidor quanto ao conteúdo, facilita o transporte e o armazenamento. A função primária da embalagem é proteger o produto principalmente de contaminações, perda e ganho de umidade; o que no caso de produtos em pó evita ou diminui a velocidade das reações e alterações devido a permeabilidade aos gases, como aglomeração, empedramento e insolubilidade. Na prática, quando não há estudos, pode ocorrer excesso de embalagem para garantir a qualidade do produto. Essa prática

resulta em gastos desnecessários para a indústria e perdas para o meio ambiente (ROBERTSON; GROUP, 2013). O estudo das isotermas além de proporcionar estimativa da estabilidade do produto, permite ainda dimensionar uma embalagem mais apropriada em termos de custo e sustentabilidade.

Este trabalho é de grande importância para os estudos das ISU em suplementos alimentares, principalmente pelo equipamento utilizado, o AquaLab® VSA, um instrumento de alta precisão que determina tanto isotermas do tipo *Dynamic Dewpoint Isotherm* (DDI), como do tipo *Dynamic Vapor Sorption* (DVS). O equipamento “*Vapor Sorption Analyzer*” (AquaLab®) possui um software de modelagem que fornece curvas detalhadas das isotermas de adsorção e dessorção, oferecendo respostas com rapidez, exatidão e confiabilidade. É possível identificar as faixas de Umidades Críticas (UC) para a Transição Vítreia dos produtos, além de proporcionar o estudo da cinética de sorção. Essa metodologia poderá fornecer valores importantes das possíveis alterações físicas dos produtos, através da medida de A_w Crítica, mostrando as alterações responsáveis pela aglomeração, conseqüentemente o empedramento no momento exato em que acontecem (METERGROUP, 2020).

O objetivo desse trabalho é determinar as isotermas DDI de adsorção de água e A_w crítica do produto mais comercializado pelo setor de suplementos esportivos, o suplemento *Whey Protein* em pó (SWP) e seus ingredientes de formulação, para melhor compreensão do mecanismo de como a umidade deles interagem na formulação e qual a relação dessa interação com a estabilidade do produto final. A partir das informações obtidas, estimar a vida de prateleira e dimensionar uma embalagem adequada ao produto para conservar sua qualidade e funcionalidade pelo maior tempo possível, ou por um prazo determinado pelo tipo de embalagem.

Os resultados obtidos serão de grande importância para a indústria de alimentos e farmacêutica, para que se conheça o mecanismo de como acontece o ganho de umidade e suas implicações, A_w e umidade crítica de proteína concentrada do soro do leite e de outros produtos que utilizam os ingredientes aqui analisados em sua composição, para pesquisas futuras, e estimativa de estabilidade e dimensionamento de embalagens de produtos em pó.

2. OBJETIVO GERAL

Determinar e conhecer detalhadamente as Isotermas de Adsorção de água e A_w crítica do produto SWP pelo método DDI, utilizando o equipamento AquaLab® VSA.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as curvas de Isotermas (DDI), do SWP, e de seus ingredientes;
- Escolher o modelo matemático de melhor ajuste.
- Identificar a A_w crítica para a Transição Vítrea do produto e de cada ingrediente presente na formulação do produto analisado;
- Compreender a inter-relação da água com os diferentes componentes da composição e de que forma isso afeta a estabilidade do produto final;
- Estimar a vida de prateleira;
- Dimensionar uma embalagem mais adequada ao produto de acordo com os resultados obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. SUPLEMENTOS ALIMENTARES

De acordo com a definição legal, suplementos alimentares são produtos compostos de nutrientes, substâncias bioativas, enzimas e compostos probióticos que apresentados individualmente ou combinados entre si, destinam-se a suplementar a alimentação de pessoas saudáveis (BRASIL, 2018e).

A suplementação alimentar abrange uma ampla lista de produtos destinados à complementar a alimentação deficiente em nutrientes ou não, podendo ter uma finalidade específica e, portanto, ser destinado a grupos específicos de pessoas de acordo com suas necessidades, como por exemplo, os energéticos, pré treino e proteicos para ganho de massa muscular, utilizados pelos praticantes de atividades físicas (SAKZENIAN et al., 2009; ABEMATSUMOTO; SAMPAIO; BASTOS, 2015).

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Produtos Nutricionais (ABENUTRI), dentre os suplementos consumidos por praticantes de esportes, aqueles à base de proteínas são os campeões de venda, com 65%. Em seguida vêm os aminoácidos e energéticos com 15% cada e os hipercalóricos com 5% (ABENUTRI, 2018).

Estudos relacionados à saúde também apontam que dentre os diversos produtos disponíveis no mercado, os suplementos *whey proteyn* são os mais consumidos (MARTINS et al. 2022; MAZZA, DUMITH, KNUTH, 2022). Esses suplementos não são consumidos somente por praticantes de esportes, a população em geral, principalmente pessoas idosas tem buscado melhorar sua qualidade de vida. HARAGUCHI; DE ABREU; DE PAULA, (2006) relatam que o consumo dessas proteínas pode trazer inúmeros benefícios à saúde.

A preocupação dos Brasileiros em ter uma vida mais saudável, o aumento da prática de atividades físicas, o maior acesso à informação e a mudança no hábito de fazer refeições fora de casa nos últimos anos aumentou o consumo de suplementos no Brasil chegando a 119%, entre os anos de 2010 a 2016, (BRASNUTRI, 2017; ABIAD, 2021).

Apesar do aumento no consumo desses produtos, até o ano de 2018 não havia regulamentação legal para a produção e comercialização de suplementos no Brasil, motivo pelo qual muitos consumidores se sentiam inseguros quanto ao consumo. Em 2018 houve um avanço com edição oficial de regulamentação do setor através de cinco Resoluções – RDC's e uma Instrução Normativa – IN que caracterizaram o marco regulatório do setor pela ANVISA, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela1. Marco regulatório do setor de suplementos no Brasil.

Normativa	Objetivos
RDC 239/ 2018	Estabelece os aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em suplementos alimentares.
RDC 240/ 2018	Estabelece as categorias de alimentos e embalagens dispensadas e com obrigatoriedade de registro sanitário Altera a Resolução - RDC nº 27, de 6 de agosto de 2010.
RDC 241/ 2018	Dispõe sobre os requisitos para comprovação da segurança e dos benefícios à saúde dos probióticos para uso em alimentos.
RDC 242/ 2018	Regulamenta o registro de vitaminas, minerais, aminoácidos e proteínas de uso oral, classificados como medicamentos específicos, altera a RDC 24/ 2011, a RDC 107/ 2016, a IN 11/ 2016 e a RDC 71/ 2009.
RDC 243/ 2018	Dispõe sobre os requisitos para composição, qualidade, segurança e rotulagem dos suplementos alimentares e para atualização das listas de nutrientes, substâncias bioativas, enzimas e probióticos, de limites de uso, de alegações e de rotulagem complementar destes produtos.
IN 28/ 2018	Estabelece as listas de constituintes, de limites de uso, de alegações e de rotulagem complementar dos suplementos alimentares.

(BRASIL, 2018a, BRASIL, 2018b, BRASIL, 2018c, BRASIL, 2018d, BRASIL, 2018e, BRASIL, 2018f).

A partir das interpretações feitas pela ABENUTRI (2018), sobre o Marco Regulatório dos suplementos alimentares, acredita-se que o consumo deverá aumentar ainda mais, visto que tal normatização do setor aumenta a segurança do consumidor ao adquirir os produtos dessa natureza.

3.2. WHEY PROTEIN

Whey protein, proteína do soro do leite, é um produto extraído da parte líquida, resíduo nos processos de fabricação de queijos após a remoção da caseína por coagulação. Durante décadas essa parte do leite era dispensada ou minimamente utilizada na alimentação de suínos. Com o aumento da produção de queijos em escala industrial, esse descarte tornou-se um problema ambiental, tendo se iniciado na década de 1970 diversos estudos e pesquisas com o objetivo de estudar as propriedades nutricionais do soro e de suas proteínas. E entre 1975 e

1980, com o surgimento de novas tecnologias como evaporadores, secadores por pulverização e principalmente da tecnologia de filtração por membranas de fluxo cruzado e ultrafiltração, iniciaram-se as produções de produtos *Whey Protein* em escala industrial, inicialmente de interesse da indústria farmacêutica, seguido por bebidas e posteriormente estendendo-se às indústrias de alimentos (PRICE, 2018).

Industrialmente as proteínas do soro do leite são utilizadas como intensificador de sabor e modificador de texturas, para o enriquecimento nutricional de alimentos e bebidas, e também para produzir suplementos alimentares em pó (OZEL et al., 2022). Cada vez mais pesquisas tem sido desenvolvidas para conhecer as propriedades tecnológicas das proteínas de soro de leite, como o desenvolvimento de filmes antibacterianos, filmes comestíveis, materiais de embalagem biodegradáveis e também o encapsulamento de compostos bio-ativos e aromas (ALIPOUR et al., 2023; SABERI RISEH et al., 2023; MAZZA et al., 2023).

Os produtos de *Whey Protein* em pó para suplementos, são fabricados através de 5 diferentes processos de extração da proteína, a proteína concentrada do soro do leite (WPC) contém 30 a 90% de proteínas; a proteína isolada do soro do leite (WPI), isolada microfiltrada com até 90% de proteínas; a isolada por troca iônica tem em média 95% de proteínas, a proteína hidrolisada do soro do leite (WPH) com 92% de proteína e a ultrafiltrada que apresenta 96% de proteína (HARAGUCHI, DE ABREU, DE PAULA, 2006; SANTOS, CISLAGHI, TONIAL, 2018; SALEM et al., 2021).

Nos produtos comerciais WPCs em pó, há remoção de constituintes não proteicos e redução da lactose que aumentam os níveis de proteínas, os WPIs contém gordura e lactose em mínima proporção, podendo inclusive estar ausente; e a WPH, é composta da proteína, que é fracionada em peptídeos de alto valor nutricional e apresenta boa digestibilidade, bem como baixo potencial alergênico (CARRILHO, 2013).

Entre as propriedades funcionais do *Whey Protein* para o corpo, estão a prevenção de flatulências, prisão de ventre e putrefação intestinal. As proteínas do soro do leite oferecem benefícios para pessoas saudáveis, atletas e indivíduos com saúde debilitada, têm alto valor biológico, além de atuar como anti-hipertensivos, antimicrobianos, reguladores da imunidade, assim como coadjuvante no aumento de massa muscular e na perda de gordura corporal (HARAGUCHI; DE ABREU; DE PAULA, 2006).

Quanto a composição nutricional as proteínas do soro do leite podem se diferenciar dependendo do processo de obtenção. SALZANO (2003) e ETZEL (2004), analisaram o perfil de micro e macronutrientes do WPC de leite bovino que estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Macro e Micronutrientes presentes no WPC.

Composição	em 100 g	Aminoácidos	em 1g
kcal	414	Ácido Glutâmico	15,4 mg
proteína	80 g	Isoleucina	11,8 mg
gordura	7 g	Ácido Aspártico	10,7 mg
carboidratos	8 g	Lisina	9,5 mg
ferro	1,2 mg	Alanina	4,9 mg
sódio	10 mg	Valina	4,7 mg
cálcio	600 mg	Treonina	4,6 mg
-	-	Prolina	4,2 mg
-	-	Serina	3,9 mg
-	-	Aspargina	3,8 mg
-	-	Tirosina	3,4 mg
-	-	Glutamina	3,4 mg
-	-	Metionina	3,1 mg
-	-	Fenilalanina	3,0 mg
-	-	Arginina	2,4 mg
-	-	Histidina	1,7 mg
-	-	Cisteína	1,7 mg
-	-	Glicina	1,7 mg
-	-	Triptofano	1,3 mg

Fonte: Adaptado de SALZANO (2003) e ETZEL (2004).

As normas sobre a fabricação e comercialização do *Whey protein* em pó estão contidas na RDC n.º 18/2010 da ANVISA, que regulamentam a classificação, designação e requisitos de composição e rotulagem dos alimentos consumidos por praticantes de atividades físicas, tendo como padrões exigidos que os suplementos protéicos devem conter, quando já prontos para o consumo, no mínimo, 10 g de proteína na porção, no mínimo, 50% do valor energético total proveniente das proteínas, podendo ser adicionado de vitaminas e minerais e não pode ser adicionado de fibras alimentares e de não nutrientes e estabelece, ainda, um limite mínimo de PDCAAS para as proteínas presentes. O produto também sujeita-se a IN 28/2018 que regulamenta as informações que podem ser contidas nos rótulos como as quantidades e limites mínimos de nutrientes, substâncias bioativas, enzimas e compostos probióticos que devem ser fornecidos pelos suplementos alimentares na recomendação diária de consumo e por grupo populacional indicado pelo fabricante, complementando ainda com as RDC n.º 239 a 243/2018, que compõem o Marco Regulatório do setor, conforme consta na Tabela 1, não se isentando, ainda, de cumprir as normas de Boas Práticas de Fabricação para alimentos (ANVISA, 2020).

3.3. ATIVIDADE DE ÁGUA

A deterioração dos alimentos se dá pela presença de microrganismos que está relacionada com a Atividade de água e a sua relação com o nível de Umidade (U). Entretanto, alimentos com o mesmo nível de umidade podem se diferenciar significativamente em termos de deterioração, ficando evidente que a umidade por si só não é suficiente para justificar o crescimento de microrganismos. De fato, a suscetibilidade à deterioração se deve à A_w e não somente a umidade (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

O conceito de “*Water Activity*” (A_w) ou Atividade de água foi introduzido, na década de 50, como sendo um termo que indica a “qualidade” do conteúdo de água nos alimentos. O termo inicialmente descrevia o grau de limitação da água e qual sua disponibilidade para o crescimento de microrganismos e deterioração dos alimentos (SCOTT, 1953; SCOTT, 1957). Desde então, estudos experimentais e teóricos da água associada aos alimentos têm sido intensificados, relacionando as características de A_w e absorção de umidade, também com as mudanças físicas e químicas, que influenciam na estabilidade e qualidade de alimentos (ROCKLAND; BEUCHAT, 1986).

A água pode ser adsorvida pelo alimento em camadas e de formas diferentes, de acordo com o tipo de ligação. podendo estar em 3 regiões, A, B e C, sendo a região C a monocamada que compõe, juntamente com a região B, a “água ligada” e a região A a “água livre”. A água da monocamada (região C, Figura 1) é muito estável, por estar fortemente ligada aos sólidos fazendo parte deles (TROLLER; CHRISTIAN, 1978). Sabe-se que essa água não pode ser congelada mesmo em temperaturas de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou inferior e que em sistemas aquosos representa apenas uma pequena parte da água total (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). A monocamada pode não ocorrer em alimentos compostos em grande parte por substâncias solúveis e de baixo peso molecular (TROLLER; CHRISTIAN, 1978).

O valor da monocamada é utilizado para prever a qualidade dos alimentos desidratados, sendo considerado o valor de umidade ótimo, onde as características intrínsecas que indicam a qualidade do produto são conservadas (ANDRADE; ROBERTO; PÉREZ, 2011).

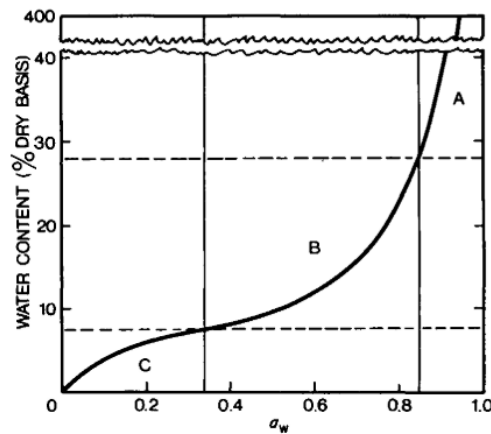


Figura 1. Uma isoterma de sorção de água genérica. Regiões A, B e C (DUCKWORTH, 1974).

A água na região B da isoterma mostrada na Figura 1 está menos firmemente ligada do que na monocamada. Na região B, a água apresenta mobilidade dificultada em comparação a da “Água livre” (região A). Por estar de certa forma associada quimicamente aos componentes, a água ligada permanece nos alimentos mesmo após processos de secagem, mas não está disponível para reações físicas químicas ou bioquímicas o que não significa que é uma porção de moléculas de água estática (TROLLER; CHRISTIAN, 1978).

A “água livre” (região A, Figura 1) pode ser compreendida como a água que se encontra nos espaços intergranulares e entre os poros do alimento, está presa apenas fisicamente. Essa água mantém suas propriedades físicas e serve como solvente para compostos cristalinos e agente dispersante para substâncias coloidais (CELESTINO, 2010).

A água livre se comporta como água líquida, pode ser congelada, removida por secagem, ou estar disponível para desenvolvimento microbológico, (ZEECE, 2020).

Existe uma capacidade no alimento em interagir com o ambiente em que ele se encontra, cedendo ou recebendo água até que haja um equilíbrio e o alimento não perca e nem ganhe mais umidade, a “água livre” é a água que permite a interação de umidades entre o alimento e o ambiente. a_w , pode então ser definida como a pressão de vapor gerado pela “água livre” de um produto higroscópico, quando a umidade está em equilíbrio, a uma determinada temperatura constante, (ZEECE, 2020; LABUZA, 1971; ORDÓÑEZ et al., 2005; LABUZA; RAHMAN, 2007; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A medida de a_w vai de 0 a 1; sendo $a_w = 0$, nenhuma água disponível e $a_w = 1$, 100% de água no alimento, disponível para gerar pressão de vapor.

A medida é dada pela relação entre a pressão de vapor do alimento (P) e a pressão de vapor da água pura (P₀) à mesma temperatura, conforme descrito na Equação 1.

$$A_w = P / P_0 \quad (1)$$

Pode-se também expressar a A_w através da Umidade Relativa de Equilíbrio (URE) do ambiente onde o alimento se encontra a uma temperatura constante, sendo cem vezes menor que a URE, conforme mostrado na Equação 2.

$$A_w = URE / 100 \quad (2)$$

A medição da atividade de água é fundamental para o controle da qualidade dos alimentos, pois essa medida oferece informações sobre como a água se encontra na superfície dos produtos e o seu potencial para dar suporte ao crescimento microbológico e alterações químicas indesejadas. Com esse dado, é possível avaliar a estabilidade de uma amostra durante o armazenamento. (SANDULACHI, 2012).

Os microrganismos são dependentes da quantidade de água disponível no alimento para o funcionamento de seus metabolismos, a A_w é a medida que define essa disponibilidade de água, sendo que 0 significa nenhuma água disponível e 1, 100% de disponibilidade. Diferentes microrganismos, tem necessidade diferentes de água sendo uns mais exigentes que outros. A maioria das bactérias necessitam de A_w acima de 0,90; leveduras e mofos 0,80 a 0,88; leveduras osmófilas se desenvolvem em 0,62 e certas bactérias halofílicas conseguem se desenvolver em A_w de 0,75 (GAVA, 1984).

Nos processos de secagem à medida em que se retira a água, a concentração dos solutos é aumentada, o que permite a redução de A_w e maior estabilidade microbológica dos produtos secos. Também à medida em que se adiciona algum soluto na água e a água se une a estes componentes, a taxa de disponibilidade da água para a formação de vapor diminui, portanto diminui a A_w (ORDÓÑEZ et al., 2005).

Conhecendo-se a A_w de um alimento, é possível prever a quais microrganismos ele está suscetível. Os produtos com baixa A_w , são frequentemente referidos como secos, aqueles na faixa de A_w 0,60 para A_w 0,90 são produtos de umidade intermediária e aqueles com A_w superiores a 0,90 são produtos de alta umidade (RIBEIRO E SERAVALLI, 2004).

Na Tabela 3, pode-se verificar a estabilidade microbológica de alguns alimentos de acordo com sua A_w .

Tabela 3. Tipo de crescimento microbiológico em alguns alimentos de acordo com sua Aw.

Alimentos	Aw	Microrganismos
Alimentos altamente perecíveis (frescos), frutas enlatadas, vegetais, carne, pescado e leite; linguiças cozidas e pão.	1,00–0,95	<i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia</i> , <i>Proteus</i> , <i>Shigella</i> , <i>Klebsiella</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium perfringens</i> , alguns fungos
Alguns queijos (Cheddar, Suíço, Muenster, Provolone), carnes curadas (presunto), alguns sucos concentrados.	0,95–0,91	<i>Salmonella</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>C. Botulinum</i> , <i>Serratia</i> , <i>Lactobacillus</i> , alguns bolores, leveduras (<i>Rhodotorula</i> , <i>Pichia</i>)
Linguiças fermentadas (salame), bolos, queijos secos, margarina.	0,91–0,87	Muitas leveduras (<i>Candida</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Hansenula</i> , <i>Micrococcus</i>)
A maioria dos sucos concentrado, leite condensado, xarope de chocolate, xaropes de frutas; farinha, arroz, sementes com 15–17% de U; tortas de fruta; presuntos coloniais, bombons.	0,87–0,80	A maioria dos bolores (<i>penicillia micotoxigênicas</i>), <i>Staphylococcus aureus</i> , a maioria das <i>Saccharomyces (bailii) spp.</i> , <i>Debaryomyces</i>
Geleia, marmelada, marzipã, frutas glaceadas, alguns marshmallows.	0,80–0,75	A maioria das bactérias halofílicas, <i>asperilli</i> micotoxigênicos
Aveias laminadas com 10% de U; torrone, chocolate, marshmallows, geleias, melados, açúcar de cana, algumas frutas secas, nozes.	0,75–0,65	Bolores xerofílicos (<i>Aspergillus chevalieri</i> , <i>A. candidus</i> , <i>Wallemia sebi</i>) <i>Saccharomyces bisporus</i>
Frutas secas com U 15–20% de , balas de leite e caramelos, mel.	0,65–0,60	Leveduras osmofílicas (<i>Sacchaomyces rouxii</i>), poucos bolores (<i>Aspergillus echinulatus</i> , <i>Monascus bisporus</i>)
Macarrão com U 12%, temperos com U 10% .	0,60–0,50	Sem proliferação microbiana
Ovo em pó com U 5%	0,50–0,40	Sem proliferação microbiana
Biscoitos, bolachas, crosta de pão e alimentos com U 3–5% .	0,40–0,30	Sem proliferação microbiana
Leite em pó integral com U 2–3%; vegetais desidratados com U 5%, flocos de milho com U 5%, biscoitos coloniais e bolacha.	0,30–0,20	Sem proliferação microbiana

Fonte: Adaptado de DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA (2010).

A A_w é utilizada para estimar a vida de prateleira, para prever o equilíbrio da U final nas condições do processo de secagem, para a seleção de ingredientes de um produto, para determinar as condições ideais de armazenamento e também para a escolha e desenvolvimento de embalagens (ORDÓÑEZ et al., 2005). No entanto, há limitação para esta medida, conforme descrito por TSOTSAS; MUJUMDAR (2014). Por exemplo, eles observaram que pode ocorrer o deslocamento da direção do equilíbrio da U em produtos devido a alterações nas condições de armazenamento. Para entender como isso ocorre, torna-se necessário um estudo mais detalhado de como ocorre a cinética de equilíbrio da umidade em alimentos, o que pode ser feito através da ISU.

3.4. ESTABILIDADE DE ALIMENTOS EM PÓ

Os alimentos em pó são obtidos por secagem de um fluido e os processos podem ser por meio de rolo, secagem por pulverização e liofilização ou por mistura de diferentes ingredientes em pó, em todos os casos as partículas do pó seco estão separadas umas das outras fisicamente (HEDEGAARD; SKIBSTED, 2023).

Os alimentos em pó são sensíveis a temperaturas elevadas, à umidade, ao oxigênio e exposição à radiação UV/visível, sendo esses os fatores externos mais críticos na determinação da sua estabilidade. A sensibilidade a cada um desses fatores é diferente para diferentes produtos alimentícios em pó e dependente de sua composição química e processo de fabricação. Durante o acondicionamento e o armazenamento de alimentos em pó, é necessário evitar condições que possam causar alterações, que resultem em perdas das propriedades funcionais, qualidade sensorial e nutricional (HEDEGAARD; SKIBSTED, 2013)

Um pequeno aumento na A_w , pode favorecer reações entre as partículas de pó, resultando em alterações químicas e físicas que afetam a qualidade dos alimentos em pó como, oxidação lipídica, oxidação proteica, escurecimento não enzimático, cristalização, pegajosidade, aglomeração, perda de sabor, perda de cor, perda de aroma, formação de hidratos, perda de valor nutritivo, dentre outras reações de deterioração (HEDEGAARD; SKIBSTED, 2023).

Como a A_w nos alimentos em pó está muito abaixo do limite para o crescimento de microrganismos, é a estabilidade química e física que controlam a qualidade desses alimentos (LABUZA et al., 1970). Apesar disso, recentemente observou-se em pesquisas que dependendo das condições do processo de secagem e armazenamento, há a possibilidade de sobrevivência

de microrganismos patogênicos e seus esporos em alimentos em pó. A bactéria *Cronobacter sakazakii* por exemplo, possui alta taxa de mortalidade, sendo um dos patógenos de preocupação significativa nas fórmulas infantis, não é formadora de esporos, porém sua forma vegetativa pode resistir aos processos de secagem, de acordo com LANG et al., (2024).

3.4.1. Estabilidade de *whey protein* em pó

A estabilidade dos produtos *whey protein* em pó durante sua vida de prateleira, depende muito de características intrínsecas, como composição e propriedades físico-químicas, bem como das condições ambientais como temperatura e Umidade Relativa.

As proteínas podem sofrer modificações químicas e estruturais, induzidas por condições de armazenamento e transporte, afetando fortemente a qualidade do produto (ANEMA et al. 2006; PAUL et al., 2022).

Diversos estudos investigaram as alterações sofridas pelo *whey protein*. De acordo com STEPHANI et al. (2017), após a secagem por pulverização, a lactose, componente mais abundante do soro, se encontra num estado amorfo altamente higroscópico. O aumento da UR, T e escalas de tempo, são os fatores predominantes envolvidos na cristalização da lactose e afetam as propriedades funcionais dos produtos secos de lactose, como fluidez, molhabilidade, índice de afundamento, tempo de reidratação e temperatura de Transição Vítreas. Em seus estudos, os autores utilizaram a espectroscopia Raman para compreender as mudanças físicas que ocorrem na lactose de WPC durante o armazenamento e constataram que em temperatura ambiente, quando o WPC é exposto a altas UR ocorrem uma série de alterações estruturais que diminuem a vida útil do produto.

Produtos com concentração relativamente alta de lactose e de proteínas com alto teor de lisina, na presença de umidade, favorecem a reação de *Maillard*, resultando na diminuição da qualidade da proteína com alterações indesejáveis da cor (DATTA TREYA; ETZEL; RANKIN, 2007), estudaram o escurecimento não enzimático de WPC, para verificar a influência da temperatura, pH e do tempo no escurecimento do produto, seus testes mostraram que as amostras em frascos herméticos apresentavam taxas de escurecimento mais rápidas do que os frascos abertos, provavelmente devido à retenção de água, liberada no processo de cristalização da lactose, que participa da reação de escurecimento.

Para a maioria das aplicações dos *whey proteins* em pó eles serão dissolvidos. A interação entre os componentes em pó e a água é necessária para alcançar as propriedades

funcionais desejadas da proteína. A capacidade da proteína em atrair a água depende da sua conformação e dos aminoácidos presentes em sua composição. Estudos demonstram que alterações na T e UR durante o armazenamento podem aumentar a hidrofobicidade na superfície dos produtos em pó; ao investigar o efeito de várias A_w e temperaturas no tempo de armazenamento para avaliar as alterações sofridas pelas proteínas, identificou-se que há faixas de temperatura que aumentam a hidrofobicidade, porém após o armazenamento em temperaturas entre 30 e 40°C, as proteínas podem ter sua solubilidade e reidratação aumentadas (AL-JASSAR; MIKAJIRI; ROOS, 2020).

BURGAIN et al. (2016), testaram a temperatura de 60 °C, por 1 mês, para envelhecimento dos pós de WPI, com A_w 0,2 e U 8,4%, embalados em latas seladas e constataram que na temperatura estudada, as partículas dos pós, tiveram aumentadas sua hidrofobicidade, e o favorecimento do escurecimento por reação de *Maillard*. Já em estudo mais recente, BURGAIN et al. (2023), analisaram as alterações de WPCs a partir de dados reais de transporte e armazenamento com altas e baixas oscilações de T, UR e constataram que a presença de lactose residual na proteína de soro de leite em pó induziu a lactosilação durante o armazenamento com altas oscilações de temperatura, levando à hidrofobicidade da superfície das partículas.

3.5. VIDA DE PRATELEIRA

Vida de prateleira de um alimento refere-se ao período desde a produção até o consumo, em que ele mantém um nível de qualidade aceitos pelo fabricante, consumidor e legislação vigente, incluindo valor nutricional, sabor, textura e aparência. Esse período varia de acordo com o tipo de alimento e condições de armazenamento como temperatura, umidade relativa e embalagem (VITALI e QUAST, 2004; GIMÉNEZ; ARES; ARES, 2012).

Vários fatores podem ocasionar a perda de qualidade de um alimento diminuindo sua vida de prateleira, como a deterioração microbiológica, senescência, reações enzimáticas, escurecimento não-enzimático, oxidação lipídica, degradação de vitaminas, alterações físicas e sensoriais de textura, aroma, cor e sabor. A preservação da qualidade dos alimentos está diretamente relacionada com as características intrínsecas do produto, e também com as extrínsecas, como os sistemas de embalagem, armazenamento e distribuição empregados (TEIXEIRA NETO et al., 1996).

Conhecendo as características do produto, quais os fatores mais significativos para a sua preservação e quais as mudanças podem ocasionar a perda de sua qualidade, é possível estimar sua vida de prateleira. Quanto mais dados e informações úteis disponíveis, melhor projetado será o ensaio (PADULA, 1996).

Com um modelo preditivo adequado, pode-se usar as isotérmicas de umidade para calcular a vida de prateleira e selecionar o material de embalagem mais adequado a cada produto (CABALLERO-CERÓN et al., 2015).

3.6. ISOTERMA DE SORÇÃO DE UMIDADE

A Isoterma de Sorção de Umidade (ISU) é uma curva que descreve a relação de equilíbrio entre a U de um produto e a U_R do ambiente onde ele se encontra; ou o equilíbrio da U de um alimento em função de sua Atividade de água (A_w), sempre a uma temperatura constante. A ISU, pode ser entendida também como a descrição gráfica da cinética da movimentação da água em um produto durante a adsorção ou dessorção de água.

A ISU é utilizada dentro de diversas áreas como a de alimentos, farmacêutica e agrícola, para projeto e controle de processos de secagem, desidratação e osmóticos, para beneficiamento de grãos, conservação de sementes, entre outras aplicações (KOUHILA et al., 2001; ZAULI; SOUZA; SARTORI, 2010; COSTA et al., 2015; CHEN et al., 2019).

Na área de alimentos a ISU é utilizada para estimar a vida de prateleira de alimentos, prever mudanças microbiológicas, físicas e químicas que podem ocorrer durante o armazenamento, controlar processos de secagem e para desenvolver embalagens adequadas a cada tipo de produto (STĘPIEŃ; WITCZAK; WITCZAK, 2020).

Em processos de secagem e desidratação a ISU é útil para planejamento e controle, onde na secagem o ponto final se dá pelo equilíbrio da U do alimento com a U_R do ar da secagem. No processo osmótico ou de salga, a U dos alimentos se equilibra com a sua A_w (LABUZA; RAHMAN, 2007).

Para o desenvolvimento de embalagens e previsão de vida de prateleira são estudadas as relações entre as propriedades de sorção de umidade dos alimentos e a permeabilidade ao vapor de água das embalagens (RANGARAO; CHETANA; VEERRAJU, 1995; ROBERTSON; LEE, 2021).

Para se obter as curvas de Isoterma de sorção de alimentos faz-se a medida da U do alimento em função da sua A_w ou entre a U do alimento em função da U_R em vários pontos.

O ganho de umidade pelo alimento é representado por uma curva de adsorção e a perda de umidade do alimento é representada pela curva de dessorção. As isotermas de adsorção e dessorção percorrem caminhos diferentes, a curva que descreve a dessorção fica sempre acima da adsorção no plano cartesiano, sendo que a distância entre as duas curvas é denominada histerese. A histerese pode ser de vários tipos de acordo com o alimento, já que cada alimento tem capacidade diferente de ganhar e perder água (KAPSALIS, 1981). Este estudo levará em consideração apenas as curvas de adsorção.

A Figura 2, mostra a representação gráfica genérica de uma ISU durante o ganho de umidade (isoterma de adsorção) e a perda de umidade (isoterma de dessorção) de um alimento (LABUZA; SALTMARCH, 1981; ORDÓÑEZ et al., 2005).

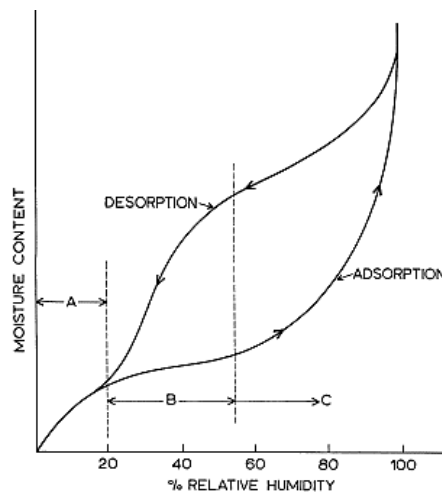


Figura 2. Isoterma genérica de adsorção e dessorção de umidade (LABUZA, 1975).

As curvas de sorção são determinadas por fatores intrínsecos (do alimento) e extrínsecos (do processo ou do ambiente). Como os produtos alimentícios são geralmente complexos, de diferentes características como estrutura, composição química, porosidade, higroscopicidade, etc., cada alimento tem sua isoterma de sorção à ser conhecida experimentalmente (STĘPIEŃ; WITCZAK; WITCZAK, 2020).

Com base na adsorção de gases de Van Der Waals em vários substratos sólidos, BRUNAUER et al. (1940), classificaram as isotermas de sorção em cinco tipos gerais (Figura 3). O tipo I é o Langmuir e o tipo II a isoterma de adsorção em forma de sigmóide; no entanto, nenhum nome especial foi associado aos outros três tipos. Os tipos II e III estão intimamente relacionados aos tipos IV e V, exceto que a adsorção máxima ocorre a uma pressão inferior à pressão de vapor do gás.

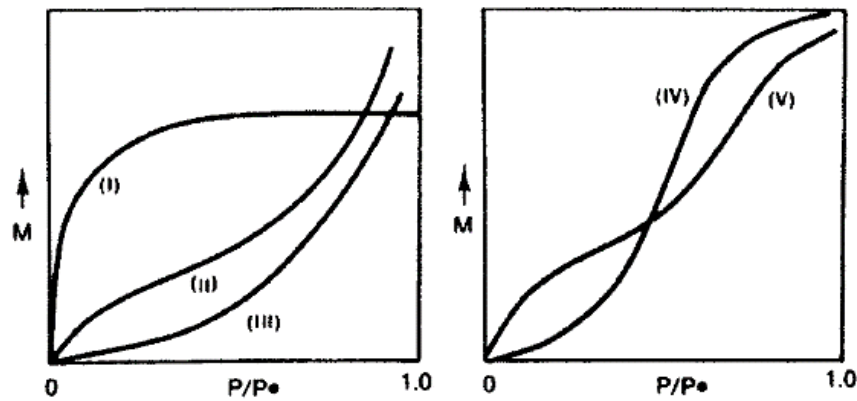


Figura 3. Os 5 tipos de isothermas de acordo com BRUNAUER et al. (1940).

As ISUs de materiais protéicos ou farináceos são do tipo II, de forma sigmoideal representa a maioria dos alimentos, geralmente um material higroscópico de umidade intermediária. A maior parte da água nos alimentos frescos exerce uma pressão de vapor muito próxima de 1, como na água pura. Esse nível de pressão de vapor é mantido até que o teor U do alimento diminua para cerca de 22%. O nível de umidade não é mais capaz de sustentar a pressão de vapor do alimento na unidade e, portanto, começa a mostrar uma pressão de vapor reduzida. As mudanças com a UR destes últimos 22% de água em alimentos desidratados resultam na forma sigmoideal característica das isothermas de sorção de água (BRUNAUER, 1940; CAURIE; 1970).

Alimentos ricos em componentes solúveis, como açúcares, apresentam comportamento do Tipo III, em forma de J devido à solubilidade dos açúcares em água (BRUNAUER, 1940; RAO, 1995). O efeito plastificante direto do aumento do nível de umidade em temperatura constante é equivalente ao efeito do aumento da temperatura em umidade constante e leva ao aumento da mobilidade segmentar de cadeias em regiões amorfas de polímeros de linha vítrea e parcialmente cristalina (ROWLAND; 1980).

3.6.1. Modelos matemáticos

Os modelos matemáticos são equações utilizadas para prever o nível de umidade em uma determinada Atividade de água, construindo curvas de isoterma de sorção. No caso de alimentos as curvas de sorção de umidade, são usados para avaliar as funções termodinâmicas do vapor de água ao sair e entrar nos alimentos. Os modelos matemáticos também são

necessários ao usar métodos com baixa resolução de dados para interpolar entre pontos de dados isotérmicos (PELEG, 2020).

Vários modelos diferentes, tendo de 2 a 4 parâmetros ajustáveis, mostram ajuste semelhante conforme julgado por critérios estatísticos. Assim, quando o ajuste de dois ou mais modelos é próximo, é frequentemente difícil estabelecer se o ajuste ligeiramente melhor ou pior se deve principalmente ao número de seus parâmetros ajustáveis, a uma dispersão experimental acidental nos dados ou ambos (PELEG, 2020).

Entre os diversos modelos utilizados na literatura para descrever as isotermas de sorção de alimentos, as mais utilizadas são as de *Brunauer, Emmett, Teller* (BET) e *Guggenheim-Anderson-de Boer* (GAB).

De acordo com a equação de BET, o calor de sorção na monocamada é constante e igual ao calor de evaporação da água somada a uma constante relacionada ao local de interação, o calor de sorção para moléculas de água acima do valor da monocamada é igual ao da água pura, a sorção de água ocorre apenas em locais específicos da estrutura do alimento, e a superfície de sorção é homogênea. O modelo só é aplicável até A_w 0,50 e fornece o nível de umidade da monocamada, considerado o nível de umidade que garante a estabilidade de produtos secos (CABALLERO-CERÓN et al., 2015).

O modelo GAB, uma equação semiteórica de 3 parâmetros, descreve a adsorção de água como um fenômeno multicamadas (CABALLERO-CERÓN et al., 2015). É amplamente aceito como o mais útil para caracterizar isotermas em todas as faixas de A_w . Seus coeficientes também têm significado teórico, como fornecer teor de umidade da monocamada (DECAGON DEVICES, 2018).

Um novo modelo empírico denominado *Double Log Polynomial* (DLP) ou gráfico Chi (Equação 5), mostrou-se ainda melhor que o GAB na caracterização de isotermas complexas (CONDON, 2006). As equações do modelo são mostradas abaixo.

$$\text{BET} \quad m = \frac{a_w m_0 c}{(1-a_w)[1+a_w(c-1)]} \quad (3)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,

a_w Atividade de água,

m_0 é o valor da monocamada nas mesmas unidades que m ,

c é constante adsorvente calculada por: $c = \exp\left(\frac{Q_s}{RT}\right)$

Onde Q_s é a energia de interação superficial em J/mol,

R é a constante do gás (8,314J/mol K) e
 T (K) é a temperatura

$$\text{GAB} \quad m = \frac{m_0 k c a_w}{(1-k c)(1-k a_w+k c a_w)} \quad (4)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,
 k é uma constante no intervalo de 0,70 a 1,
 c é uma constante no intervalo de 1 a 2.000,
 m_0 é o teor de umidade da monocamada nas mesmas unidades que m ,
 a_w é a Atividade da água na umidade m .

$$\text{DLP} \quad m = b_3\chi^3 + b_2\chi^2 + b_1\chi + b_0 \quad (5)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,
 $\chi = \ln[-\ln(a_w)]$
 b_0, b_1, b_2, b_3 são constantes empíricas.

3.6.2. Métodos de determinação de ISU

Os métodos de medição podem ser divididos em dinâmicos e estáticos; os dinâmicos são aqueles que mudam continuamente a umidade relativa do ar e / ou temperatura, os métodos estáticos são aqueles em que as propriedades do ar são mantidas constantes durante uma determinação. Os métodos estáticos podem ser classificados como higrométricos, manométricos e gravimétricos. Nos métodos gravimétricos, o equilíbrio é avaliado seguindo as mudanças de peso, Nos métodos manométricos é medida a pressão de vapor do ar em equilíbrio com a amostra; nos métodos higrométricos, a pressão de vapor da atmosfera alimentar circundante é medida usando o ponto de orvalho e sensores elétricos (CABALLERO-CERÓN et al., 2015).

De acordo com DITCHFIELD (2000), em seu trabalho de revisão dos métodos de medição de A_w , os melhores métodos são os que utilizam higrômetro eletrônico e o higrômetro de ponto de orvalho, apesar disso o método mais utilizado atualmente ainda é o tradicional

gravimétrico, SSS (*saturated salt solution*) com o uso de dessecadores, por usar materiais simples já existentes nos laboratórios.

Os métodos dinâmicos são os que utilizam equipamentos caros e tecnologicamente mais atuais, com sistema autônomo em que o peso é automaticamente registrado e o manuseio da amostra é reduzido. Os equipamentos dinâmicos podem gerar isotermas DVS ou DDI. As amostras são muito pequenas, colocadas em câmara fechada com mudança de UR constante, obtidas pelo fluxo de ar, que reduz o tempo de determinação de dias para horas, tornando possível medir vários pontos sem o risco de crescimento microbiano ou alterações físico-químicas na amostra (CABALLERO-CERÓN et al., 2015).

3.6.2.1. Método por solução de sal saturado (SSS)

O SSS, é um método gravimétrico, sendo um dos mais tradicionais, que realiza-se colocando a amostra do alimento em um micro-ambiente, geralmente dessecadores, com UR e temperatura controlada por solução de sal saturada, conforme ilustrado na Figura 4.

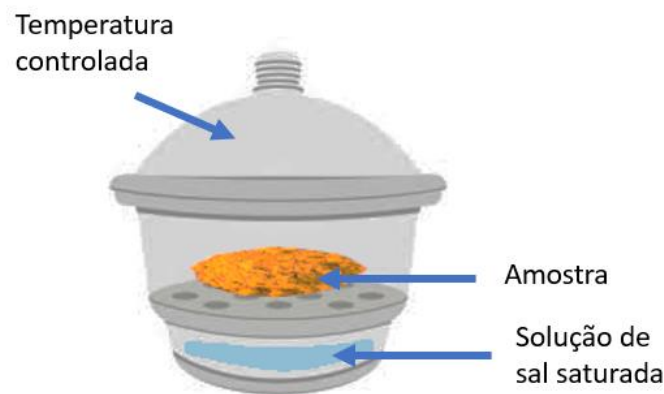


Figura 4. Método SSS para obtenção de ISU.
Fonte: próprio autor.

Para obter uma curva de adsorção coloca-se em um dessecador, a solução de sal saturada para criar o micro-ambiente com UR conhecida; após atingida a UR determinada, ela permanecerá constante enquanto houver saturação, de acordo com a temperatura e o sal escolhido para a solução. Logo acima da solução, no prato do dessecador, coloca-se a amostra completamente seca e vai-se medindo o ganho de massa de tempo em tempo, através de uma balança, até que a umidade da amostra e do ambiente se equilibrem. O equilíbrio se dá quando a amostra não ganha mais peso. É importante que a temperatura do local onde se encontra o

dessecador seja constante e que não haja troca entre a atmosfera internas e externa do dessecador, ou seja é necessário que o sistema esteja hermeticamente fechado. Para uma curva de dessecção coloca-se a amostra úmida sob uma atmosfera com UR conhecida menor que a amostra e mede-se a perda de massa da amostra, até que se atinja o equilíbrio. (LABUZA; TANNENBAUM; KAREL, 1970; LABUZA, 1975; RAHMAN, 2007).

De acordo com TROLLER; CHRISTIAN, (1978), pode-se, em vez de medir a massa da amostra até o ponto de perda ou ganho de água zero, utilizar várias câmaras com UR diferentes em ordem crescente ou decrescente, e assim a medida é feita em um período menor de tempo, no entanto, necessitaria de pelo menos 4 câmaras com soluções saturadas de sal e UR controlada e de um maior espaço no laboratório.

O método SSS, tem sido amplamente utilizado em estudos para a determinação de ISUs de materiais alimentares, porém pode demorar de dias até meses para se construir uma curva isotérmica, o que torna inviável determinar ISUs para amostras biológicas sensíveis e deterioráveis. Pode ocorrer deterioração microbiológica do alimento ou germinação de grãos durante a análise, dependendo do tipo de amostra, induzindo a um erro na análise ou ainda perdendo-se todo o trabalho executado. Há também problemas de baixa precisão pela instabilidade do método ao ocorrer adsorção de umidade pelo alimento durante as pesagens, o que pode levar a um erro nos resultados finais (LANG; MCCUNE; STEINBERG, 1981;ZHANG; SUN; ZHANG, 2017).

Apesar das desvantagens apresentadas, pesquisas recentes mostram que o método SSS ainda é muito utilizado, já que os equipamentos necessários são os comumente utilizados em laboratório e sua precisão não é a melhor, porém é aceitável, enquanto os métodos tecnologicamente mais modernos e precisos utilizam equipamentos muito caros (YOGENDRARAJAH et al., 2015; STEPIEŃ; WITCZAK; WITCZAK, 2020; DE OLIVEIRA et al., 2022).

Diversos sais podem ser utilizados para controlar a UR. Cada sal em solução saturada, fornece apenas uma UR na temperatura desejada, diferentes valores de umidade relativa podem ser alcançados selecionando uma série de sais apropriados. Alguns dos mais utilizados à 25 °C, e suas respectivas UR estão na Tabela 4. Outros sais para diferentes UR em temperaturas específicas podem ser encontrados na literatura (ROCKLAND,1960; YOUNG, 1967; GREENSPAN, 1977).

Tabela 4. Soluções de sal saturado a 25 °C para UR de 3,39 a 97,88.

Saturated salt solution	Solução saturada de sal	Fórmula molecular	UR	Desvio padrão
Cesium Floride	Fluoreto de Césio	CsF	3,39	0,94
Lithium Bromide	Brometo de lítio	LiBr	6,37	0,52
Zinc Bromide	Brometo de zinco	ZnBr ₂	7,75	0,39
Potassium Hidroxide	Hidroxido de Potássio	KOH	8,23	0,72
Sodium Hidroxide	Hidróxido de sódio	NaOH	8,24	2,10
Lithium Chloride	Cloreto de lítio	LiCl	11,30	0,27
Calcium Bromide	Brometo de Cálcio	CaBr ₂	16,50	0,20
Lithium Iodide	Iodeto de lítio	LiI	17,56	0,13
Potassium Acetate	Acetato de potássio	CH ₃ COOK	22,51	0,32
Potassium Fluoride	Fluoreto de Potássio	FK	30,85	1,30
Magnesium Chloride	Cloreto de magnésio	MgCl ₂	32,78	0,16
Sodium Iodide	Iodeto de sódio	INa	38,17	0,50
Potassium Carbonate	Carbonato de potássio	CK ₂ O ₃	43,16	0,39
Magnesium Nitrate	Nitrato de Magnésio	Mg (NO ₃) ₂	52,89	0,22
Sodium Bromide	Brometo de sódio	NaBr	57,57	0,40
Cobalt Chloride	Cloreto de Cobalto	CoCl ₂	64,92	3,50
Potassium Iodide	Iodeto de potássio	KI	68,86	0,24
Strontium Chloride	Cloreto de Estrôncio	SrCl ₂	70,85	0,04
Sodium Nitrate	Nitrato de Sódio	NaNO ₃	74,25	0,32
Sodium Chloride	Cloreto de Sódio	NaCl	75,29	0,12
Ammonium Chloride	Cloreto de Amônio	NH ₄ Cl	78,57	0,40
Potassium Bromide	Brometo de potássio	KBr	80,89	0,21
Ammonium Sulfate	Sulfato de amônia	(NH ₄) ₂ SO ₄	80,99	0,28
Potassium Chloride	Cloreto de Potássio	KCl	84,34	0,26
Strontium Nitrate	Nitrato de Estrôncio	Sr (NO ₃) ₂	85,06	0,38
Potassium Nitrate	Nitrato de potássio	KNO ₃	93,58	0,55
Potassium Sulfate	Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	97,30	0,45
Potassium Chromate	Cromato de Potássio	K ₂ CrO ₄	97,88	0,49

Fonte: Adaptado de GREENSPAN L. (1977).

3.6.2.2. Método *dynamic vapor sorption* (DVS)

O método DVS assemelha-se ao SSS, que espera até que a U da amostra esteja em equilíbrio para aumentar a UR e fazer então medição da U, sendo a diferença entre os dois métodos os equipamentos utilizados. Enquanto o método SSS, ocorre em dessecadores e as medições são feitas e anotadas por um profissional de laboratório, o método DVS é realizado em equipamento, automatizado de alta resolução e precisão em diversas temperaturas em um

curto período de tempo (BURNETT; THIELMANN; BOOTH, 2004; CABALLERO-CERÓN et al., 2015) .

Um instrumento de DVS contém porta amostras e contra-peso conectados a uma microbalança ultrasensível por meio de fios suspensos e localizados em uma câmara com ambiente controlado termostaticamente; um fluxo constante de gás nitrogênio (400 ml/min) que contém uma quantidade pré definida de vapor de água misturado, passa através da câmara para manter uma determinada Aw. A microbalança é capaz de medir alterações na massa da amostra tão baixas quanto 0,1 mg (MURAILLE et al., 2014).

O método DVS é eficiente para estudos completos sobre a cinética de sorção em amplas faixas de UR e temperaturas (KELLY et al., 2016; FALOURD et al., 2024).

3.6.2.3.Método *Dynamic Dewpoint Isotherm* (DDI)

O método DDI, para isothermas dinâmicas é um dos métodos mais recentes de obtenção das isothermas de sorção, método gravimétrico, obtido por equipamentos modernos de grande precisão digital.

As curvas DDIs são obtidas muito rapidamente em relação ao método tradicional, porque a amostra não precisa se equilibrar com um valor conhecido de UR para passar para o próximo valor, permitindo a coleta de um grande número de valores de Aw, muitas vezes mais de 75 pontos de dados, em uma faixa de Aw considerável (0,03 a 0,95 Aw), e faixa de temperatura (15 a 40 °C). Como as amostras não são obrigadas a chegar ao equilíbrio no método DDI, particularmente para amostras com uma taxa lenta de difusão de água, a isoterma resultante pode ser ou não, semelhante aos métodos SSS e DVS (SCHMIDT; LEE, 2012; DECAGON DEVICES, 2018).

Pesquisadores científicos têm aplicado a metodologia DDI para estudar produtos compostos de WPC, NUNES et al. (2021), aplicaram o método para investigar o envelhecimento de fórmulas infantis contendo proteínas do leite e de outras fontes; OSORIO-ARIAS et al. (2020), utilizaram as isothermas DDI para caracterizar um novo produto em pó obtido por atomização, a base de WPC com café em pó; CHANDRAPALA e VASILJEVIC (2017), investigaram a influência da presença de ácido láctico e cálcio na lactose em pó pulverizada, FAN et al. (2017), estudaram a cristalização induzida por sorção de água, em WPC.

O método DDI, tem sido amplamente utilizado em todo o mundo em pesquisas sobre outros tipos de alimentos, sobre fármacos, madeira e solo (Tabela 5), para conhecer as propriedades de sorção de água, A_w Crítica, Transição Vítrea, deliquescência, porém não foram encontradas pesquisas utilizando DDI em produto, como o *blend* de pós que compõe o suplemento esportivo *whey protein*, proposto neste trabalho.

Tabela 5. Estudos de ISU utilizando o método DDI.

Local	Produto/ pesquisa	Autores/ ano
Espanha	Biscoitos de Achira	(COLLAZOS-ESCOBAR et al., 2023)
México	Bebida em pó de grão de bico	(DOMÍNGUEZ-CHÁVEZ et al., 2023)
China	Montmorilonita (argila)	(SONG et al., 2023)
R Tcheca	Produto carneo salaminho	(BAUER et al., 2022)
EUA	Canabis em pó	(ODUOLA; LUTHRA; ATUNGULU, 2022)
Colômbia	Café arábica torrado e moído	(COLLAZOS-ESCOBAR et al., 2022)
Brasil	Corante natural azul	(NEVES et al., 2021)
Brasil	Óleo de café encapsulado	(BÖGER et al., 2021)
Brasil	Cambuci pré tratado com sorbitol	(PAES; PESSOA FILHO; TADINI, 2021)
Brasil	Farinha de milho	(MARQUES et al., 2020)
EUA	Trigo de inverno	(YAO et al., 2020)
Brasil	Pimenta em pó	(DE SÁ MENDES et al., 2019)
Brsil	Farinha de vegetais	(BRITO et al., 2019)
EUA	Ingredientes cristalinos	(ALLAN; MAUER, 2016)
EUA	Misturas de ingredientes cristalinos	(ALLAN; TAYLOR; MAUER, 2016)
Irlanda	Mel em pó	(NURHADI; ROOS, 2016)
Italia	Biscoitos de farinha e leite	(ROMANI et al., 2016)
Itália	grãos de café verde e torrado	(IACCHERI et al., 2015)
EUA	granulados de milho de destilação secos	(PROBST et al., 2013)
Brasil	Dispersões sólidas carbamazepina	(MARTINS et al., 2012)

EUA	Desenvolvimentos na determinação da Transição Vítreia em alimentos utilizando ISUs	(CARTER; SCHMIDT, 2012)
EUA	Pasta de açúcar (Americana)	(SPACKMAN; SCHMIDT, 2010)

3.6.2.4. Equipamento AquaLab[®] Vapor Solution Analyser (VSA)

O AquaLab[®] VSA (Figura 5), é um instrumento desenvolvido pela METER Group[®], antiga Decagon Devices[®]. Num sistema autônomo o equipamento realiza medidas de A_w e Isotermas de Sorção de Umidade em uma ampla faixa de temperatura e UR. Através de seu software, Toolkit 1.0.1328, é possível gerar e comparar gráficos com os resultados, simular e prever a Isoterma de sorção em várias temperaturas, simular e prever a A_w final de um produto em desenvolvimento, prever sua vida de prateleira.

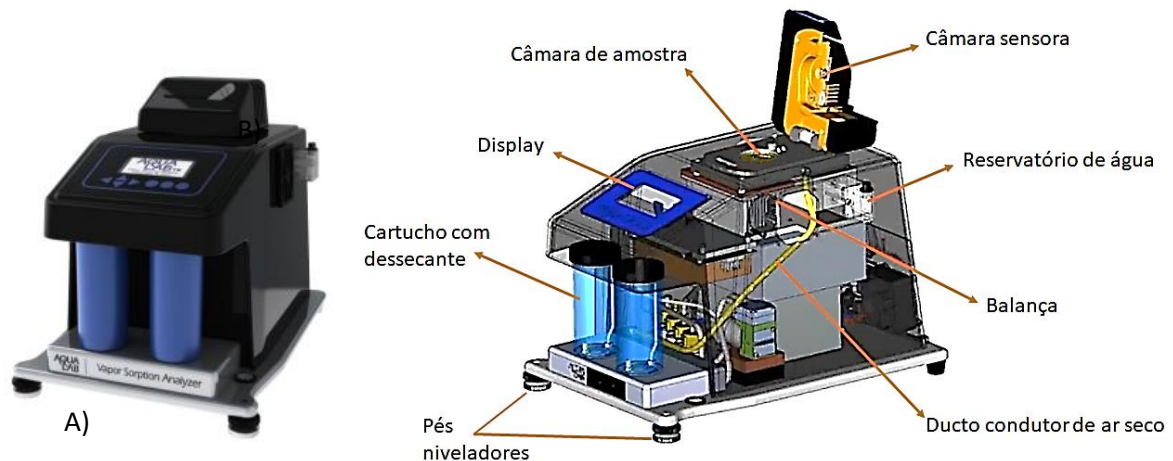


Figura 5. A) Foto do equipamento AquaLab[®] VSA. B) Desenho corte lateral com partes internas do AquaLab[®] VSA (DECAGON DEVICES, 2018; METERGROUP, 2018).

O equipamento possui bomba integrada, que contém fonte de alimentação, bomba de ar, balança, câmara de amostra com T controlada, sensores eletrônicos de controle de T e UR. Utiliza soluções padrões saturadas de LiCl ou NaCl para o controle de UR das câmaras, realiza tanto as isotermas DDI, como as do tipo DVS.

Para se obter as isotermas de sorção de umidade no AquaLab[®] VSA, vários níveis de A_w são escolhidos e pré-definidos durante o processo de configuração. O equipamento possui níveis de A_w de 0,03 a 0,95 nas temperaturas de 15 °C a 50 °C e A_w de 0,03 a 0,90 em temperaturas de 50 °C a 60 °C. O instrumento então rastreia o progresso do equilíbrio em cada nível de A_w e passa automaticamente para o próximo por um tempo pré-determinado, ou

quando os requisitos de equilíbrio forem alcançados, sendo que, quando escolhido previamente nas configurações o equipamento realiza até 3 pesagens da amostra para obter o ganho ou perda de U em cada ponto de Aw, antes de efetuar o disparo para a próximo ponto. Não é necessária uma grande quantidade da amostra para análise, a mostra pode ter entre 0,005g e 5g, sendo os dados de mudança de peso versus tempo, registrados a a cada medida, permitindo a determinação da cinética de sorção para cada nível de UR, ou Aw (DECAGON DEVICES, 2018).

Os métodos, DVS e DDI têm diferentes aplicações e podem se complementar dependendo do estudo, sendo que existem informações que só podem ser obtidas de isotermas dinâmicas (DDI), como a Aw crítica para a Transição Vítrea; já outras informações só podem ser abstraídas das isotermas de equilíbrio (SSS e DVS), como a cinética de sorção (DECAGON DEVICES, 2018).

Para ambos os métodos realizados no AquaLab[®] VSA os resultados dos testes são gerados através de um pacote de software instalado em um computador ao qual o equipamento estará conectado. O software *Moisture Analysis Toolkit* 1.0.1328, do equipamento, tem modelos preditivos testados por pesquisa, organizados em uma plataforma onde é possível fazer configurações, predefinições de parâmetros, previsões e análises dos dados gerados (METERGROUP, 2020).

A alta precisão e resolução das isotermas DDI as tornam valiosas para observar mudanças repentinas nas propriedades de sorção associadas com mudanças de matriz, sendo então de grande importância para o estudo de estabilidade, armazenamento e vida de prateleira.

De acordo com SIRIPATRAWAN; JANTAWAT, (2008), o cálculo de vida de prateleira de alimentos que é realizado por testes empíricos e análises de um produto embalado sob condições comuns de armazenamento, é caro e demorado. Portanto, é necessário um modelo de simulação de prazo de validade rápido e econômico.

O software, Toolkit 1.0.1328, é uma ferramenta do AquaLab[®] VSA, que pode ser utilizada com rapidez, economia e praticidade para prever a vida de prateleira de alimentos. Essa funcionalidade foi apresentada como um novo método, útil para pesquisa e desenvolvimento de produtos, em conferência para proteção de alimentos em 2018, no Arkansas (LUTHRA et al., 2018).

4. METODOLOGIA

4.1. AMOSTRAS

Os produtos analisados foram, suplemento esportivo de *whey protein* (SWP), em pó, sabor chocolate, marca comercial, produzido no Estado de São Paulo, distribuído e comercializado em todo Brasil e cada um dos 6 ingredientes de sua composição, sendo, WPC 80%, WPC 60%, cacau em pó alcalino, aromatizante artificial idêntico ao natural (AAIN) de chocolate, aroma mascarador e sucralose. No total 7 amostras foram analisadas.

As amostras foram fornecidas pelo fabricante do produto SWP, provenientes de lote recente de fabricação. Todas as amostras, em pó, foram recebidas em embalagens plásticas com fechamento zip, em quantidades fracionadas de 50 g cada (Figura 6), com U entre 0 e 10% (bs). Foram recebidas no mês de março de 2021 e mantidas em dessecadores contendo sílica em temperatura controlada de 25 C°, tampadas com saco plástico preto para evitar a luz até o término das análises em agosto de 2021 (Figura 7A e 7B).



Figura 6. Amostras de ingredientes em porções de 50g.



Figura 7. Conservação das amostras na ausência da luz.

4.2. ANÁLISES

4.2.1. Umidade

Foi utilizada balança analítica com precisão de 4 casas decimais, Shimadzu UniBloc, modelo AUY220 para pesar as 7 amostras de ± 2 g em cápsulas de vidro. A U foi determinada em estufa a vácuo modelo TE-395, fabricante Tecnal (Piracicaba – SP), configurada a 70 °C, sob pressão reduzida ≤ 100 mm de mercúrio. A análise foi feita em triplicata (IAL, 2008).

4.2.2. Atividade de água

Foi determinada a A_w das 7 amostras, do produto e de seus ingredientes, em triplicata, a 25 °C em equipamento AquaLab[®] VSA Meter Group[®].

4.2.3. Determinação de isotermas DDI

As curvas de ISU DDI foram determinadas para adsorção, com dessorção inicial da A_w em que a amostra se encontrava até A_w 0,1, iniciando então a partir daí a adsorção em equipamento AquaLab[®] VSA (Figura 8), A_w 0,1 – 0,90, resolução: 0,01 A_w , vazão: 80 mL/min, sensor capacitancia elétrica, com 3 repetições, sem *loop* (CARTER et al., 2015).

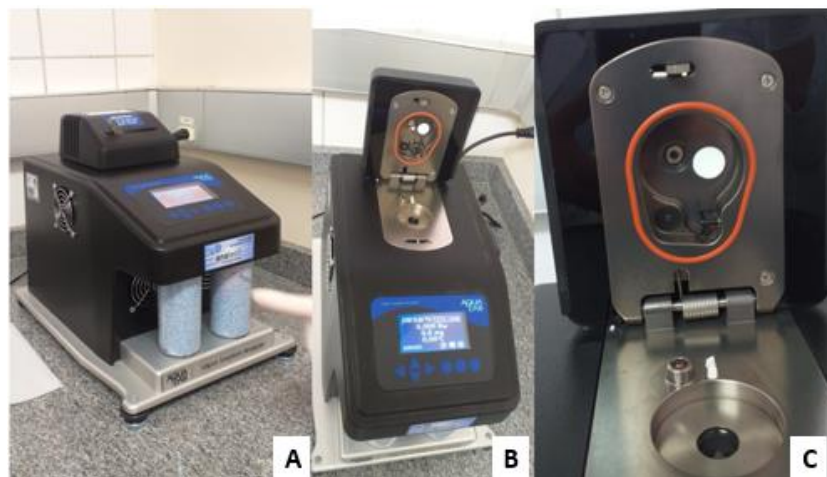


Figura 8. A) AquaLab[®] VSA fechado, B) AquaLab[®] VSA aberto, C) Câmara do sistema onde insere a amostra. Fonte: Próprio autor (2020), Unicamp -Campinas.

Cada amostra foi colocada na cápsula do equipamento contendo entre 1,3 e 2,0g, sendo que não há a necessidade de pesagem, o manual operacional recomenda amostras entre 500 mg

a 5.000 mg, o volume da amostra deve preencher ao menos o fundo da cápsula. O material ocupou mais ou menos 1/3 do volume total (Figura 9).



Figura 9. Cápsulas contendo amostra. . Fonte: Próprio autor (2020), Unicamp -Campinas.

Para as amostras dos 6 ingredientes as medições foram feitas nas temperaturas de 25 °C e do produto SWP as isotermas foram determinadas a 20, 25, 30 e 40 °C, totalizando 10 análises de isotermas DDI. Através do software Toolkit 1.0.1328 Meter Group[®], foram comparados os perfis das isotermas do produto nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C e 40 °C para avaliar a melhor temperatura quanto à estabilidade do produto e do produto com seus ingredientes a 25 °C para avaliar o efeito da interação de diferentes isotermas na composição do suplemento em pó quanto a adsorção de água.

4.2.4. Escolha do modelo matemático

Os modelos matemáticos foram gerados no *Software Toolkit 1.0.1328 Meter Group*[®]. Foi escolhida a equação de melhor Coeficiente de determinação (R^2) e menor Erro de predição (E_p) para justificar cada isoterma.

Três modelos de isotermas disponíveis no software, foram avaliados quanto à sua capacidade de ajustar os dados experimentais: BET (Equação 3), GAB (Equação 4) e DLP (Equação 5). As equações do modelo são mostradas abaixo:

$$\text{BET} \quad m = \frac{a_w m_0 c}{(1-a_w)[1+a_w(c-1)]} \quad (3)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,
 a_w Atividade de água,
 m_o é o valor da monocamada nas mesmas unidades que m ,
 c é constante adsorvente calculada por: $c = \exp\left(\frac{Q_s}{RT}\right)$
 Onde Q_s é a energia de interação superficial em J/mol,
 R é a constante do gás (8,314J/mol K) e
 T (K) é a temperatura

$$\text{GAB} \quad m = \frac{m_o k c a_w}{(1-k c)(1-k a_w+k c a_w)} \quad (4)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,
 k é uma constante no intervalo de 0,70 a 1,
 c é uma constante no intervalo de 1 a 2.000,
 m_o é o teor de umidade da monocamada nas mesmas unidades que m ,
 a_w é a Atividade da água na umidade m .

$$\text{DLP} \quad m = b_3\chi^3 + b_2\chi^2 + b_1\chi + b_0 \quad (5)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,
 $\chi = \ln[-\ln(a_w)]$
 b_0, b_1, b_2, b_3 são constantes empíricas.

4.2.5. Determinação de A_w crítica

Para investigar eventos de transição de fase usando isotermas dinâmicas DDI, foi realizado teste para cada amostra a 25°C, nas configurações: Atividade de água inicial de 0,1, Atividade de água final de 0,90, vazão de 80 mL/min, resolução de 0,01 e sem *timeout*, utilizando sensor de capacitância. A atividade crítica de água foi determinada por estratégias de suavização de curva de segunda derivada usando a planilha do software Toolkit versão 1.0.1328

desenvolvida pelo Meter Group[®], que é baseada no método de suavização e diferenciação de *Savitzky e Golay* (YAO et al., 2020).

4.2.6. Estimativa de vida de prateleira e embalagem

Para estimar a estabilidade do produto com dados que se aproximassem da realidade, foi inicialmente solicitado à Indústria fornecedora das amostras, que indicasse quais os períodos e possíveis lugares, cidades ou regiões, com ocorrências de problemas de estabilidade nos suplementos em pó, como empedramentos e/ou aglomerações. Foram indicadas as cidades do Rio de Janeiro, Fortaleza e Recife, nos meses de janeiro, fevereiro, março e abril.

Para os cálculos foram utilizados os dados de UR, T e Pressão atmosférica (Patm) das cidades indicadas pelo fabricante; os dados da cidade de São Paulo (por ser a capital do Estado de São Paulo, onde o suplemento é produzido) e da cidade de Brasília (por pertencer a uma região não litorânea), nos 4 meses de 2021.

Os dados das 5 cidades nos 4 meses, foram obtidos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), calculadas as médias mensais e desvios padrões para cada cidade. Os cálculos foram realizados em Excel.

Foram calculadas a Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA), adequadas para o dimensionamento da embalagem, e a estimativa de vida de prateleira do produto, com base nas condições de maior UR, T e Patm (média + desvio padrão), e menor T, UR e Patm (média – desvio padrão), das cidades em questão. Um cálculo foi adicionado extrapolando os dados reais.

A estabilidade foi estimada por cálculo de vida de prateleira do produto, considerando as dimensões das embalagens flexíveis encontradas no comércio. Os tipos e espessuras dos filmes e laminados foram obtidos da literatura (ALVES; MILANEZ; PADULA, 2000b).

O cálculo da TPVA e previsão de vida de prateleira foram feitos através do software Toolkit 1.0.1328 Meter Group[®], com o uso dos arquivos das isotermas geradas pelo equipamento AquaLab[®] VSA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS E COMPOSIÇÃO NUTRICIONAL

Os componentes majoritários da formulação do SWP, são o WPC 80% e o WPC 60%, sendo os 2, responsáveis pelo teor de proteínas derivadas do soro do leite. As especificações técnicas e nutricionais do produto SWP e ingredientes foram fornecidas pelo fabricante e estão dispostos nas tabelas 6, 7, 8, 9 e 10.

Tabela 6. Especificações técnicas dos ingredientes majoritários do produto SWP.

Especificações físico-químicas		
Parâmetros	WPC 80%	WPC 60%
U (%)	< 6,0	< 6,0
Acidez (% ác láctico)	< 2,0	< 2,0
Gordura (%)	< 9,0	< 6,0
pH (sol. 10%)	5,5 - 7,0	6,0 - 7,0
Proteínas (bs) (%)	80,0	> 60,0
Proteínas (bu) (%)	75,2	>57, 0
Açúcares Red em Lactose (%)	5,5-10,0	< 30,0
Densidade (g/cm ³)	0,30	> 0,40

Dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 7. Composição nutricional do SWP e componentes majoritários, WPC80% e WPC 60%.

Informações nutricionais (em cada 100g)			
	SWP	WPC 80%	WPC60%
Calorias	433 kcal	406 kcal	398 kcal
Carboidratos	18,7 g	8,3 g	24,4 g
Açúcares Totais	10,3 g	0,0 g	-
Proteínas	70,0 g	75,5 g	61,3 g
Gordura Totais	8,7 g	7,9 g	6,0 g
Gorduras Saturadas	5,3 g	5,1 g	2,7 g
Gorduras Trans	-	0,3 g	< 0,1 g
Colesterol	-	-	93,2 g
Fibras Alimentares	-	< 0,1 g	< 0,1 g
Sódio	613,3 mg	129,0 mg	199,0 mg
Cálcio	-	449,0 mg	917,0 mg
Fósforo	-	-	534,0 mg
Cinzas	-	3,2 g	4,0 g

Dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 8. Perfil de aminoácidos do SWP e componentes majoritários, WPC 80% e WPC 60%.

Aminoácidos	Aminograma (g/100 g)		
	SWP	WPC 80%	WPC 60%
Alanina	3,5	3,9	2,9
Metionina*	1,7	1,4	1,5
Arginina	2,1	2,4	2,7
Fenilalanina*	2,3	2,4	1,9
Tirosina*	2,1	2,2	2,0
Glicina	1,5	1,5	1,3
Treonina*	5,2	5,3	5,4
Isoleucina*	4,4	4,2	4,4
Triptofano*	1,2	1,0	1,1
Ácido Aspártico	7,7	7,8	7,5
Leucina*	7,4	8,1	5,5
Prolina	4,5	2,5	4,3
Ácido Glutâmico	12,7	13,0	11,7
Valina*	4,2	4,7	3,5
Lisina*	6,5	8,6	5,6
Histidina*	1,2	1,8	1,2
Cisteína	1,8	4,5	0,4
Serina	4,1	4,2	3,9
Taurina	-	0,1	-

* Aminoácidos essenciais.

Dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 9. Especificações técnicas dos componentes minoritários do SWP.

Parâmetros	Especificações físico-químicas			
	Cacau pó alcalino	Aroma (AIIN) chocolate	Aroma mascarador	sucralose
U (%)	< 5,0	-	0 – 10,0	< 2,0
Acidez (% ác láctico)	< 2,0	-	-	-
Gordura total (%bs)	10,0 - 12,0	-	-	-
pH	6,9 - 7,3	4,0 – 7,0	-	6,0 - 7,5
Cinzas (%)	< 11,0	-	-	-
Granulometria (200 MESH)	< 99,5%	-	-	-

Dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 10. Composição nutricional dos componentes minoritários do SWP.

	Informações nutricionais (em 100g)			
	Cacau pó alcalino	Aroma (AAIN) chocolate	*Aroma mascarador	sucralose
Calorias	273,0 kcal	-	376,5 kcal	0,0
Carboidratos	18,5 g	-	92,7 g	0,0
Proteínas	22,8 g	-	0,7 g	0,0
Açúcares	0,5 g	-	-	0,0
Gordura Totais	11,0 g	-	0,3 g	0,0
Gorduras Saturadas	6,6 g	-	0,0 g	0,0
Gorduras Trans	0,0 g	-	0,0 g	0,0
Fibras Alimentares	35,0 g	-	22,5 g	0,0
Sódio	18,9 mg	-	547,8 mg	0,0

* Composto por Maltodextrina, goma arábica e aromatizantes.
Dados fornecidos pelo fabricante.

5.2. AW E UMIDADE

A Aw, tem sido utilizada como uma medida de confiança para se avaliar o crescimento de microrganismos, oxidação lipídica, atividades não enzimáticas e enzimáticas e textura dos alimentos durante sua vida de prateleira (LABUZA; RAHMAN, 2007). Foram obtidas as Médias, Coeficiente de variação (CV%) e Desvio padrão, para as análises de U e Aw, os resultados encontram-se na tabela 11.

Tabela 11. Umidade e Aw a 25 °C do produto SWP e seus ingredientes.

	U % (bs)			Aw a 25 °C		
	Média	Desvio Padrão	CV (%)	Média	Desvio Padrão	CV (%)
SWP	4,6262	0,0876	1,8932	0,2947	0,0050	1,7081
WPC 80%	4,2543	0,0280	0,6586	0,1910	0,0020	1,0471
WPC 60%	3,8582	0,0617	1,5981	0,2103	0,0015	0,7262
Cacau Alcalino	2,3361	0,0911	3,9000	0,2280	0,0040	1,7544
Aroma chocolate	9,5105	0,1394	1,4653	0,1973	0,0006	0,2926
Aroma Mascarador	5,1097	0,0400	0,7827	0,2477	0,0031	1,2335
Sucralose	0,0819	0,0359	43,7925	0,2977	0,0040	0,0040

Por se tratar de pós, os percentuais de umidades e A_w das amostras do suplemento SWP e seus ingredientes avaliados, foram relativamente baixos. Os valores foram comparados com valores da literatura, dispostos na tabela 12.

Tabela 12. Resultados de Umidade e A_w , de outros pesquisadores.

autor	Produtos alimentares em pó	U% (bs)	A_w
(SANTOS et al., 2018)	SWP marca comercial A	5,91	0,53
(SANTOS et al., 2018)	SWP marca comercial B	7,31	0,57
(SANTOS et al., 2018)	SWP marca comercial C	6,57	0,58
(SANTOS et al., 2018)	SWP marca comercial D	6,07	0,59
(SANTOS et al., 2018)	SWP marca comercial E	6,89	0,57
(BECKER et al., 2020)	WPC 80%	7,90	0,42
(DEMIRCI et al., 2024)	Cacau alcalino	4,28	0,24
(DEMIRCI et al., 2024)	Cacau alcalino	6,32	0,35
(SILVA et al., 2016)	Cacau alcalino	6,09	-

Os suplementos de *whey protein* (SWP), analisados por SANTOS et al. (2018), apresentaram teores de umidade (5,91% a 7,31%) superiores ao SWP avaliado nesse estudo (4,62%). Os valores de A_w obtidos pelos autores (0,53 a 0,59), também ficaram acima do aqui encontrado (0,29). Os valores de umidade (7,9%) e A_w (0,42), encontrados por BECKER et al. (2020), para o WPC 80%, estão acima dos encontrados nesse trabalho de U 3,86% e A_w 20,19. Os teores de umidade do cacau alcalino (4,28% a 6,32%), encontrados por DEMIRCI et al. (2024), também estão bem acima dos 2,33% deste estudo, já a A_w encontrada pelos autores, de 0,35 e 0,24 ficou mais próxima do valor de 0,22 desta pesquisa. Não foram encontrados trabalhos para comparar os valores de A_w dos aditivos, aromas e suclalose. A higroscopicidade de cada alimento, depende de sua composição e estrutura química, podendo ainda diferir de acordo com as tecnologias e parâmetros do processo produtivo (BHANDARI, 2013; STĘPIEŃ, WITCZAK, WITCZAK, 2020), os resultados dos teores de A_w , também dependem das condições em que as amostras foram armazenadas até o momento da análise (JARDIM, 1987; apud DITCHFIELD, 2000).

5.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DDI

De acordo com PELEG (2020), se os métodos de medição para as curvas de equilíbrio de umidade fossem mais sensíveis e precisos, seriam detectadas maiores detalhes sobre as alterações nos alimentos ocasionadas pelo aumento da umidade. O autor afirmou também que, se fazem necessários, estudos que relacionem as alterações sofridas, com o tempo de exposição do alimento, principalmente em umidades intermediárias e elevadas; problema que foi superado pela tecnologia DDI, através do equipamento AquaLab® VSA.

As ISUs de adsorção DDI, foram geradas de A_w 0,1 a 0,9; com mais de 90 pontos de medição da umidade entre esses 2 níveis, sendo que nem todas as amostras completaram as medidas até 0,9. O processo de dessorção ou adsorção pode ser acompanhado em tempo real, no o momento em que os pontos das curvas são registrados, através de um monitor acoplado ao equipamento. A adsorção foi encerrada antecipadamente ao apresentar sinais de deliquescência na amostra.

As amostras foram inseridas na câmara e a câmara foi fechada. Em um processo autônomo, o equipamento inicialmente secou a amostra para a dessorção até A_w 0,1 e em seguida umedeceu a amostra através do aumento gradual da UR. Durante o processo, a amostra foi pesada continuamente em balança magnética de altíssima precisão. Para medir a A_w , o sistema possui 2 sensores, o higrômetro de ponto de orvalho com sensor de espelho resfriado e sensor de capacitância elétrica. Dependendo da quantidade de voláteis na amostra, seus vapores condensam no espelho, ocasionando erros de medição. Por haver quantidade significativa de voláteis em algumas amostras, foi utilizado o sensor de capacitância para todas as medições.

No método DDI o ganho de umidade das amostras se assemelha ao ganho de umidade na natureza, pois a umidade do produto não entra totalmente em equilíbrio com uma UR, antes de passar para o equilíbrio em outra. O processo de ganho de peso das amostras acontece de forma dinâmica, onde a equilíbrio é forçado acelerando a cinética da adsorção.

As ISUs foram geradas realizando-se inicialmente uma dessorção até que a A_w atingisse 0,1, para então iniciar as medidas para a adsorção. Esse procedimento visa garantir que a amostra esteja seca, sendo possível corrigir o valor da umidade inicial após a determinação da ISU. Cada ponto da curva representa uma medição da umidade na amostra ao atingir “falso” equilíbrio com a UR.

As curvas de adsorção DDI foram geradas para o produto SWP (Figura 10) e para seus 6 ingredientes, WPC 80% (Figura 11), WPC 60% (Figura 12), cacau alcalino em pó (Figura 13),

aroma (AAIN) de chocolate (Figura 14), aroma mascarador em pó (Figura 15), e sucralose (Figura 16), na temperatura de 25 °C.

O produto SWP é um mix de pós contendo, carboidratos 18,7 g, proteínas 70 g, açúcares 10,3 g, gordura totais 8,7 g, sódio 613,3 mg, por cada 100,0 g. A curva obtida foi uma curva clássica em forma de sigmóide; refletindo uma isoterma do tipo II, de acordo com BRUNAUER et al. (1940); que é característica particular das proteínas e carboidratos.

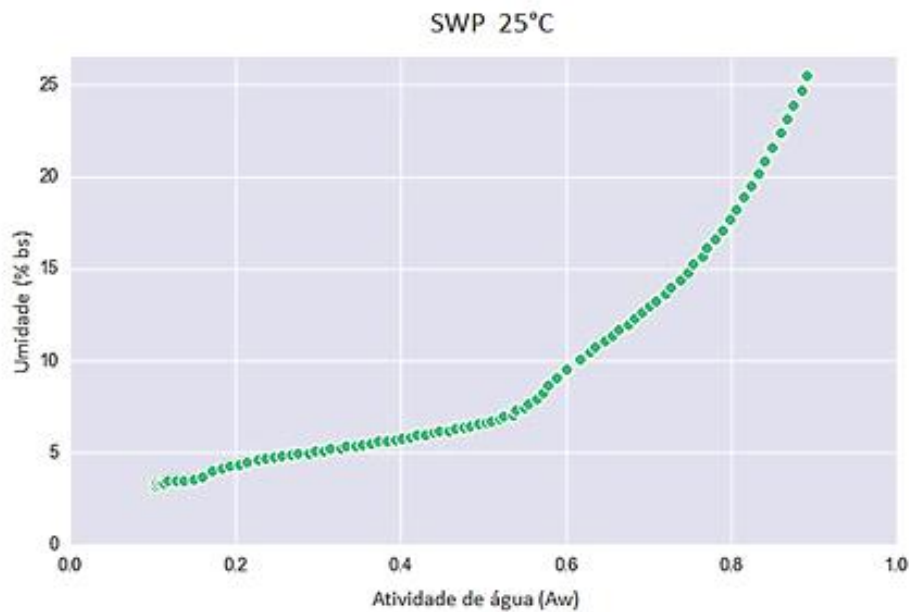


Figura 10. Isoterma de adsorção de umidade DDI, do SWP a 25 °C.

A umidade aumentou gradualmente (3,4% – 7,4%), com o aumento da Aw (0,1 - Aw 0,55); apresentando aumento mais acentuado (7,4% – 17,7%) entre Aw de 0,55 e Aw 0,8. O tempo gasto na obtenção da curva até Aw 0,8 foi de 15 horas e 5 minutos.

YU e LI (2012), avaliaram as isotermas e adsorção de compostos similares, obtiveram as curvas de soro de leite colostrado, bovino em pó (CW), analisaram o produto contendo maltodextrina e contendo sacarose, encontrando curva sigmoide tipo II segundo a classificação de BRUNAUER et al. (1940); a obtenção das curvas duraram de 21 a 25 dias por método SSS. ABDENOURI et al. (2010), obtiveram curva tipo II para leite em pó; e KOÇ et al. (2010), também encontraram curvas tipo II para iogurte em pó.

A Isoterma de adsorção do WPC 80% (Figura 11), ingrediente majoritário da composição de SWP, apresentou resultados muito próximos ao do produto SWP, com comportamento sigmoide tipo II.

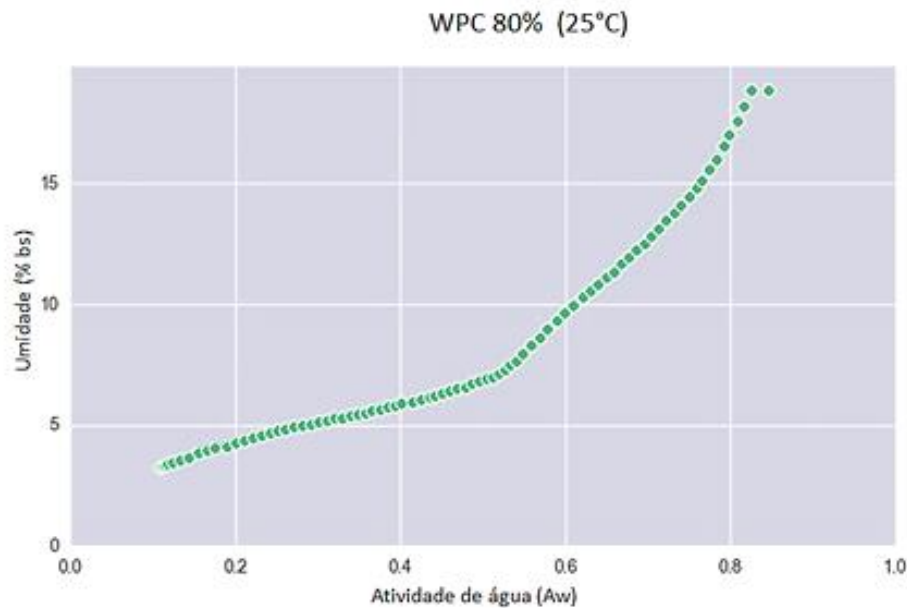


Figura 11. Isoterma de adsorção de umidade DDI, do WPC 80% a 25 °C.

A curva representa o aumento gradativo de U (3,2% - 7,3%) com o aumento da Atividade de água, de 0,1 a 0,52 Aw; com aumento acentuado (7,3% – 18,8%), de Aw 0,52 a Aw 0,8. O tempo para obtenção da curva até Aw 0,8 foi de 14 horas e 13 minutos.

KELLY et al. (2016), encontraram curvas sigmoide tipo II para produtos WPC e também para WPI, onde o aumento da umidade foi lento e gradual entre 0,1 a 0,3 Aw, aumentando rapidamente, entre 0,3 a 0,4 Aw ocorrendo uma inflexão acima de Aw 0,4. De acordo com BURNETT, THIELMANN, BOOTH, 2004; BURNETT et al., 2006; KELLY et al., 2016), a adsorção em baixas UR acontece sem modificar a estrutura, pois acontece na superfície dos pós. Entre 0,3 e 0,4 de Aw, a difusão de água aumenta rapidamente, migrando para regiões internas do pó, caminhando para a TV acima de Aw 0,4.

A inflexão em aproximadamente Aw 0,5 indica perda de massa que está associada à cristalização da lactose, evidenciada pela diminuição da umidade, ou descontinuidade na isoterma, devido à liberação de água anteriormente ligada pela lactose amorfa (BURNETT, THIELMANN, BOOTH, 2004; KELLY et al., 2016).

O WPC 60% (Figura 12), é também um dos ingredientes considerados majoritários na composição de SWP, com quantidade de proteína concentrada menor em 20% que WPC 80%, apresentou resultados não tão próximos, mas ainda semelhantes ao SWP, com curva sigmoide tipo II, e menor ganho gradual de U (2,3% - 6,2%) entre Aw de 0,1 a 0,57; com aumento mais acentuado de U (6,2% – 19,7%) entre Aw 0,57 e Aw 0,8; superando valores de U do SWP e

WPC 80. Com um total de 17,4% de água adsorvida. O tempo para gerar a isoterma DDI, até A_w 0,8 foi de 15h horas e 54 minutos.

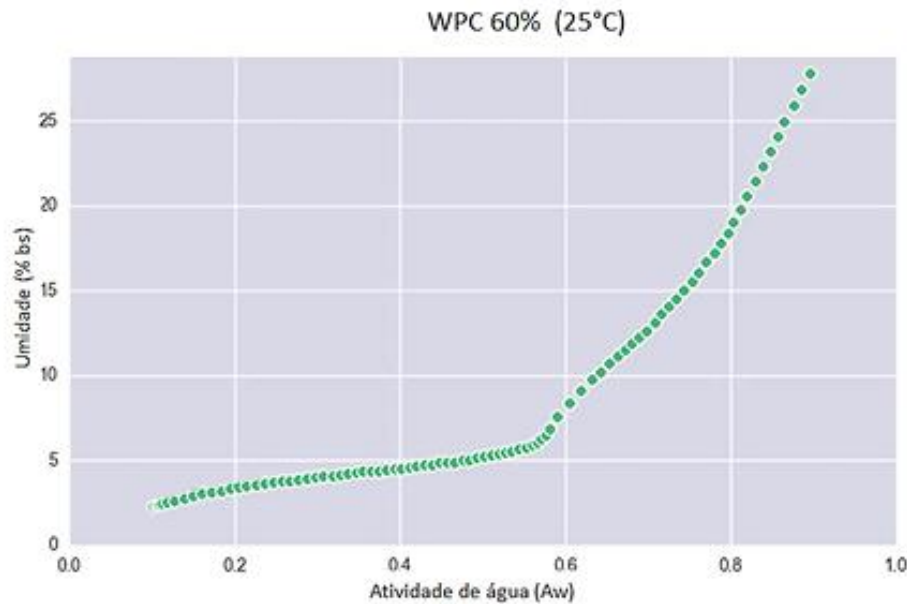


Figura 12. Isoterma de adsorção de umidade DDI, do WPC 60% a 25 °C.

A quantidade e a taxa de adsorção de água no alimento dependem da composição, da superfície, do volume das partículas, da área superficial total (tamanho das partículas), da porosidade interna e da estrutura molecular (BHANDARI, 2013). No caso, o WPC 60%, contém mais carboidratos, menos proteínas e gorduras (Carboidratos 24,4 g; Proteínas 61,3 g; Gordura Totais 6,0 g), comparado com o WPC 80% (Carboidratos 8,3 g; Proteínas 75,5 g; Gordura Totais 7,9 g), o que pode justificar a diferença na adsorção de água, mesmo sendo compostos similares, considerando ainda possibilidade de haver diferença no processo de obtenção das proteínas.

O cacau em pó, é um ingrediente utilizado para dar cor, sabor, textura e aroma, além de ser rico em polifenóis que retardam o envelhecimento dos alimentos (TIEFENBACHER 2017). O cacau está relacionado positivamente com a saúde por possuir antioxidantes, propriedades probióticas, funcionais e antimicrobianas (PINA-PÉREZ et al. 2013; ZOLDAN et al., 2023).

O cacau em pó alcalino, utilizado no mix de pós do suplemento, contém em sua composição, Carboidratos 18,5 g, Proteínas 22,8 g, açúcares 0,5 g, Gordura Totais 11,0 g, Fibras Alimentares 35,0 g e Sódio 18,9 mg. Apresentou curva sigmoide do tipo II (Figura 13).

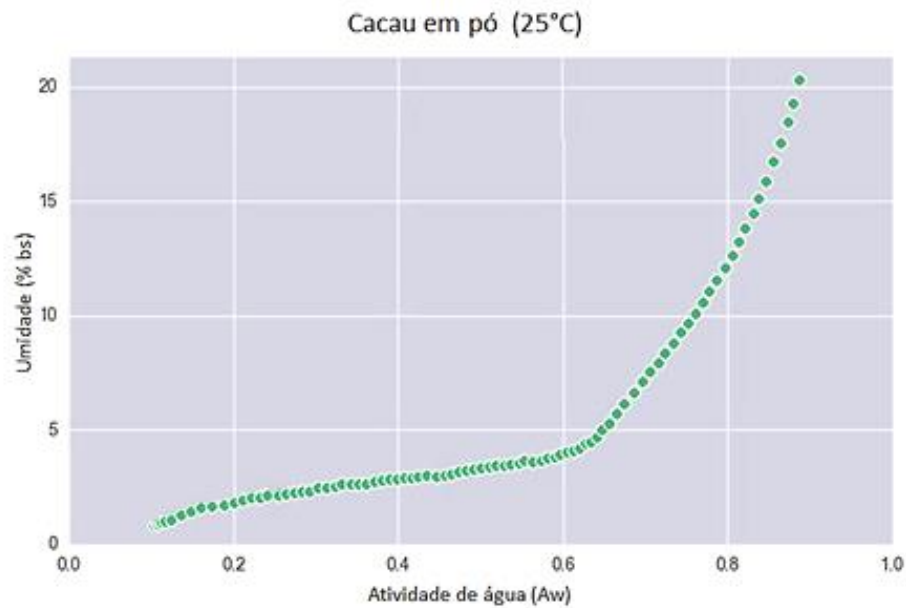


Figura 13. Isoterma de adsorção de umidade DDI, do cacau em pó a 25 °C.

A curva seguiu de Aw 0,1 a Aw 0,9, com aumento de U do cacau em pó gradual (0,8% - 4,7%), entre Aw de 0,1 a 0,64; e aumento mais acentuado de U (4,7% - 12,1%) entre Aw 0,6 e Aw 0,8. O tempo gasto na obtenção da curva até Aw 0,8 foi de 12 horas e 58 minutos.

Outros pesquisadores avaliaram a ISU de chocolate em pó de cacau e de cupuaçu; também encontraram uma curva do tipo II, para chocolate em pó e do tipo III para chocolate de cupuaçu que continha 17,23% de proteína e 28,16 % de gordura, o método utilizado para obtenção das Isotermas foi o SSS (MEDEIROS et al., 2006). SANDOVAL E BARREIRO (2002), determinaram a ISU pelo método SSS, de grãos de cacau moídos, cuja composição de proteínas 12,51%; gorduras 41,87%; fibras, 4,28 e carboidratos 31,76%. A curva encontrada foi sigmoide tipo II. Encontrou valor de U de equilíbrio de 7,34%, em Aw, 0,7; em concordância com os 7,56%, encontrados neste trabalho, sendo os valores de U nos outros pontos de Aw, bem similares por observação da curva. MEDEIROS e LANNES, (2010), também realizaram determinação das isotermas no método SSS para cacau em pó e encontraram uma curva sigmoide tipo II.

Aromas são substâncias ou misturas de substâncias com propriedades odoríferas e ou sápidas, capazes de conferir ou intensificar o aroma e ou sabor dos alimentos. O aroma de chocolate da composição de SWP, tem classificação pela ANVISA, de Aroma Artificial Idêntico ao Natural (AAIN), devendo apresentar a mesma estrutura química que aromas naturais obtidos da mesma matéria prima, o aroma de chocolate é sintetizado ou isolado quimicamente, a partir do cacau e sua função é conferir sabor (ANVISA, 2007).

A isoterma do aroma (AAIN) de chocolate encontrada, foi uma curva sigmóide do tipo II (Figura 14).

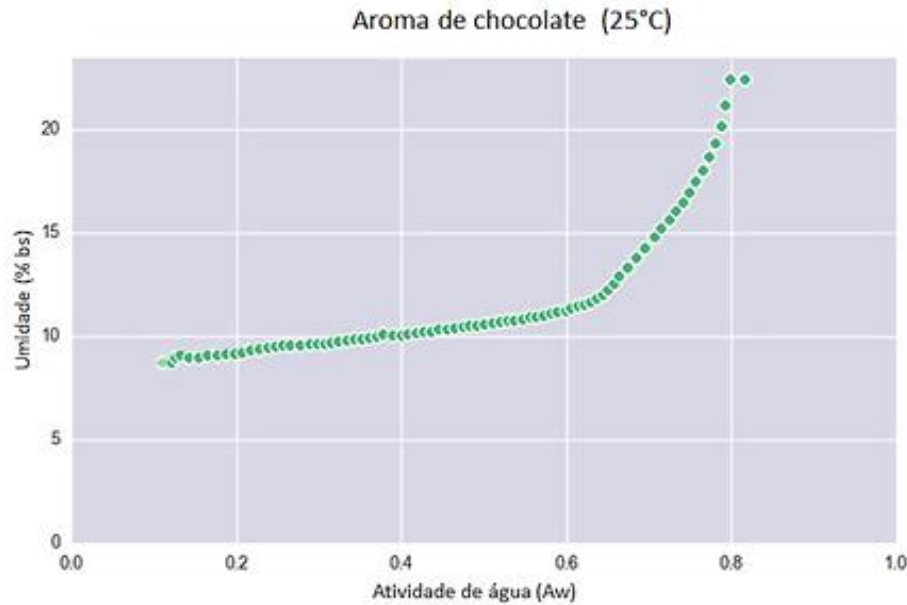


Figura 14. Isoterma de adsorção de umidade DDI, do aroma (AAIN) de chocolate a 25 °C.

A curva do aroma de chocolate em pó seguiu de Aw 0,1 a Aw 0,8, com aumento gradual de U (8,0% - 12,3%), entre Aw de 0,1 a 0,65; e aumento mais acentuado (12,3% - 22,6%) entre Aw 0,65 e Aw 0,8. O tempo gasto na obtenção da curva foi de 18 horas e 26 minutos.

MEDEIROS; LANNES (2010), Analisaram Aroma de chocolate e Aroma de cacau idêntico ao natural e encontraram uma curva tipo II, com a inflexão também ocorrendo por volta de Aw 0,6.

Os aromas mascaradores são compostos que amenizam ou neutralizam sabor residual indesejado, como os metálicos dos edulcorantes (FOODINGREDIENTS, 2024).

As isotermas do produto, composto por maltodextrina, goma arábica e aromatizantes; contendo 92,7 g de carboidratos, 0,7 g de proteínas e 0,3 g de gorduras, 22,5 g de fibras e 547,8 mg de sódio em cada 100,0 g. O aumento de U foi relativamente maior de 0,1 Aw até 0,3 Aw (1,9% - 5,3%), com leve diminuição entre 0,3 e 0,65 (5,3% - 8,3%) e aumento acentuado de Aw 0,65 a 0,74 (7,62 - 14,8%). O tempo total para obtenção da curva foi de 13h e 27 minutos.

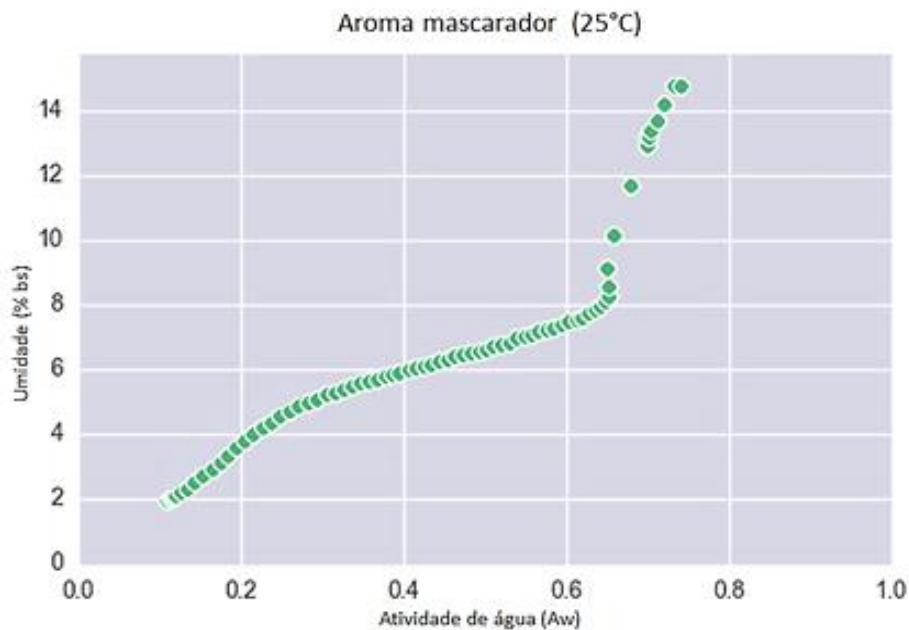


Figura 15. Isoterma de adsorção de umidade DDI, do aroma mascarador a 25 °C.

O aroma mascarador em pó, apresentou uma curva sigmóide tipo II, que se justifica pela quantidade de carboidratos. A maltodextrina consiste de uma mistura de sacarídeos com uma ampla distribuição do peso molecular entre polissacarídeos e oligossacarídeos, é amplamente utilizada como aditivo alimentício. Quando possui baixo peso molecular apresenta características sensoriais parecidas com as da gordura, podendo ser utilizada como substituto. Além desta propriedade funcional, também é utilizada como agente gelificante e espessante, para prevenir a cristalização, auxiliar na dispersibilidade, e controlar o congelamento (FOODINGREDIENTS, 2024).

YU e LI (2012), constataram em sua pesquisa em CW, que a adição de maltodextrina aos pós, poderia efetivamente diminuir o teor de umidade na faixa de Aw de 0,67 a 0,76. Sendo o Aroma mascarador composto por maltodextrina, goma arábica e aromatizantes o aditivo pode ter contribuído com uma mudança de umidade na curva do produto SWP, entre os pontos de Aw 0,50 e 0,62, o que será discutido mais adiante ao comparar as curvas de todos os ingredientes com o produto final.

A sucralose é dos substitutos do açúcar mais utilizados em alimentos. É um edulcorante de alta intensidade, 600 a 650 vezes mais doce que o açúcar, estável em temperaturas de até 100°C, sintetizado a partir da sacarose (NICOLUCI; TAKEHARA; BRAGOTTO, 2022). Seu uso é limitado pela legislação em 0,04g/100g para uso em suplementos alimentares (BRASIL,

2018a). O aditivo exibe um grau elevado de cristalinidade e elevada solubilidade em água (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A Isoterma da sucralose (Figura 16), apresentou uma curva indeterminada até A_w 0,9; com tendência a ser do tipo III, em formato de J, característica dos açúcares devido a sua alta solubilidade em água (BRUNAUER, 1940).

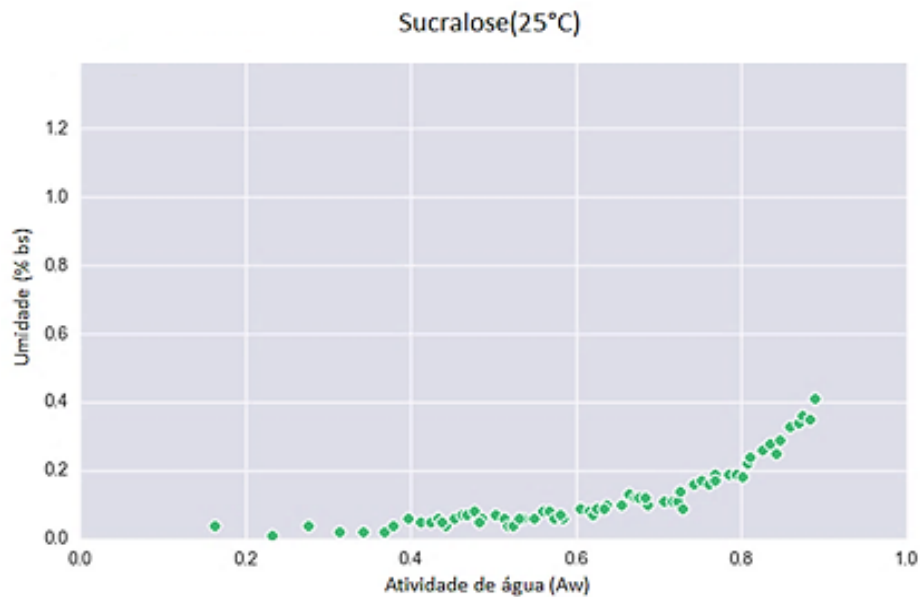


Figura 16. Isoterma de adsorção de umidade DDI, da sucralose a 25 °C.

A sucralose possui estrutura cristalina, sendo muito estável em relação ao aumento de umidade, aumenta sua A_w rapidamente sem adsorver a água, é um aditivo que pode aumentar o valor de A_w do produto final quando adicionado, no entanto, seu uso é limitado a 0,04%, em suplementos, não representando um problema. Seu valor inicial de umidade já muito baixo, por sua estabilidade, aumentou gradualmente em proporções mínimas (0,01% - 0,4%), de A_w 0,1 a A_w 0,9; com tempo gasto de 5 horas e 21 minutos até A_w 0,8.

5.3.1. Isotermas de SWP em diferentes temperaturas

As isotermas conduzidas em temperaturas diferentes podem mostrar o efeito da temperatura na A_w e U de um produto e determinar em qual temperatura o produto estará mais estável (DECAGON DEVICES, 2018).

De acordo com CABALLERO-CERÓN et al. (2015), a temperatura altera a mobilidade molecular da água nos alimentos e sua dinâmica de sorção. Com o aumento da temperatura a energia de ligação entre as moléculas diminui, reduzindo também a capacidade de adsorção; o que está associado, provavelmente a mudanças físicas e/ ou químicas que diminuem o número de sítios ativos para a adsorção da água.

Pode-se observar com os respectivos valores de umidade em cada A_w , nas temperaturas avaliadas de 20°C, 25 °C, 30 °C e 40 °C (Figura 17), que para o produto SWP, a diminuição ou o aumento da umidade, não é obrigatório com o aumento da temperatura. Na temperatura de 20 °C a umidade se mostrou mais baixa que em 25 °C, nos mesmos níveis de A_w ; porém em 25 °C, a umidade foi mais alta que em °C 30 e 40 °C (Figura 17 e 18).

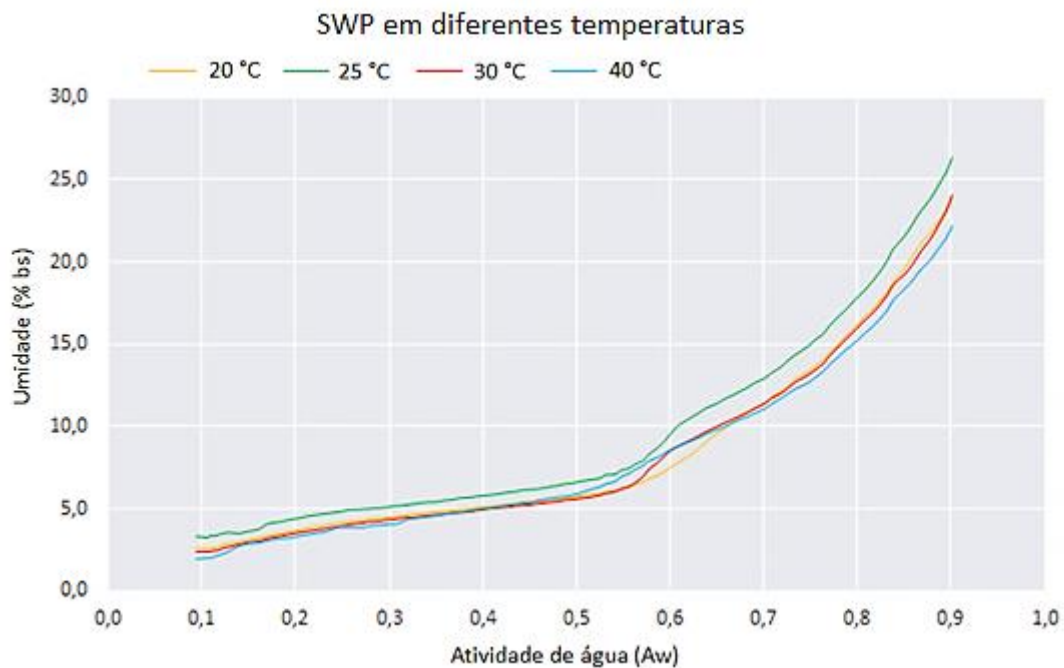


Figura 17. Comparação das Isotermas de adsorção DDI, do SWP a 20 °C, 25 °C, 30 °C e 40°C.

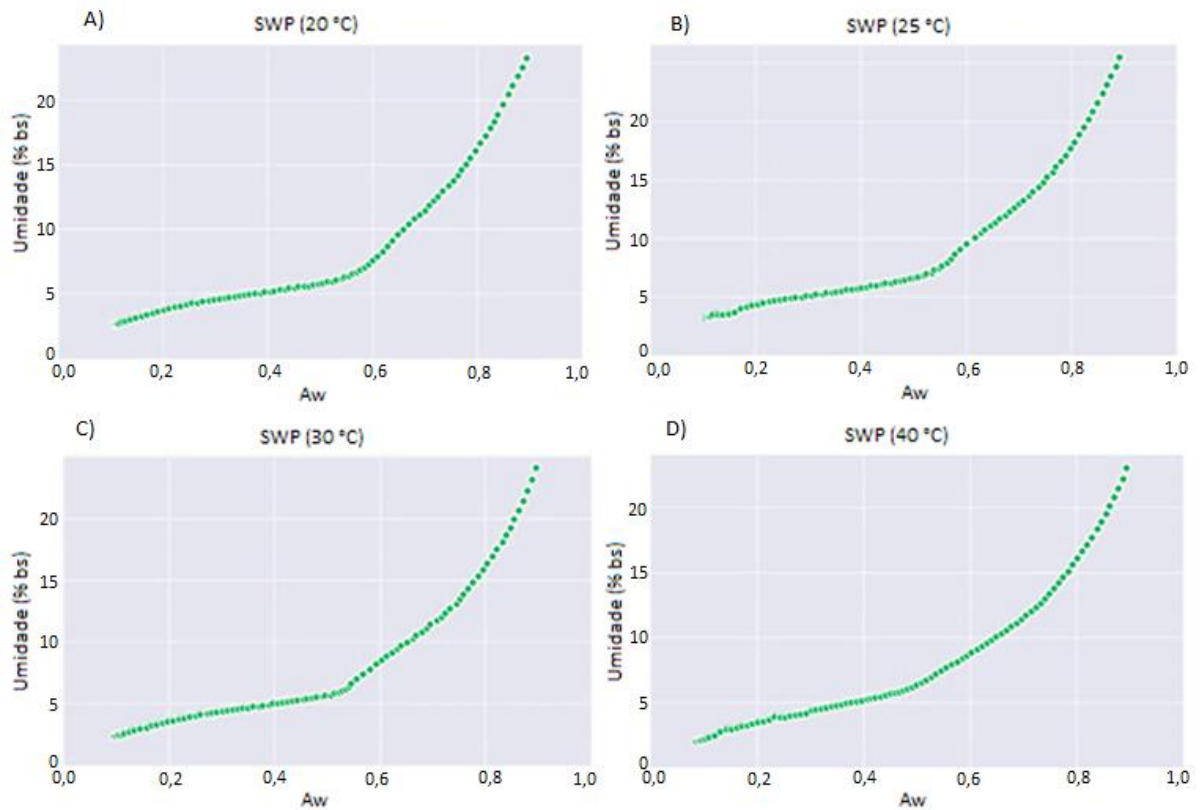


Figura 18. Isotermas de adsorção DDI de SWP geradas a 20°C, 25 °C, 30 °C e 40 °C.

A tabela 13 apresenta 10 pontos de medição, dos registros de isotermas DDI, que geraram os gráficos da Figura 18, nas temperaturas de 20°C, 25 °C, 30 °C e 40 °C. Pode-se observar que a 25 °C, o valor de umidade é maior em todos os valores de A_w . No Apêndice A, se encontra a tabela completa com os mais de 95 pontos de medição obtidos em cada temperatura.

Tabela 13. A_w e umidades do SWP em 10 pontos da isoterma de adsorção DDI.

20°C		25°C		30°C		40°C	
A_w	U%bs	A_w	U%bs	A_w	U%bs	A_w	U%bs
0,11	2,64	0,10	3,22	0,10	2,47	0,10	2,16
0,20	3,74	0,21	4,39	0,21	3,65	0,20	3,43
0,31	4,58	0,31	5,13	0,30	4,40	0,30	4,35
0,41	5,17	0,40	5,79	0,40	5,01	0,40	5,11
0,51	5,83	0,50	6,65	0,51	5,70	0,51	6,50
0,61	7,89	0,62	10,09	0,61	8,85	0,61	9,08
0,70	11,44	0,70	12,94	0,71	11,75	0,70	11,70
0,81	16,65	0,81	18,20	0,80	16,37	0,80	16,09
0,90	23,98	0,90	26,38	0,90	25,01	0,90	23,99

ROOS; POTES (2015) e AL-JASSAR; MIKAJIRI E ROOS (2020), analisaram em um produto WPI, as mudanças estruturais das proteínas em várias temperaturas e suas relações com a adsorção de água, para isso, realizaram Isotermas de sorção SSS e a espectroscopia FTIR. Os pesquisadores observaram que em diversas T e UR acontecem transições endotérmicas e alterações reversíveis nas ligações de hidrogênio intramoleculares, que afetam a hidratação das proteínas. Constataram que ocorre uma desidratação da proteína entre 30 °C e 40 °C que precisa ser melhor estudada. Comportamento semelhante se observa nas isotermas aqui obtidas, que apresentaram menor umidade nessas temperaturas. Poderia se dizer que, quanto ao teor de umidade, 20 °C, 30 °C e 40 °C, seriam boas temperaturas para o armazenamento do SWP. Porém, sabe-se que a medida de umidade sozinha não é suficiente para determinar a estabilidade de um alimento, sendo necessário conhecer qual é a Atividade de água Crítica do SWP, nas temperaturas determinadas, para se afirmar qual seria a melhor para a conservação do produto.

De fato, já é conhecido que a estabilidade de um produto se deve à A_w e não somente a umidade quando se trata de deterioração microbiológica (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Para um produto em pó outros fatores precisam avaliados, sendo de grande importância conhecer os efeitos da umidade antes do acondicionamento nas embalagens e ao longo do tempo de armazenagem e transporte, em cada temperatura.

Para um alimento proteico a base de soro de leite em pó, contendo lactose, como SWP, que aumenta sua A_w , com o aumento da temperatura (AL-JASSAR; MIKAJIRI; ROOS, 2020; ROOS; POTES, 2015), a umidade um pouco mais elevada pode ser um problema durante o transporte e armazenamento onde não haja temperatura controlada. Havendo disponibilidade de água para a evaporação no produto dentro de uma embalagem por exemplo, essa água poderá participar de reações que levam a cristalização e ao escurecimento não enzimático, como a reação de *Maillard* (DATTATREYA; ETZEL; RANKIN, 2007).

Neste caso, o SWP, que apresenta maior umidade de equilíbrio a 25°C, pode, se for embalado nessa temperatura, ser acondicionado na embalagem com umidade desfavorável a conservação do produto.

É de grande importância portanto, conhecer a umidade e a A_w do produto em pó, antes de embalar, pois ainda que a embalagem forneça uma excelente barreira de proteção contra umidade, durante o transporte e armazenamento, a umidade já contida no produto é suficiente para causar deteriorações físico-químicas, devido a mudanças climáticas, causando aglomeração indesejável dos pós, comprometendo sua qualidade (OZKAN et al., 2002).

5.3.2. Comparação das isotermas dos ingredientes

As isotermas podem ser utilizadas para a formulação e o desenvolvimento de novos produtos. Ao comparar as isotermas de diferentes ingredientes, é possível determinar se eles podem ser ajustados na formulação para permitir maior teor de umidade em uma determinada A_w ou vice-versa, sendo que o produto final pode ser úmido e ainda estável em armazenamento, por ter baixa A_w . Para produtos do tipo mix de pós, é possível utilizar as isotermas de seus vários componentes para determinar qual será a A_w final da mistura antes de realmente fabricar o produto (DECAGON DEVICES, 2018).

Verificou-se que o comportamento do mix de pós SWP, quanto à adsorção na T de 25 °C é bem semelhante ao comportamento de seu constituinte majoritário, WPC 80%, as curvas dos 2 produtos se sobrepuseram até A_w 0,5. Já para o WPC 60%, constituinte que tem menor quantidade de proteínas em sua composição, a curva demonstrou menor quantidade de adsorção de umidade até A_w 0,7; apesar disso, adsorveu maior conteúdo de água total de A_w 0,1 até A_w 0,8 (Figura 19).

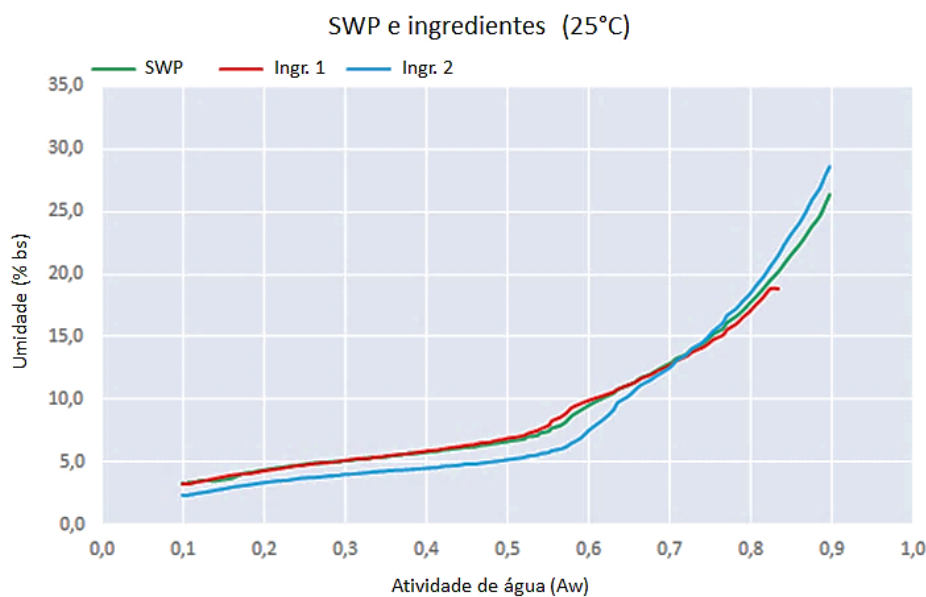


Figura 19. Isotermas de adsorção DDI, de SWP, Ingr.1= WPC 80%, Ingr.2= WPC 60%.

Os Ingredientes apresentaram em média aumento de umidade de 8,16%, enquanto pode-se observar na Figura 20, que o aroma (AAIN) de chocolate se distancia das demais curvas desde A_w 0,1, se destacando em conteúdo de Umidade inicial (8,7%), porém se mantém relativamente estável tendo aumentado apenas 6 % de umidade até A_w 0,7. A sucralose se destaca por ser muito estável, com menor ganho de água, apenas 0,1% sua umidade até 0,7.

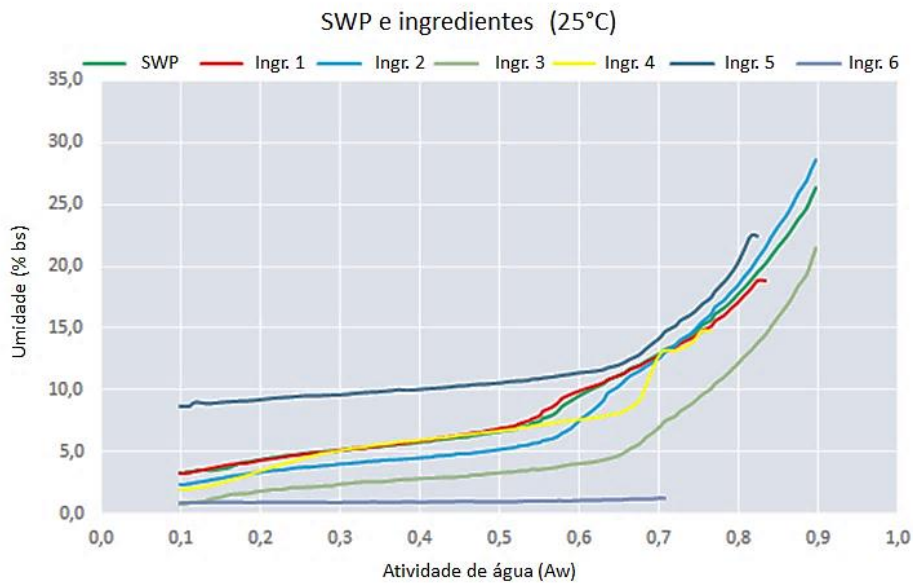


Figura 20. Isotermas de adsorção de umidade DDI, de SWP, Ingr.1= WPC 80%, Ingr.2= WPC 60%, Ingr. 3= cacau em pó, Ingr. 4- Aroma mascarador, Ingr. 5= aroma de chocolate, Ingr. 6= sucralose.

O Aroma mascarador, tem uma interessante curva de adsorção, com moderado aumento gradual até A_w 0,7. A forma como esse ingrediente adsorveu a água pode estar relacionado com o deslocamento da TV do produto SWP pra direita (0,52 para 0,55 A_w), também em relação ao tempo (5h e 5 minutos para 5h e 23 minutos); YU e LI (2012), também observaram mudança na curva com diminuição de adsorção de água do produto final na composição de CW, na faixa de Atividade de água de 0,67 a 0,76; ao adicionar maltodextrina; componente abundante no pó do Aroma mascarador. É bastante interessante essa relação, pois o dióxido de silício, é um antiaglomerante dos mais eficientes para alimentos de acordo com LIPASEK et al. (2012), mas tem seu uso limitado a 1% em suplementos alimentares em pó, com seu uso exclusivo para probióticos (ANVISA, 2019). Há a possibilidade de o ingrediente com função de melhorar o sabor, também contribuir como antiaglomerante, até certo ponto de A_w .

5.4. MODELOS MATEMÁTICOS

Os modelos matemáticos utilizados para ajustar as isotermas experimentais de sorção, eles são baseados em pressupostos teóricos ou empíricos, tendo a maioria entre 2 a 3 parâmetros, que descrevem os dados experimentais. Como os alimentos são sistemas complexos, um único modelo não pode descrever todos os produtos (CABALLERO-CERÓN et al., 2015).

Após geradas as curvas de adsorção DDI, pelo AquaLab® VSA, na temperatura de 25 °C foi verificada qual a equação de ajuste mais adequada dentre as 3 disponíveis no software Toolkit 1.0.1328; DLP, GAB e BET.

O modelo de BET apresentou em alguns casos, menor Erro preditivo, porém a equação só prevê as isotermas até A_w 0,5, e por isso o modelo foi utilizado apenas para calcular a monocamada, sendo comparado com os valores obtidos pela equação de GAB. O modelo DLP, foi o que apresentou maior ajuste para uma curva de adsorção completa para o produto SWP e seus ingredientes.

Uma determinação mais rápida do teor de umidade poderá ser obtida para uma isoterma de adsorção, de qualquer produto de mesma composição ou similar às amostras experimentais, quando a A_w inicial for conhecida utilizando modelo DLP

O melhor modelo foi selecionado pelo Coeficiente de determinação (R^2) e Erro preditivo (Ep). O R^2 , quantifica a porção da variação total explicada pela regressão, quanto mais próximo de 1 o R^2 , melhor é o modelo por se ajustar melhor aos dados experimentais; Já o Erro preditivo (Ep), indica o quanto o modelo pode ser acertivo para próximas previsões, quanto menores mais confiáveis (CABALLERO-CERÓN et al., 2015; SORMOLI; LANGRISH, 2015).

Os dados da equação estão na Tabela 14, as comparações dos modelos podem ser visualizadas para o produto SWP (Figura 21), WPC 80% (Figura 22), WPC 60% (Figura 23), cacau alcalino em pó (Figura 24), aroma mascarador em pó (Figura 25), aroma de chocolate idêntico (Figura 26) e sucralose (Figura 27).

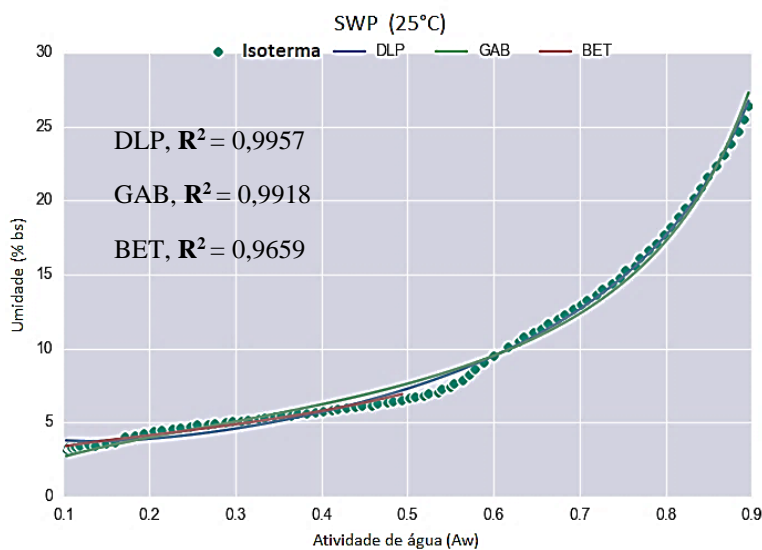


Figura 21. Ajuste das Isotermas de SWP a 25 °C, aos modelos matemáticos DLP, GAB e BET.

A equação de GAB foi satisfatória, com R^2 de 0,9918 e E_p 0,5659, sendo a DLP ainda melhor para modelar as isotermas do produto SWP (Figura 21), com R^2 de 0,9957 e E_p 0,4095. Já para os valores de monocamada, BET se ajustou melhor tendo apresentado R^2 de 0,9659, porém com E_p de 0,1961, BET pode ser melhor para prever os valores de monocamada desse tipo de produto.

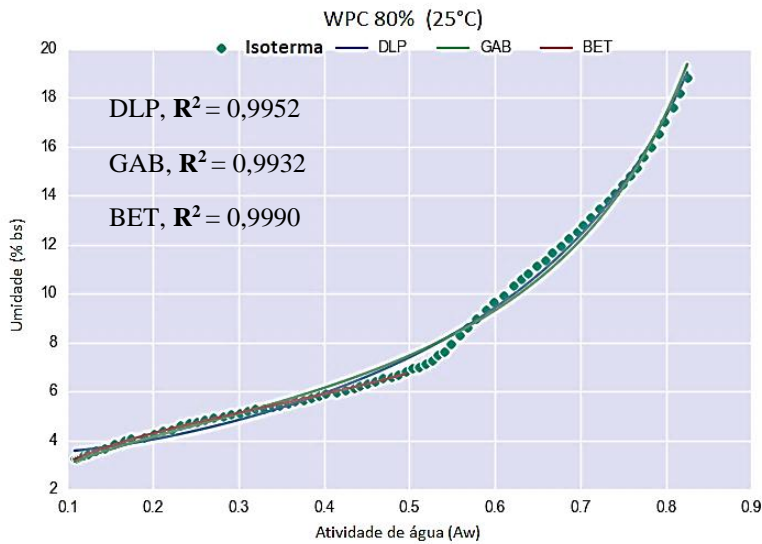


Figura 22 Ajuste das Isotermas de WPC 80% a 25 °C, aos modelos matemáticos DLP, GAB e BET.

Para o WPC 80% (Figura 22), também a equação de GAB apresentou bom resultado, com R^2 de 0,9932 e E_p de 0,3511, sendo o resultado de DLP ainda melhor com R^2 de 0,9952 e E_p de 0,2936. Para a monocamada a melhor opção, tanto de ajuste, quanto para as previsões foi o de BET, com R^2 de 0,9990 e E_p de 0,0340.

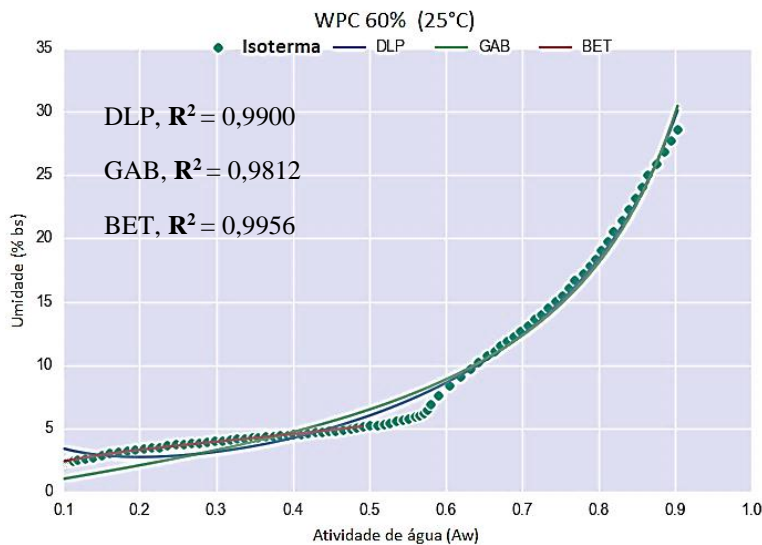


Figura 23. Ajuste das Isotermas de WPC 60% a 25 °C, aos modelos matemáticos DLP, GAB e BET.

A equação que melhor se ajustou à isoterma do WPC 60% (Figura 23), foi a DLP, com R^2 de 0,9900 e Ep 0,7212, enquanto GAB, apresentou R^2 de 0,9812 e Ep 1,0097. A equação de BET se mostrou como melhor opção para calcular a monocamada com R^2 de 0,9956 e Ep 0,0565.

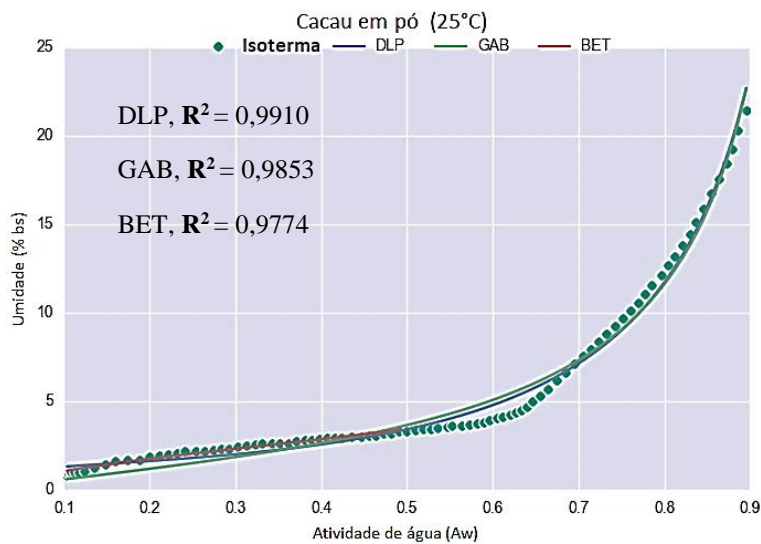


Figura 24. Ajuste das Isotermas de cacau em pó a 25 °C, aos modelos matemáticos DLP, GAB e BET.

Para modelar a isoterma do cacau em pó (Figura 24), a equação DLP, com R^2 de 0,9910 e Ep 0,4839; se mostrou melhor que GAB, com R^2 de 0,9853 e Ep 0,6246. Já para fins de monocamada, BET apresentou R^2 de 0,9774, bem pior que os 0,9853 de GAB, porém Ep , de 0,1144.

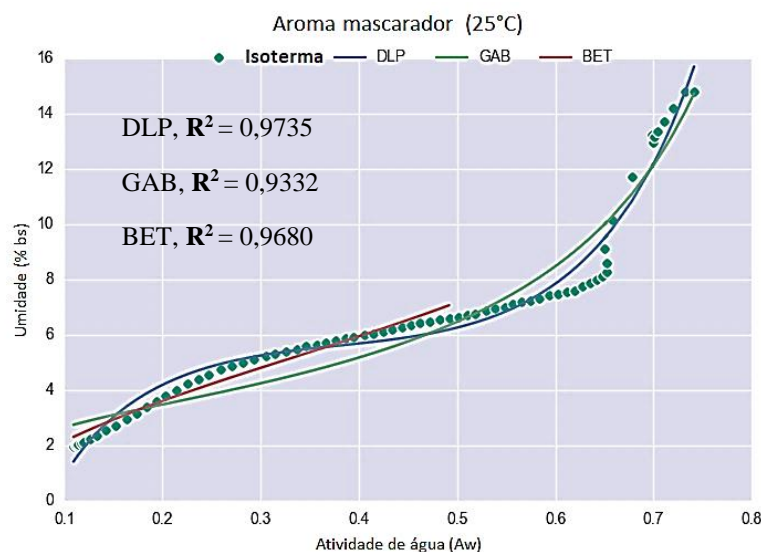


Figura 25. Ajuste das Isotermas de aroma mascarador a 25 °C, aos modelos matemáticos DLP, GAB e BET.

Para o aroma mascarador (Figura 25), nenhum modelo teve um excelente resultado, se comparado aos resultados anteriores, mas o modelo DLP, foi o que melhor se ajustou com R^2 de 0,9735, Ep 0,5289; enquanto GAB, R^2 de 0,9332, Ep 0,8431 e BET, utilizado para calcular a monocamada, R^2 de 0,9680 e Ep 0,2876.

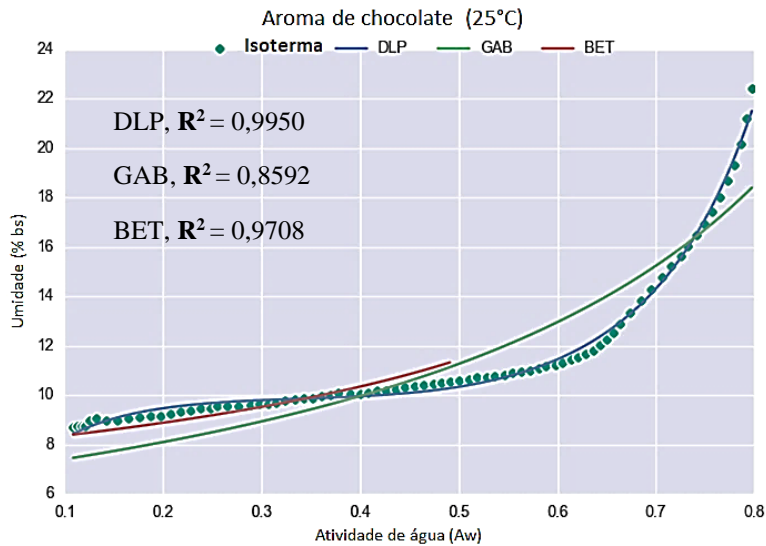


Figura 26. Ajuste das Isotermas de aroma (AAIN) de chocolate a 25 °C, aos modelos matemáticos DLP, GAB e BET.

A equação de melhor ajuste para o aroma (AAIN) de chocolate (Figura 26), foi a DLP, com R^2 0,9950 e Ep, 0,2235; enquanto a equação de GAB apresentou R^2 0,8592 e Ep, 1,2135. Para cálculo de monocamada a melhor opção foi BET, com R^2 0,9708 e Ep, 0,3693.

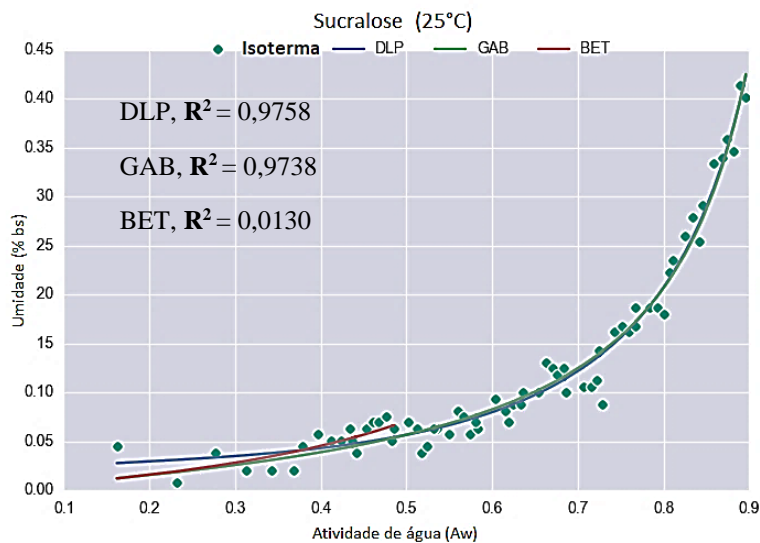


Figura 27. Ajuste das Isotermas de sucralose a 25 °C, aos modelos matemáticos DLP, GAB e BET.

Para a sucralose (Figura 27), nenhum modelo teve um excelente resultado quanto ao R^2 , mas o modelo DLP, foi o que melhor se ajustou com R^2 de 0,9758, enquanto GAB, 0,9738 e BET, 0,5514. Quanto ao Ep, os resultados foram satisfatórios, DLP apresentou Ep 0,0155; GAB 0,0162 e BET 0,0130. Para a monocamada o modelo de GAB, foi o mais satisfatório, apesar de apresentar Erro preditivo (0,0162), maior que BET (0,0130), devido ao R^2 de BET, mostrar que o modelo não se ajustou a Isoterma.

Tabela 14. Dados das constantes da Equação DLP para ajuste dos dados de adsorção.

Produto/ingrdiente	T °C	Equação DLP ($m = b_3\chi^3 + b_2\chi^2 + b_1\chi + b_0$)	R^2	Ep
SWP	20	$m = 0,199\chi^3 + 2,734\chi^2 - 3,856\chi + 4,529$	0,992	0,515
SWP	25	$m = 0,231\chi^3 + 2,906\chi^2 - 4,378\chi + 5,308$	0,996	0,410
SWP	30	$m = 0,102\chi^3 + 2,452\chi^2 - 4,102\chi + 5,573$	0,996	0,381
SWP	40	$m = 0,081\chi^3 + 1,987\chi^2 - 4,510\chi + 4,809$	0,998	0,230
WPC 80%	25	$m = 0,203\chi^3 + 2,475\chi^2 - 4,398\chi + 5,496$	0,994	0,342
WPC 60%	25	$m = 0,531\chi^3 + 1,665\chi^2 - 4,440\chi + 3,823$	0,990	0,721
Cacau em pó	25	$m = -0,692\chi^3 + 2,906\chi^2 - 2,178\chi + 2,362$	0,991	0,484
Aroma de chocolate	25	$m = -2,592\chi^3 + 0,799\chi^2 - 0,724\chi + 9,872$	0,994	0,268
Aroma mascarador	25	$m = -5,320\chi^3 - 0,612\chi^2 - 1,403\chi + 5,571$	0,973	0,529
sucralose	25	$m = -0,016\chi^3 + 0,029\chi^2 - 0,032\chi + 0,040$	0,976	0,016

Nota: m é o teor de umidade, $\chi = \ln[-\ln(a_w)]$

O R^2 e Ep calculados, do modelo DLP, mostrou-se satisfatório para todas as amostras. Diversos autores obtiveram êxito com o ajuste do modelo DLP às curvas de isoterma e adsorção de umidade, para produtos de matrizes diferentes. KAUR; SIDHU; KAUR (2023), obtiveram R^2 1, para isotermas tipo II obtidas de diferentes variedades de amendoim; de acordo com COLLAZOS-ESCOBAR et al. (2022), o DLP, modelou com sucesso os efeitos da temperatura nas isotermas de sorção de café Arábica, com R^2 0,99. BORIS; EBANDA; ATEBA (2017), consideraram a equação, excelente para modelagem de isotermas tipo II, da fibra de *Rhectophyllum Camerunense*, com R^2 de 1; e NEAGU; TOFAN; BORDA (2009), obtiveram R^2 , de 0,980 a 0,993 para isotermas tipo II de cevada e trigo.

O valor da monocamada é considerada a umidade ótima em alimentos desidratados, onde as características intrínsecas que indicam a qualidade do produto são conservadas (ANDRADE; ROBERTO; PÉREZ, 2011).

Os valores de umidade da monocamada foram obtidos pela equação de BET e de GAB, através das equações abaixo. As constantes das equações estão na Tabela 15, os valores de monocamada (m_0) na Tabela 16.

$$\text{BET} \quad m = \frac{a_w m_0 c}{(1-a_w)[1+a_w(c-1)]} \quad (3)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,

a_w Atividade de água,

m_0 é o valor da monocamada nas mesmas unidades que m ,

c é constante adsorvente calculada por: $c = \exp\left(\frac{Q_s}{RT}\right)$

Onde Q_s é a energia de interação superficial em J/mol,

R é a constante do gás (8,314J/mol K) e

T (K) é a temperatura

$$\text{GAB} \quad m = \frac{m_0 k c a_w}{(1-k c)(1-k a_w+k c a_w)} \quad (4)$$

Onde m é a umidade em g/100 sólidos ou g/g de sólidos,

k é uma constante no intervalo de 0,70 a 1,

c é uma constante no intervalo de 1 a 2.000,

m_0 é o teor de umidade da monocamada nas mesmas unidades que m ,

a_w é a Atividade da água na umidade m .

Tabela 15. Constantes para as equações de BET e GAB.

Produto/ingrediente	T °C	GAB			BET	
		C ₁	K	R ²	C	R ²
SWP	20	9,655	0,941	0,988	31,688	0,957
SWP	25	11,715	0,937	0,992	52,025	0,966
SWP	30	7,726	0,937	0,933	26,299	0,967
SWP	40	6,206	0,914	0,977	14,310	0,992
WPC 80%	25	14,944	0,940	0,9932	42,78	0,9990
WPC 60%	25	1,926	0,923	0,9812	36,963	0,9956
Cacau em pó	25	2,231	0,991	0,9853	8,859	0,9774
Aroma de chocolate	25	12182,995	0,807	0,8592	1268728,441	0,9708
Aroma mascarador	25	26,511	1,066	0,9332	8,448	0,9680
sucralose	25	1,314	0,995	0,9738	0,658	0,5514

Tabela 16. Valores de monocamda (Mo) para as equações de BET e GAB.

Produto/ingrdiente	T °C	GAB			BET		
		(U%bs)	R ²	Ep	(U%bs)	R ²	Ep
SWP	20	4,0730	0,9930	0,5000	3,2200	0,9670	0,1910
SWP	25	4,4455	0,9918	0,5659	3,5721	0,9659	0,1961
SWP	30	4,0730	0,9930	0,5000	3,1570	0,9670	0,1910
SWP	40	4,4460	0,9970	0,3040	3,4100	0,9920	0,1140
WPC 80%	25	4,1196	0,9932	0,3511	5,2443	0,9990	0,0340
WPC 60%	25	5,6091	0,9812	1,0097	4,0666	0,9956	0,0565
Cacau em pó	25	2,6825	0,9853	0,6246	3,1823	0,9774	0,1140
Aroma de chocolate	25	6,8166	0,8592	1,2135	7,9255	0,9708	0,3693
Aroma mascarador	25	3,1229	0,9332	0,8431	6,7084	0,9680	0,286
sucralose	25	0,0504	0,9738	0,0162	0,0891	0,5514	0,0130

YU e LI (2012), utilizaram a equação de GAB e BET para obter o valor de monocamada de CW, contendo maltodextrina e sacarose, encontrando os valores de 7,258; 5,439; 8,859 U%bs, para GAB; e 6,651; 5,152; 7,219 U%bs, para BET. Os valores estão acima dos encontrados nesse trabalho para o SWP, com valores de GAB 4,4455 U%bs e BET 3,2200 U%bs. Também estão acima dos valores de monocamada obtidos para WPC 80% e 60%. A maltodextrina e a sacarose se diferem dos aditivos da composição do produto SWP. Diferentes aditivos podem alterar o teor de umidade de um produto de formas distintas, o que justifica a diferença.

5.5. AW CRÍTICA

Os pós alimentares podem ser amorfos, cristalinos ou mistos (semicristalinos) na sua estrutura a nível molecular, dependendo do processo de obtenção. Os pós no estado cristalino possuem arranjo e organização molecular bem definidos; enquanto o estado amorfo é desordenado. As propriedades funcionais e estabilidade dos pós para uso em alimentos, são altamente dependentes destas estruturas (BHANDARI, 2013).

Os processos de secagem por pulverização e moagem produzem os pós em estado amorfo (OZKAN et al., 2002), a transição de fase do estado amorfo para o vítreo (emborrachado), ocorre a uma temperatura específica (temperatura de Transição Vítreo, T_g , que depende do teor de umidade no pó. O aumento da A_w pode reduzir a T_g através da plastificação da água e, conseqüentemente, induzir a Transição Vítreo (SYAMALADEVI, 2011; SABLANI, TANG POWERS, SWANSON, 2011).

É vital ter uma compreensão clara das implicações da A_w crítica, no que diz respeito às transições de fase (YAO et al., 2020). A Transição Vítrea leva inicialmente à aglomeração que normalmente é acompanhada por reações de degradação química e perdas de sabor (OZKAN et al., 2002).

Após a secagem por pulverização, a lactose, presente no soro do leite em pó, se encontra num estado amorfo altamente higroscópico, o aumento da UR e temperatura levam o pó à cristalização (STEPHANI et al. 2017), a água, liberada no processo de cristalização da lactose, participa da reação de *Maillard*, levando ao escurecimento indesejado (DATTATREYA; ETZEL; RANKIN, 2007).

Para preservar as suas propriedades intrínsecas, os alimentos em pó devem ser armazenados em condições ambientais que os impeçam de atingir um teor específico de Atividade de água conhecido como A_w crítica, que é onde ocorre a Transição Vítrea (YAO et al., 2020).

As configurações do equipamento AquaLab[®] VSA, possibilitaram a geração de isotermas com resoluções altas o suficiente para permitir a detecção de pontos de inflexão. Pontos de inflexão acentuados na isoterma indicam A_w crítica para transição de fase. O valor de A_w considerado seguro para os alimentos é sempre um valor que esteja abaixo do valor crítico. Ao processar ou embalar os pós ou mix de pós, deve ser avaliada a A_w em que os ingredientes se encontram para garantir sua estabilidade até o consumo.

Na Figura 28, pode-se observar a diminuição do ponto de A_w crítica para a Transição Vítrea (TV), com o aumento de temperatura. A A_w crítica, foi de 0,59; 0,55, 0,52 e 0,50 para as temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C, 40 °C; respectivamente, significando que em temperaturas mais baixas, o produto admite UR mais alta. O tempo em que a TV acontece foi observado, comprovando os resultados, que a temperatura acelera a cinética da água nesse tipo de amostra. O tempo até que ocorresse a TV, a 20 °C em A_w 0,59 foi de 6 horas e 21 minutos, a 25 °C em A_w 0,56 foi de 5 horas e 23 min; a 30°C em A_w 0,52 foi de 4 horas e 43 minutos; e a 40 °C em A_w 0,50 o tempo foi de 4 horas e 32 minutos.

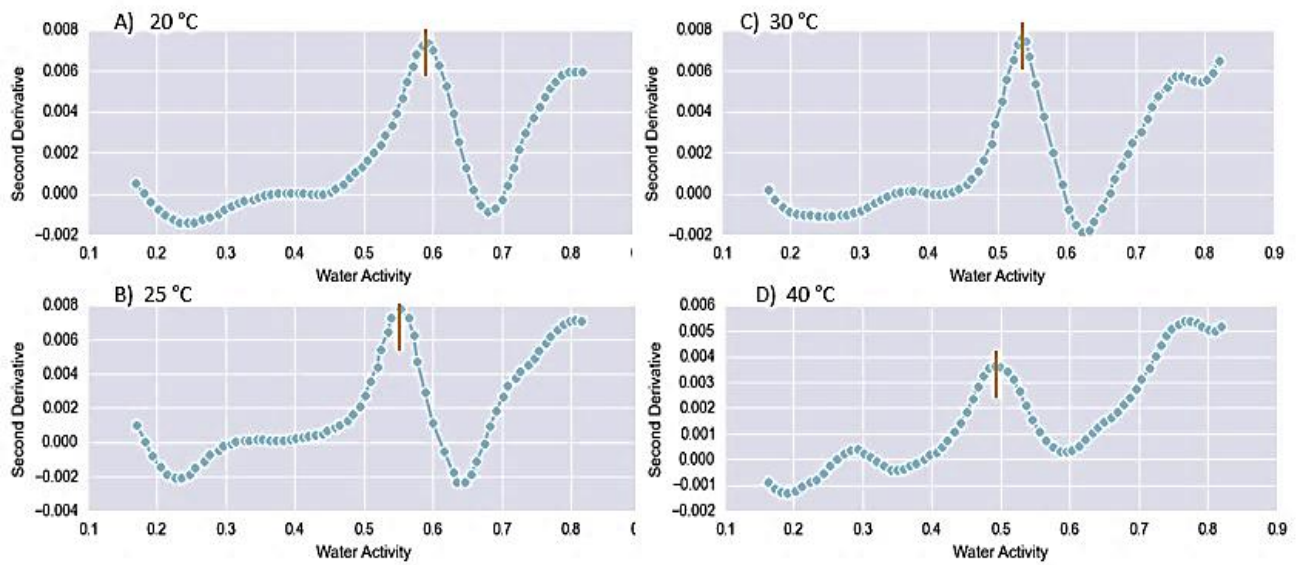


Figura 28. Transição Vítreia de SWP em 20 °C, 25 °C, 30 °C e 40 °C.

O teor de umidade de equilíbrio no momento da TV, nas temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30°C e 40 °C; foi de 7,3%; 7,4%; 5,9%; 6,3%, respectivamente. Esse resultado mostra, que nas temperaturas mais altas, a TV aconteceu com menor teor de umidade, comprovando que a umidade não é uma boa medida para se prever a estabilidade dos pós e sim a A_w .

Mantendo a Atividade de água do produto abaixo do valor crítico, é possível evitar problemas como aglomeração, empedramento, perdas nutricionais e outras alterações decorrentes da Transição Vítreia (TV). Nesse sentido, a temperatura de armazenamento de 20 °C se mostrou mais adequada, pois requer uma umidade relativa mais alta para que ocorra a TV. Além disso, a essa temperatura, o tempo de vida útil do produto pode ser prolongado.

A 25 °C, todos os ingredientes e produto SWP, com exceção da sucralose, apresentaram picos bem definidos de inflexões, que possibilitaram identificar o momento exato da TV.

No SWP, a Transição Vítreia ocorreu em A_w 0,56 (Figura 29). A inflexão pode ser vista também na curva original, devido a quantidade de pontos obtidas pelo método DDI. O tempo gasto até que ocorresse a TV, foi de 5 horas e 23 minutos, com o aumento de 4,0% em umidade.

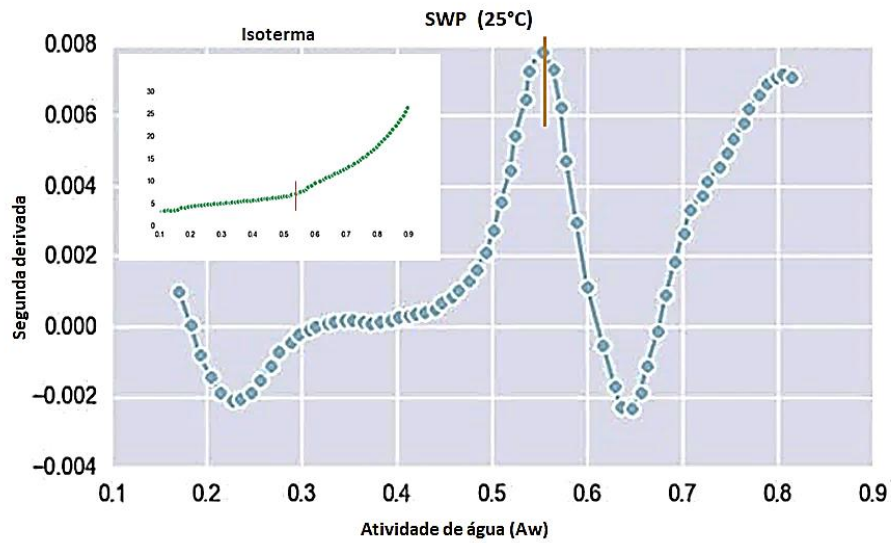


Figura 29. Aw crítica para Transição Vítre de SWP a 25 °C.

A Transição Vítre do WPC 80%, ocorreu em Aw 0,52 (Figura 30); com tempo de 5 horas e 5 minutos, e aumento de 4,01% em umidade.

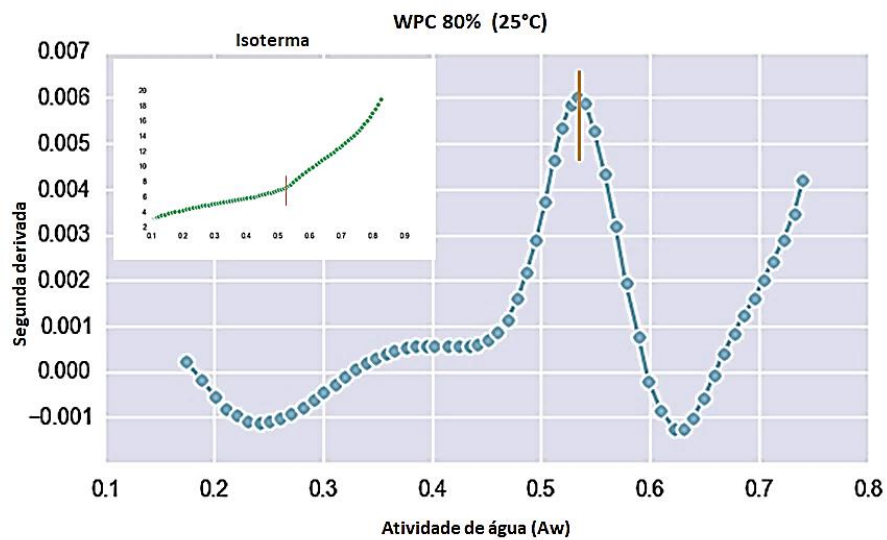


Figura 30. Aw crítica para Transição Vítre de WPC 80% a 25 °C.

A Transição Vítre do WPC 60% ocorreu em Aw, 0,57 (Figura 31), com tempo de 5 horas e 31 minutos e o aumento de 3,9% em umidade.

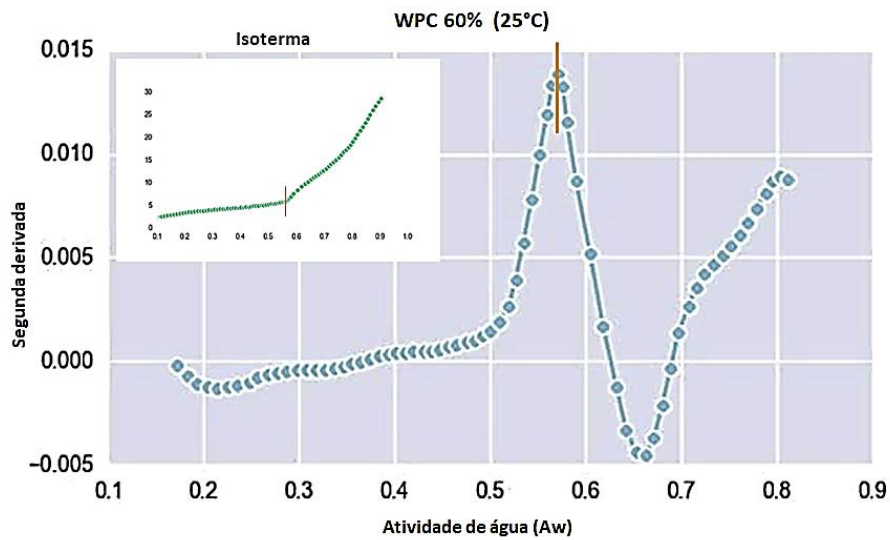


Figura 31. Aw crítica para Transição Vítrea de WPC 60% a 25 °C.

A Transição Vítrea do cacau em pó, ocorre em Aw 0,64 (Figura 32). O tempo gasto foi de 6 horas e 20 minutos, com o aumento de 3,9% em umidade.

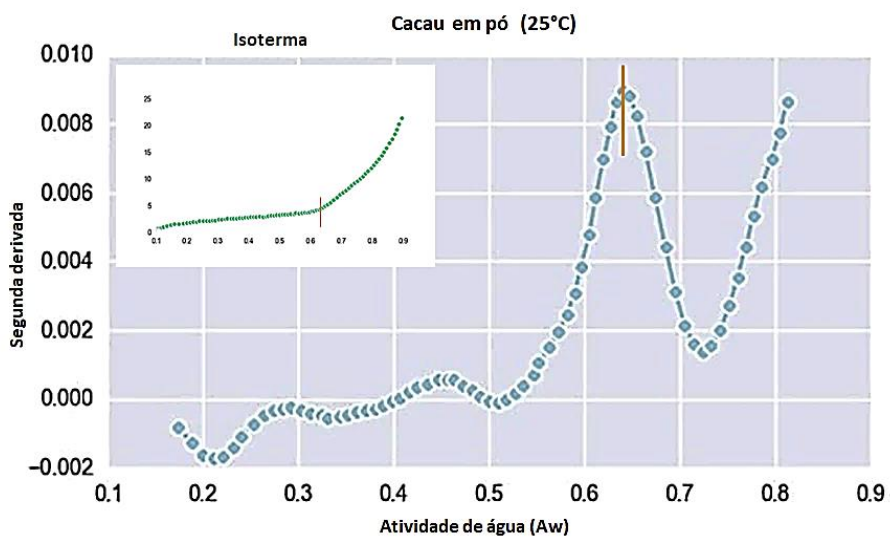


Figura 32. Aw crítica para Transição Vítrea de cacau em pó a 25 °C.

A Transição Vítrea do Aroma (AAIN) de chocolate, ocorre em Aw 0,65 (Figura 32). O tempo gasto foi de 6 horas e 37 minutos, com aumento de 4,3% em umidade.

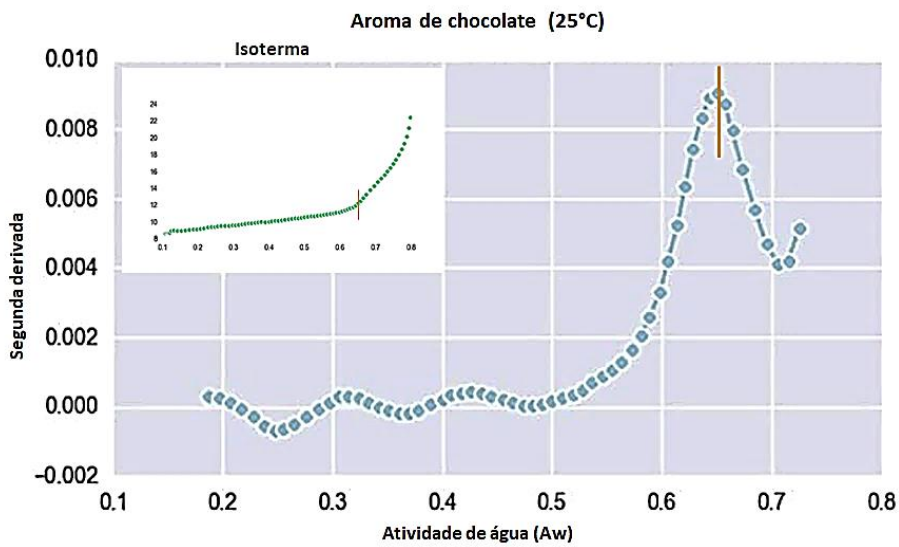


Figura 33. Aw crítica para Transição Vítre (AAIN) de chocolate a 25 °C.

A TV do Aroma mascarador, ocorreu em Aw 0,65 (Figura 34); com tempo de 7 horas e 40 minutos e ganho de umidade de 5,7%.

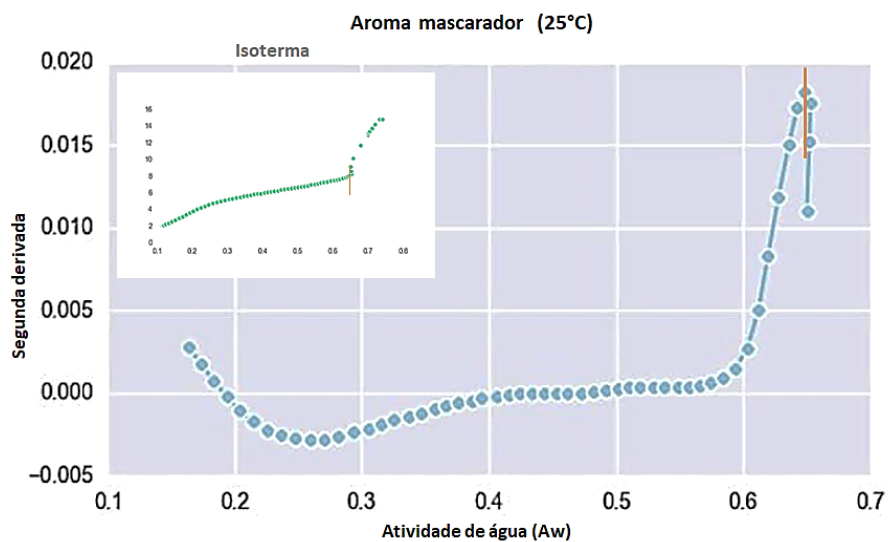


Figura 34. Aw crítica para Transição Vítre de Aroma Mascarador a 25 °C.

Não ocorreu Transição Vítre na amostra de sucralose. O ingrediente já se apresentava na forma cristalina ou semi-cristalina, o gráfico gerado pela segunda derivada, apresentou uma forma indeterminada (Figura 35). O tempo total para obtenção da curva foi de 7h e 28 minutos,

até A_w 0,9, sem que ocorresse a inflexão característica da transição de fase, porém ao retirar a amostra ela apresentava sinais de empedramento.

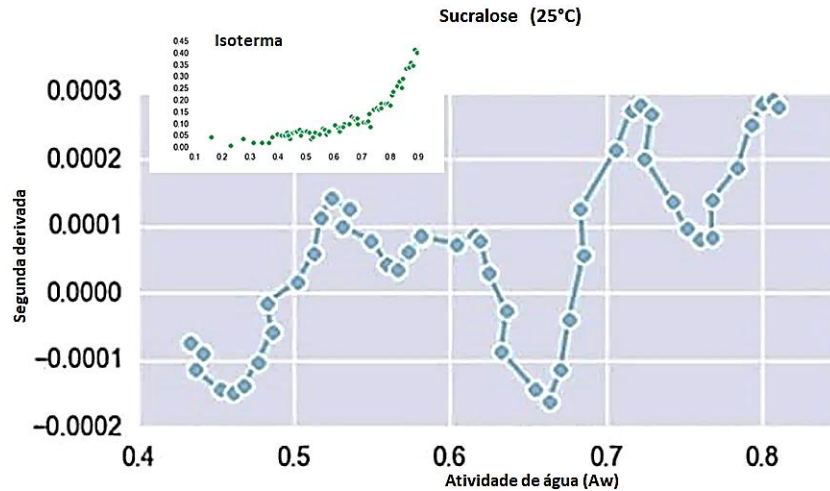


Figura 35. Não há Transição Vítreia da sucralose a 25 °C.

Além da A_wC , as informações obtidas das isotermas DDI, permitiram relacionar o ganho de umidade das amostras, com o tempo gasto até a Transição Vítreia. Através dessa relação avaliou-se qual ingrediente tem maior capacidade de reter água sem modificar sua estrutura e a velocidade em que a absorção acontece, onde de A_w 0,1 até a Transição Vítreia, o produto SWP absorveu 4% de água, sendo 0,01238%/min; o WPC 80%, absorveu 4,01%, sendo 0,01344%/min; o WPC 60%, absorveu 3,9%, sendo 0,01178%/min; o Cacau alcalino em pó, absorveu 3,9%, sendo 0,1026%/min; o Aroma (AAIN) de chocolate em pó, absorveu 4,3%, sendo 0,10831%/min e o aroma ascarador absorveu 5,7% em água, sendo 0,12391%/min. Nota-se que o Aroma mascarador tem maior capacidade de reter água sem modificar sua estrutura e que ele absorve a água mais rapidamente que os outros ingredientes, o que contribui positivamente para a estabilidade do produto final, agindo até A_w 0,65 como antiaglomerante, sendo que a proporção dessa contribuição depende da quantidade do ingrediente adicionada. Para avaliar quantitativamente essa característica do Aroma mascarador, seria necessário o conhecimento dos teores de cada ingrediente na formulação do produto.

5.6. ESTIMATIVA DE VIDA DE PRATELEIRA E EMBALAGEM

Para conservar as características de um produto alimentício é primordial que a embalagem seja adequada, ou seja, a vida de prateleira de um produto depende da embalagem.

Essa embalagem deve garantir a estabilidade química, física, sensorial e microbiológica de seus produtos (SARANTOPOULOS; TEIXEIRA, 2017).

A eficiência de uma embalagem depende da propriedade de resistência à passagem de vapores, vapor de água, gases, gorduras e à transmissão de luz, definida como barreira, medida pela taxa de permeabilidade (GARCIA, et al., 1989).

De acordo com a literatura, a estabilidade de um produto com a composição de SWP, depende da temperatura, umidade e A_w (ANEMA et al. 2006; DATTATREYA; ETZEL; RANKIN, 2007; STEPHANI et al. 2017; BURGAIN et al. 2016; AL-JASSAR; MIKAJIRI; ROOS, 2020; PAUL et al., 2022; , BURGAIN et al. 2023). Portanto, uma boa embalagem para conservar as qualidades do produto deve ter barreira de proteção à água apropriada.

A barreira de proteção à água é medida pela Taxa de permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA), que é dada pela quantidade de vapor d'água que atravessa a área superficial do material da embalagem por unidade de tempo em uma determinada temperatura, umidade e pressão, sendo seu resultado exibido em $\text{gH}_2\text{O} / \text{m}^2 / \text{dia}$ (SARANTOPOULOS; TEIXEIRA, 2017).

Após se obter as isotermas de sorção de umidade pode-se calcular a vida de prateleira dos alimentos por modelagem matemática, assim como selecionar a melhor embalagem (ALVES; MILANEZ; PADULA, 2000a; PARK et al., 2001; CABALLERO-CERÓN et al., 2015).

É possível através do software Toolkit 1.0.1328, calcular a vida de prateleira do produto com base nas especificações da embalagem, ou dimensionar TPVAs apropriadas para embalagens que conservem o produto pelo tempo de vida de prateleira desejado. Optou-se primeiramente por encontrar TPVAs ideais para embalagens do produto.

Os parâmetros utilizados para o cálculo são: A temperatura e a umidade em que a TPVA da embalagem foi feita (38°C e $U 90\%$), A_w inicial ($A_w 0,3$) e A_w final, sendo a A_w inicial, a A_w em que o pó estará ao ser acondicionado na embalagem, e a A_w final, o limite onde o produto pode se tornar impróprio para o consumo (A_w crítica). Como a TV ocorre em $A_w 0,56$ a 25°C , e ocorre em $A_w 0,50$ a 40°C ; foi escolhida como final, $A_w 0,50$. O peso em massa do pó dentro da embalagem, 900 g; Área de superfície $0,1631 \text{ m}^2$ (peso e tamanho normalmente dos suplementos *whey* encontrados no comércio); os dias de vida de prateleira esperados (1, 2 e 3 anos); a Temperatura, P_{atm} e UR de armazenamento do produto, listados na Tabela 17 e 18.

Foi calculada a média mensal das Temperaturas, UR e Pressões atmosféricas, das cidades indicadas pelo fabricante do produto SWP, como os propensos a apresentar problemas de aglomeração e empedramento no produto, da capital do estado onde o suplemento é

produzido e de uma cidade não litorânea. Os dados foram obtidos do INMET e estão apresentados na Tabela 17.

Após calculadas as médias dos dados dos 4 meses (Janeiro, fevereiro, março, abril), para cada cidade (São Paulo, Rio de Janeiro, Recife e Brasília), foram feitos os cálculos da TPVA adequadas para embalagens que atendessem a situações de maior e menor UR, T e Patm, sendo as maiores (>) a *Média + Desvio padrão*, e as menores (<) a *Média - Desvio padrão*, representados na Tabela 18.

Foi calculada também uma TPVA ideal para Temperatura de 40°C, 90 UR e Patm 100 kPa, extrapolando os dados reais. Todos os cálculos foram feitos pelo software Toolkit 1.0.1328 e os resultados estão dispostos nas Tabelas 19, 20 e 21.

Tabela 17. Dados meteorológicos das 5 cidades de maiores ocorrências com problemas de empedramento no suplemento SWP.

Período	Local	UR (%)	Desv Pad	Temp (°C)	Desv Pad	Patm (kPa)	Desv Pad
Janeiro	São Paulo	72,48	(± 15,06)	24,55	(± 3,55)	92,494	(± 1,67)
	Rio de Janeiro	73,65	(± 15,37)	27,47	(± 3,79)	101,055	(± 2,17)
	Fortaleza	72,63	(± 09,65)	28,33	(± 1,91)	100,818	(± 1,25)
	Recife	74,29	(± 10,81)	27,66	(± 2,54)	101,128	(± 1,12)
	Brasília	74,75	(± 16,75)	23,04	(± 3,58)	88,626	(± 1,33)
Fevereiro	São Paulo	74,25	(± 14,50)	23,19	(± 3,57)	92,411	(± 2,30)
	Rio de Janeiro	81,1	(± 10,61)	25,92	(± 3,21)	101,014	(± 2,83)
	Fortaleza	74,96	(± 8,88)	28,26	(± 1,96)	100,813	(± 1,43)
	Recife	75,92	(± 12,06)	27,84	(± 2,90)	101,104	(± 1,37)
	Brasília	86,93	(± 11,62)	21,48	(± 3,08)	88,55	(± 1,58)
Março	São Paulo	71,63	(± 15,09)	24,15	(± 3,71)	92,542	(± 2,31)
	Rio de Janeiro	79,88	(± 10,53)	26,64	(± 3,10)	101,13	(± 2,56)
	Fortaleza	80,78	(± 10,01)	27,15	(± 2,39)	100,833	(± 1,59)
	Recife	80,28	(± 11,27)	27,16	(± 2,65)	101,107	(± 1,39)
	Brasília	75,12	(± 17,16)	22,41	(± 3,53)	88,684	(± 1,65)
Abril	São Paulo	72,36	(± 13,70)	20,4	(± 3,26)	92,781	(± 2,31)
	Rio de Janeiro	81,92	(± 11,52)	23,94	(± 2,82)	101,471	(± 3,06)
	Fortaleza	77,99	(± 10,63)	27,86	(± 2,48)	100,832	(± 1,31)
	Recife	85,97	(± 9,72)	26,52	(± 2,73)	101,136	(± 1,19)
	Brasília	76,8	(± 14,79)	21,41	(± 3,27)	88,729	(± 1,47)

INMET (2021).

Tabela 18. Valores Médios maiores e menores das T, UR e Patm.

Local	Umidade Relativa (UR%)			Temperatura (T °C)			Patm (kPa)		
	Média*	>	<	Média*	>	<	Média*	>	<
São Paulo	72,68	87,18	58,18	23,07	26,59	19,55	92,56	94,71	90,41
Rio de Janeiro	79,13	89,74	68,52	25,99	29,22	22,76	101,17	103,82	98,52
Fortaleza	76,59	85,47	67,71	27,90	30,08	25,72	100,91	102,30	99,52
Recife	79,11	91,17	67,05	27,29	29,99	24,59	101,19	102,45	99,93
Brasília	78,40	90,02	66,78	22,08	22,86	21,30	88,65	89,42	87,88

* Média dos 4 meses; > = média + Desv. Pad; < = média - Desv. Pad.

Tabela 19. TPVA ideais para embalagens adequadas à vida de prateleira de 1 ano.

T °C	U %	Patm kPa	Área* m ²	Massa g	TPVA gH ₂ O/m ² /dia
19,550	58,180	90,410	0,163	900,00	2,207
21,300	66,780	87,880	0,163	900,00	1,217
22,760	68,520	98,520	0,163	900,00	1,046
22,860	90,020	89,420	0,163	900,00	0,855
24,590	67,050	99,930	0,163	900,00	0,987
25,720	67,710	99,520	0,163	900,00	0,901
26,590	87,180	94,710	0,163	900,00	0,660
29,220	89,740	103,820	0,163	900,00	0,584
29,990	91,170	102,450	0,163	900,00	0,574
30,080	85,470	102,300	0,163	900,00	0,533
40,000	90,000	100,000	0,163	900,00	0,322

*Área de superfície da embalagem.

Tabela 20. TPVA ideais para embalagens adequadas à vida de prateleira de 2 anos.

T °C	U %	Patm kPa	Área* m ²	Massa g	TPVA gH ₂ O/m ² /dia
19,550	58,180	90,410	0,163	900,00	1,103
21,300	66,780	87,880	0,163	900,00	0,608
22,760	68,520	98,520	0,163	900,00	0,523
22,860	90,020	89,420	0,163	900,00	0,428
24,590	67,050	99,930	0,163	900,00	0,493
25,720	67,710	99,520	0,163	900,00	0,450
26,590	87,180	94,710	0,163	900,00	0,330
29,220	89,740	103,820	0,163	900,00	0,292
29,990	91,170	102,450	0,163	900,00	0,287
30,080	85,470	102,300	0,163	900,00	0,266
40,000	90,000	100,000	0,163	900,00	0,161

*Área de superfície da embalagem.

Tabela 21. TPVA ideais para embalagens adequadas à vida de prateleira de 3 anos.

T °C	U %	Patm kPa	Área* m ²	Massa g	TPVA gH ₂ O/m ² /dia
19,550	58,180	90,410	0,163	900,00	0,760
21,300	66,780	87,880	0,163	900,00	0,406
22,760	68,520	98,520	0,163	900,00	0,349
22,860	90,020	89,420	0,163	900,00	0,285
24,590	67,050	99,930	0,163	900,00	0,329
25,720	67,710	99,520	0,163	900,00	0,300
26,590	87,180	94,710	0,163	900,00	0,220
29,220	89,740	103,820	0,163	900,00	0,195
29,990	91,170	102,450	0,163	900,00	0,191
30,080	85,470	102,300	0,163	900,00	0,178
40,000	90,000	100,000	0,163	900,00	0,107

*Área de superfície da embalagem.

A tabela 22 apresenta as especificações de alguns filmes, utilizados para embalagem de alimentos, dos quais 2 foram escolhidos para simular o tempo de vida de prateleira para o produto.

Tabela 22. Filmes utilizados para embalagens de alimentos (TPVA (38 °C/U90%).

Filme	Espessura	TPVA (gH ₂ O/m ² /dia)
PEAD* ¹	25,0 µm	4,7
PEBD* ¹	25,0 µm	15,5 - 23,0
PP* ¹	25,0 µm	11,0
PEAD* ¹	100,0 µm	2,5
PET* ¹	25 µm	15,0 – 20,0
PEBD	100,0 µm	4,5
Folha alumínio* ¹	9,0 µm	0,05
PEBD* ²	30µm	11,2
BOPP+BOPPP* ²	20+ 40µm	3,1
PET met+PEBD* ²	12+70µm	2,1
PET+PEBD+alum+PEBD* ³	12+16+12+32 µm	0,01
PETmet AB+PEBDL* ³	12+50 µm	0,80
PETmet+PEBDL* ³	12+50 µm	1,80

*1 (GARCIA et al., 1989),*2 (ALVES; MILANEZ; PADULA, 2000a),*3 (ALVES; MILANEZ; PADULA, 2000b).

De acordo com os resultados encontrados (Tabelas 18, 19 e 20), uma embalagem com TPVA de 0,533 gH₂O/m²/dia, conservaria o produto por 1 ano, em todas as condições das cidades investigadas; uma TPVA de 1,103 gH₂O/m²/dia, conservaria o produto por 1 ano, apenas em condições baixas de T, U e Patm; já uma TPVA de 0,322 gH₂O/m²/dia, conservaria o produto por 1 ano mesmo em alta Temperatura, de 40°C, 90 UR e Patm 100 kPa. Se quiséssemos um prazo de vida de prateleira mais longo, de 2 anos, poderíamos optar por uma embalagem com TPVA de 0,161 gH₂O/m²/dia, ou ainda uma com TPVA de 0,107 gH₂O/m²/dia para 3 anos.

O tempo de vida de prateleira para o produto SWP, foi calculado à pela especificação da embalagem. O material da embalagem foi escolhido de acordo com a TPVA (Tabela 22). Para simular o prazo de vida de prateleira, foram escolhidos 2 laminados multicamadas: 1) PET met (metalização convencional) + PEBDL; com espessuras nominais de 12µm /50µm, (TPVA 1,80 gH₂O/m²/dia); 2) PETmet AB (metalização alta barreira) + PEBDL (polietileno de baixa densidade linear), com espessuras nominais de 12µm /50µm, (TPVA 0,80 gH₂O/m²/dia). O prazo de vida de prateleira do produto SWP, foi simulado em todas as condições antes previstas,

com uma embalagem flexível, multicamadas, “*stand up*”, *pouch*, considerando que não existam falhas de vedação, para 900 g, com medidas internas, 30,5 cm de altura, 9,3 cm de fundo e 23,3 cm de largura, área de superfície total de 0,1631 m². Todos os cálculos foram feitos pelo software Toolkit 1.0.1328 e os resultados estão dispostos nas Tabelas 23, 24.

Tabela 23. Previsão de vida de prateleira para o produto SWP, com embalagem flexível de PETmet+PEBDL TPVA 1,80 gH₂O/m²/dia.

T °C	U %	P atm kPa	Área* m ²	Massa g	Tempo dias	Tempo meses	Tempo anos
19,55	58,18	90,41	0,163	900,00	447,47	14,92	1,24
21,30	66,78	87,88	0,163	900,00	246,77	8,23	0,69
22,76	68,52	98,52	0,163	900,00	212,06	7,07	0,59
22,86	90,02	89,42	0,163	900,00	173,41	5,78	0,48
24,59	67,05	99,93	0,163	900,00	200,12	6,67	0,56
25,72	67,71	99,52	0,163	900,00	182,62	6,09	0,51
26,59	87,18	94,71	0,163	900,00	133,81	4,46	0,37
29,22	89,74	103,82	0,163	900,00	118,47	3,95	0,33
29,99	91,17	102,45	0,163	900,00	116,48	3,88	0,32
30,08	85,47	102,30	0,163	900,00	108,07	3,60	0,30
40,00	90,00	100,00	0,163	900,00	65,37	2,18	0,18

*Área de superfície da embalagem.

Tabela 24. Previsão de vida de prateleira para o produto SWP, com embalagem flexível de PETmet AB+PEBDL, TPVA 0,80 gH₂O/m²/dia.

T °C	U %	P atm kPa	Área m ²	Massa g	Tempo dias	Tempo meses	Tempo anos
19,55	58,18	90,41	0,163	900,00	1.006,80	33,56	2,80
21,30	66,78	87,88	0,163	900,00	555,20	18,51	1,54
22,76	68,52	98,52	0,163	900,00	477,13	15,90	1,33
22,86	90,02	89,42	0,163	900,00	390,18	13,01	1,08
24,59	67,05	99,93	0,163	900,00	450,28	15,01	1,25
25,72	67,71	99,52	0,163	900,00	410,89	13,70	1,14
26,59	87,18	94,71	0,163	900,00	301,08	10,04	0,84
29,22	89,74	103,82	0,163	900,00	266,55	8,89	0,74
29,99	91,17	102,45	0,163	900,00	262,08	8,74	0,73
30,08	85,47	102,30	0,163	900,00	243,17	8,11	0,68
40,00	90,00	100,00	0,163	900,00	147,10	4,90	0,41

*Área de superfície da embalagem.

A estimativa de vida de prateleira para o produto SWP, utilizando um laminado tipo PETmet+PEBDL, TPVA 1,80 gH₂O/m²/dia, foi de 2 meses (T 40 °C e U 90%) a 1 ano e 3 meses (T 19,55 °C e U 58,18 %).

Para o laminado, PETmet AB+PEBDL TPVA, 0,80 gH₂O/m²/dia, o tempo previsto foi de 5 meses (T 40 °C e U 90%) a 2 anos e nove meses (19,55 °C e U 58,18%).

ALVES; MILANEZ; PADULA (2000b), simularam a vida de prateleira de café solúvel tipo capuccino em pó com embalagem de PETmet+PEBDL, TPVA 1,80 gH₂O/m²/dia, a previsão foi de 12 dias a 4 meses; usando embalagem de PETmet AB+PEBDL TPVA, 0,80 gH₂O/m²/dia, seus resultados foram de 2 meses a 1 ano e 6 meses.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As isotermas DDI obtidas pelo equipamento AquaLab® VSA, mostraram-se eficientes para analisar o SWP, suplemento alimentar em pó do tipo *whey protein*, quanto à adsorção de água, conhecendo suas alterações em várias temperaturas, ajuste ao melhor modelo matemático, interação da Atividade de água entre os ingredientes, Atividade de água crítica para a Transição Vítreas.

Ao usar a medida de Atividade de água como parâmetro para se garantir a estabilidade físico-química de um alimento e pó, torna-se obrigatório o conhecimento da adsorção de umidade, com variações de temperatura. Por exemplo, o comportamento das Isotermas de adsorção de umidade do produto SWP, mostraram que a umidade de equilíbrio do produto é maior em temperatura de 25 °C, que em 20 °C, 30 °C ou 40 °C o que indica que se o produto for embalado em temperatura de 25°C, esse produto poderá ser acondicionado na embalagem, já com umidade suficiente para desencadear reações indesejadas de degradação, como Transição Vítreas e reação de *Maillard*, durante o transporte e armazenamento em que hajam mudanças na temperatura. São necessários outros estudos para explicar as mudanças estruturais que ocorrem nas temperaturas avaliadas ocasionando tal comportamento de sorção e suas implicações.

Os modelos matemáticos DLP, GAB e BET, se ajustaram bem aos resultados experimentais do produto, sendo DLP o que apresentou melhor coeficiente de determinação.

Foi possível observar que a A_w crítica do SWP, diminui com o aumento da temperatura, e que das temperaturas avaliadas, a temperatura de 20 °C, seria a melhor para manter as qualidades do suplemento, considerando ganho de umidade, monocamada e Transição Vítreas.

A comparação das isotermas dos ingredientes forneceu evidências de que, o produto final mantém as características de seu ingrediente majoritário, mas não se pode dizer com base nesse estudo, até que proporções e condições essas características se mantêm. Outros estudos são necessários para avaliar essa propriedade.

Foi observado que podem ocorrer interações positivas entre os ingredientes que aumentem a A_w crítica do produto final e o tempo até a Transição Vítreas. As características de adsorção do Aroma Mascador indicam que ele pode ser o responsável por esse aumento.

Com base nas informações obtidas das isotermas de adsorção DDI e A_w crítica, calculou-se através do software Toolkit 1.0.1328, a TPVA ideal para uma embalagem e prazo de vida de prateleira que assegurem a qualidade do produto quanto a adsorção de água.

Como sugestão de trabalhos futuros, para o SWP, avaliar estabilidade do produto SWP ou WPC, embalado nas diferentes temperaturas, avaliadas neste trabalho, após exposição a mudanças de temperatura e UR que simulem o transporte e armazenamento para diferentes regiões geográficas.

Relacionar isotermas de métodos estáticos, com o método DDI, com o objetivo de calcular o tempo, para que suplementos em pó mantenham suas qualidades, após aberta a embalagem, quando estas sugerirem pelo tamanho, um longo período até o consumo total do produto. Levando em consideração que o produto é distribuído para regiões com diferentes condições climáticas, considerar a possibilidade de sua conservação em geladeira.

Avaliar as alterações de A_w crítica, por adição do aroma mascarador em outros alimentos e suplementos alimentares em pó.

Avaliar as alterações da Atividade de água em alimentos por adição da sucralose e sua possível substituição com a finalidade de aumentar a A_w crítica.

REFERÊNCIAS

- ABENUTRI, (Associação Brasileira de Empresas de Produtos Nutricionais). **Brasil Trading Fitness Fair 2018**. Disponível em: <<http://www.abenutri.org/abenutri-na-brasil-trading-fitness-fair-2018/>>. Acesso em: 4 mar. 2021.
- ABIAD, (Associação Brasileira da Indústria de Alimentos para fins especiais e congêneres). **Hábitos saudáveis geram aumento no consumo de produtos naturais**. Disponível em: <<https://abiad.org.br/pb/habitos-saudaveis-geram-aumento-no-consumo-de-produtos-naturais/>>. Acesso em: 7 mar. 2021.
- ABIAD, (Associação Brasileira da Indústria de Alimentos para fins especiais e congêneres). **Pesquisa de Mercado Suplementos Alimentares**. Disponível em: <<https://abiad.org.br/pb/pesquisa-de-mercado-suplementos-alimentares/>>. Acesso em: 5 mar. 2021.
- ABDENOURI, N., IDLIMAM, A., KOUHILA, M. Sorption isotherms and thermodynamic properties of powdered milk. **Chemical Engineering Communications**, v. 197, n. 8, 1109–1125, 2010.
- ABE-MATSUMOTO, L. T.; SAMPAIO, G. R.; BASTOS, D. H. M. Vitamin and mineral supplements: Regulation, consumption, and health implications. **Cadernos de Saude Publica**, v. 31, n. 7, p. 1371–1380, 2015.
- ALIPOUR, A. et al. Development and optimization of whey protein- *Lepidium perfoliatum* gum packaging films: An approach towards antimicrobial and biodegradable films. **Industrial Crops and Products**, v. 196, 2023.
- AL-JASSAR, S. A.; MIKAJIRI, S.; ROOS, Y. H. **Rehydration of whey protein isolate: Effect of temperature, water activity, and storage time** LWT Academic Press, 1 nov. 2020.
- ALLAN, M.; MAUER, L. J. Comparison of methods for determining the deliquescence points of single crystalline ingredients and blends. **Food Chemistry**, v. 195, p. 29–38, 2016.
- ALLAN, M.; TAYLOR, L. S.; MAUER, L. J. Common-ion effects on the deliquescence lowering of crystalline ingredient blends. **Food Chemistry**, v. 195, p. 2–10, 2016.
- ALVES, R. M. V.; MILANEZ, C. R.; PADULA, M. Embalagens alternativas para café solúvel. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 204–211, ago. 2000a.
- ALVES, R. M. V.; MILANEZ, C. R.; PADULA, M. Cappuccino em embalagens flexíveis. **Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**, p. 654–657, 2000b.
- ANDRADE, R. D. P.; ROBERTO, L. M.; PÉREZ, C. E. C. Models of sorption isotherms for food: Uses and limitations. **Vitae**, v. 18, n. 3, p. 325–334, 1 jan. 2011.
- ANEMA, S. G. et al. **Effects of storage temperature on the solubility of milk protein concentrate (MPC85)**. Food Hydrocolloids. **Anais...**2006. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/foodhyd>. Acesso em: 3 fev. 2024
- ANVISA. **Perguntas e respostas sobre suplementos alimentares** Gerência geral de alimentos, 2020. Disponível em: <<https://antigo.anvisa.gov.br/documents/33916/2810640/Suplementos+Alimentares/a6fd2839-6d80-496a-becb-8b2122eff409>>. Acesso em: 5 mai 2021.
- BAUER, J. et al. Modelling desorption isotherm for durable meat products. **LWT**, set. 2022. ISSN 0023-6438.
- BECKER, J. et al. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE EM PÓ. **Vivências**, v. 16, n. 31, p. 75–88, 2020.

BHANDARI, B. Introduction to food powders. In: **Handbook of Food Powders: Processes and Properties**, Woodhead Publishing, p. 1–25, 2013.

BHANDARI, B. R.; HARTEL, R.W. **Encapsulated and Powdered Foods**, Ed. C. Onwulata, New York: Taylor and Francis, p. 261–291, 2005.

BÖGER, B. R. et al. Roasted coffee oil microencapsulation by spray drying and complex coacervation techniques: Characteristics of the particles and sensory effect. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 72, Fev. 2021.

BORIS, N.; EBANDA, B.; ATEBA, A. Modelling Moisture Sorption Isotherms of Rhecktophyllum Camerunense Vegetable Fiber. **European Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 33–39, 2017.

BRASIL. RDC Nº 2, DE 15 DE JANEIRO DE 2007, aprova o Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes”. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA**, 2007. Disponível em:

https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2007/rdc0002_15_01_2007.html. Acesso em fev. 2023.

BRASIL. RDC Nº 239, DE 26 DE JULHO DE 2018, estabelece os aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em suplementos alimentares. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA. DOU nº 144, 27 de Jul. 2018**, 2018a.

BRASIL. RDC Nº 240, DE 26 DE JULHO DE 2018 Estabelece as categorias de alimentos e embalagens dispensadas e com obrigatoriedade de registro sanitário Altera a Resolução - RDC nº 27, de 6 de agosto de 2010. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA. DOU nº 144, 27 de Jul. 2018**, 2018b.

BRASIL. RDC Nº 241, DE 26 DE JULHO DE 2018, Dispõe sobre os requisitos para comprovação da segurança e dos benefícios à saúde dos probióticos para uso em alimentos. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA, DOU nº 144, 27 Jul. 2018**, 2018c.

BRASIL. RDC Nº 242, DE 26 DE JULHO DE 2018 Regulamenta o registro de vitaminas, minerais, aminoácidos e proteínas de uso oral, classificados como medicamentos específicos. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA. DOU nº 144, 27 de Jul. 2018**, 2018d.

BRASIL. RDC Nº 243, DE 26 DE JULHO DE 2018, dispõe sobre os requisitos para composição, qualidade, segurança e rotulagem dos suplementos alimentares e para atualização das listas de nutrientes, substâncias bioativas, enzimas e probióticos, de limites de uso, de a. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA, DOU nº 144, de 27 Jul. 2018**, 2018e.

BRASIL. IN Nº 28, DE 26 DE JULHO DE 2018, estabelece as listas de constituintes, de limites de uso, de alegações e de rotulagem complementar dos suplementos alimentares. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA. DOU nº 144, 27 de Jul. 2018**, 2018f.

BRASIL. RDC Nº 322, DE 29 DE NOVEMBRO DE 2019, autoriza o uso de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia em diversas categorias de alimentos. **Ministério da Saúde-MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA, DOU nº 234, de 4 de dezembro de 2019**.

BRASNUTRI. **Panorama do setor**. Disponível em:

<http://www.brasnutri.org.br/arquivos/numeros_setor/2017_atualizado.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2021.

BRITO, T. B. et al. Fruit and vegetable residues flours with different granulometry range as raw material for pectin-enriched biodegradable film preparation. **Food Research International**, v. 121, n.

August 2018, p. 412–421, 2019.

BURGAIN, J. et al. Local modifications of whey protein isolate powder surface during high temperature storage. 2016.

BURGAIN, J. et al. Impact of relative humidity and temperature oscillations mimicking authentic storage during shipping on whey proteins powders properties. **Food Structure**, v. 37, mai. 2023.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E. and Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BURNETT, D. J. et al. Investigating the moisture-induced crystallization kinetics of spray-dried lactose. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 313, n. 1–2, p. 23–28, 26 abr. 2006.

BURNETT, D. J.; THIELMANN, F.; BOOTH, J. Determining the critical relative humidity for moisture-induced phase transitions. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 287, n. 12, p. 123–133, 9 dez. 2004.

CABALLERO-CERÓN, C. et al. Moisture sorption isotherms of foods: experimental methodology, mathematical analysis, and practical applications. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (Eds.). . **Water Stress in Biological, Chemical, Pharmaceutical and Food Systems**. Food Engin ed. New York: Springer, p. 187–214, 2015.

CARRILHO, L. Benefícios da utilização da proteína do soro de leite *Whey Protein*. **Revista Brasileira de Nutrição Esportiva**, v. 7, n. 40, p. 195-203, 2013.

CARTER, B. P.; SCHMIDT, S. J. **Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms**. Food Chemistry.Elsevier, 15 jun. 2012.

CARTER, B. P. et al. The critical water activity from dynamic dewpoint isotherms as an indicator of pre-mix powder stability. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 9, n. 4, p. 479–486, 2015.

CAURIE, M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 301–307, 1970.

CELESTINO, S. M. C. Princípios de secagem de alimentos, Documentos, **Embrapa Cerrado**, Planaltina DF, n 276, p. 51, 2010.

CHANDRAPALA, J.; VASILJEVIC, T. Properties of spray dried lactose powders influenced by presence of lactic acid and calcium. **Journal of Food Engineering**, v. 198, p. 63–71, 2017.

CHEN, Z. et al. Sorption equilibrium moisture and isosteric heat of cold plasma treated milled rice. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 55, p. 35–47, 1 jul. 2019.

COLLAZOS-ESCOBAR, G. A. et al. Thermodynamic analysis and modeling of water vapor adsorption isotherms of roasted specialty coffee (Coffee arabica L. cv. Colombia). **Lwt**, v. 160, mar. 2022.

COLLAZOS-ESCOBAR, G. A. et al. Model-based investigation of water adsorption in Achira (*Canna edulis* K.) biscuits. **LWT**, v. 189, 2023.

CONDON, J. B. Comparison of the Chi Equation to Measurements. In **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption**, Elsevier Science, p. 127–169, 1 jan. 2006.

COSTA, L. M. et al. Isotermas e calor isostérico de sementes de *Buchenavia capitata* (Vahl) Eichler1. **Revista Ciência Agronômica**, v. 46, n. 3, p. 516–523, 2015.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. Ed.4 ed. Porto Alegre: Artmed, p. 900, 2010.

- DATTATREYA, A.; ETZEL, M. R.; RANKIN, S. A. Kinetics of browning during accelerated storage of sweet whey powder and prediction of its shelf life. **International Dairy Journal**, v. 17, n. 2, p. 177–182, 2007.
- DEMIRCI, S. et al. **Influence of process conditions of alkalization on quality of cocoa powder** **Food Research International**, Food Research International, V. 182, 2024. ISSN 0963-9969.
- DE OLIVEIRA, G. H. H. et al. Adsorção de água em sementes de chia: modelagem e propriedades termodinâmicas / Water adsorption of chia seeds: modeling and thermodynamic properties. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 5, n. 3, p. 2892–2909, 2022.
- DE SÁ MENDES, N. et al. Characterization of pepper (*Capsicum baccatum*) - A potential functional ingredient. **Lwt**, v. 112, Mai. 2019.
- DECAGON DEVICES. **Vapor Sorption Analyzer User's - Manual** Decagon Devices, 2018. Disponível em: <<http://www.qia.cz/shop/pdf/vsa-manual.pdf>>. Acesso em 20 mar. 2020.
- DITCHFIELD, C. **Estudo Dos métodos para a medida da Atividade de Água**. (Dissertação mestrado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p. 195, 2000.
- DOMÍNGUEZ-CHÁVEZ, A. N. et al. Water adsorption isotherms and phase transitions of spray-dried chickpea beverage. **LWT**, v. 187, p. 115323, 2023. ISSN 0023-6438.
- ETZEL, M. R. Manufacture and use of dairy protein fractions. **J Nutr.**, v. 134 n 4, p. 996-1002, 2004.
- FALOURD, X. et al. Assessing the complementarity of time domain NMR, solid-state NMR and dynamic vapor sorption in the characterization of polysaccharide-water interactions. **Carbohydrate Polymers**, v. 326, 2024.
- FAN, F. et al. Water sorption-induced crystallization, structural relaxations and strength analysis of relaxation times in amorphous lactose/whey protein systems. **Journal of Food Engineering**, v. 196, p. 150–158, 2017.
- FOODINGREDIENTS. **Aromas naturais - Mais do que apenas uma questão de sabor!** - Dohler, Food Ingredients Brasil (site). Disponível em: <https://revista-fi.com/artigos/aromas/aromas-naturais-mais-do-que-apenas-uma-questao-de-sabor-dohler>. Acesso em fev. 2024a.
- FOODINGREDIENTS. **Maltodextrinas - Onde e por que usar?** Food Ingredients Brasil (site). Disponível em: <https://revista-fi.com/artigos/todos/maltodextrinas-onde-e-por-que-usar>. Acesso em fev. 2024b.
- GARCIA, E. E. C.; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. Embalagens plásticas – propriedades de barreira. Campinas: CETEA/ITAL, p. 44, 1989.
- GIMÉNEZ, A.; ARES, F.; ARES, G. Sensory shelf-life estimation: A review of current methodological approaches. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 311–325, 2012.
- GREENSPAN, L. Humidity Fixed Points Of Binary Saturated Aqueous Solutions. **J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem**, v. 81 A, n. 1, p. 89–96, 1977.
- HARAGUCHI, F. K.; DE ABREU, W. C.; DE PAULA, H. Proteínas do soro do leite: composição, propriedades nutricionais, aplicações no esporte e benefícios para a saúde humana, **Revista de Nutricao**, Campinas, V. 19, n. 4, jul. - ago. 2006. Disponível em: <https://acesse.dev/dWhPV>. Acesso em: 28 mar. 2021
- HEDEGAARD, R. V; SKIBSTED, L. H. Shelf-life of food powders. In: BHANDARI, B. et al. **Handbook of Food Powders: Processes and Properties**. Woodhead Publishing, 2013. p. 409–434.
- HEDEGAARD, R. V; SKIBSTED, L. H. Shelf-life of food powders. In: In: BHANDARI, B. et al. **Handbook of Food Powders: Processes and Properties**. Second Edi ed., Woodhead Publishing, 2023. p. 335–354.

- IAL. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, p. 1020, 2008. Disponível em:
http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf.
 Acesso em 25 mar 2021.
- IACCHERI, E. et al. Different analytical approaches for the study of water features in green and roasted coffee beans. **Journal of Food Engineering**, v. 146, p. 28–35, 2015.
- INMET. Instituto Nacional de Meteorologia, Banco de Dados Meteorológicos do INMET. Disponível em: <https://bdmep.inmet.gov.br/>. Acesso em 21 jun 2021.
- KAPSALIS, J. G. **Moisture Sorption Hysteresis**. ACADEMIC PRESS, INC., 1981.
- KAUR, G.; SIDHU, G. K.; KAUR, P. Moisture sorption isotherms characteristics for shelf-life prediction of peanuts (*Arachis Hypogaea* L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 103, n. 6, p. 3077–3092, 2023.
- KOÇ, B. et al. Moisture sorption isotherms and storage stability of spray-dried yogurt powder. **Drying Technology**, v. 28, n. 6, p. 816–822, 2010.
- KOUHILA, M. et al. Experimental determination of the sorption isotherms of mint (*Mentha viridis*), sage (*Salvia officinalis*) and verbena (*Lippia citriodora*). **Journal of Food Engineering**, v. 47, n. 4, p. 281–287, 1 mar. 2001.
- KELLY, G. M. et al. Water sorption and diffusion properties of spray-dried dairy powders containing intact and hydrolysed whey protein. **Lwt**, v. 68, p. 119–126, 2016.
- LANG, E. et al. Desiccation strategies of *Cronobacter sakazakii* to survive in low moisture foods and environment. **Trends in Food Science and Technology**, v. 143, p. 1–17, 2024.
- LABUZA, T. P. Properties of water as related to the keeping quality of foods. **International Congress of Food Science and Technology**. Proceedings, 1971.
- LABUZA, T. P. Sorption Phenomena in Foods: Theoretical and Practical Aspects V.1. In: RHA, C. (Ed.). **Theory, Determination and Control of Physical Properties of Food Materials**. 1 ed. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, p. 197–219, 1975.
- LABUZA, T. P.; SALTMARCH, M. the Nonenzymatic Browning Reaction As Affected By Water in Foods. In: LOUIS B. ROCKLAND, G. F. S. **Water Activity: Influences on Food Quality**. ACADEMIC PRESS, INC., p. 605–650, 1981.
- LABUZA, T. P.; TANNENBAUM, S.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture & intermediate-moisture foods. **Food Technology**, p. 543–550, 1970.
- LABUZA, T.; RAHMAN, M. S. Water Activity and Food Preservation. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; AL., E. **Handbook of food preservation**. Boca Rato, London, New York: CRC press, Taylor & Francis group, p. 447–476, 2007.
- LANG, K. W.; MCCUNE, T. D.; STEINBERG, M. P. A Proximity Equilibration Cell for Rapid Determination of Sorption Isotherms. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 3, p. 936–938, 1 maio 1981.
- LIPASEK, R. A. et al. Effects of anticaking agents and storage conditions on the moisture sorption, caking, and flowability of deliquescent ingredients. **Food Research International**, v. 45, n. 1, p. 369–380, 2012.
- LUCK, W. A. P. **Structures of Water in Aqueous Systems**. ACADEMIC PRESS, INC., 1981.
- LUTHRA, KAUSHIK; ATUNGULU, GRIFFITHS; SADAKA, SAMMY. A novel method to determine shelf-life of pet food using vapor sorption analyzer. Conferência: Reunião do 10º

aniversário da Associação de Arkansas para Proteção de Alimentos, 2018.

DOI:10.13140/RG.2.2.27949.95209. Acesso em: 10 mar. 2024.

MARQUES, C. D. R. et al. Modeling sorption properties of maize by-products obtained using the Dynamic Dewpoint Isotherm (DDI) method. **Food Bioscience**, v. 38, 1 dez. 2020.

MARTINS, R. M. et al. Microstructured ternary solid dispersions to improve carbamazepine solubility. **Powder Technology**, v. 215–216, p. 156–165, 2012.

MARTINS, T. DA S. et al. CONSUMO DE SUPLEMENTOS ALIMENTARES POR FREQUENTADORES DE UMA ACADEMIA DE VOLTA REDONDA, BRASIL. **Acta Portuguesa de Nutrição**, v. 30, n. 30, p. 36–39, 30 set. 2022.

MAZZA, K. E. L. et al. Microencapsulation of marjoram essential oil as a food additive using sodium alginate and whey protein isolate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 233, p. 123478, 1 abr. 2023.

MAZZA, S. E. I.; DUMITH, S. DE C.; KNUTH, A. G. Uso de suplementos alimentares combinado com a prática de atividade física entre universitários do extremo sul do Brasil. **Cadernos Saúde Coletiva**, v. 30, n. 1, p. 33–43, 2022.

MEDEIROS, M. L. et al. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 4, p. 402–406, 2006.

MEDEIROS, M. L.; LANNES, S. C. DA S. Propriedades físicas de substitutos do cacau. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. November, p. 243–253, 2010.

METERGROUP. **METER - Isotherma de Sorção**. Disponível em: <<https://metergroup.com.br/aqualab/produtos/isoterma-de-sorcao/>>. Acesso em: 13 nov. 2020.

METERGROUP LATAM. VSA Moisture Analysis Toolkit, You Tube, 30 nov. 2018. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=CNteIXMysaA>. Acesso em 28 mai. 2024.

MURAILLE, L. et al. Impact of lignin on water sorption properties of bioinspired self-assemblies of lignocellulosic polymers. 2014.

NEAGU, C.; TOFAN, C.; BORDA, D. Mathematical models for moisture sorption isotherms of barley and wheat. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, v. 15, n. 3, p. 426–230, 2009.

NEVES, M. I. L. et al. Xylooligosaccharides as an innovative carrier matrix of spray-dried natural blue colorant. **Food Hydrocolloids**, v. 121, Fev. 2021.

NICOLUCI, Í. G.; TAKEHARA, C. T.; BRAGOTTO, A. P. A. High-Intensity Sweeteners: Trends of Use in Foods and Advances in Analytical Techniques. **Química Nova**, v. 45, n. 2, p. 207–217, 2022.

NUNES, L. et al. Aging of infant formulas containing proteins from different sources. **Lwt**, v. 152, Mai. 2021.

NURHADI, B.; ROOS, Y. H. Dynamic water sorption for the study of amorphous content of vacuum-dried honey powder. **Powder Technology**, v. 301, p. 981–988, 2016.

ODUOLA, A. A.; LUTHRA, K.; ATUNGULU, G. G. Determination of moisture sorption isotherms of industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) flower and leaf composite powders. **Industrial Crops and Products**, v. 186, jun. 2022.

OLIVEIRA, G. DA S. DE et al. **MDLGV – Indústria Ltda: processo produtivo de whey protein**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química)Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, p. 205, 2018.

- ORDÓÑEZ, J. A. et al. **Tecnología de alimentos Vol.1 - Componentes dos alimentos e processos**. primeira ed. Porto Alegre: Artmed, 2005.
- OSORIO-ARIAS, J. et al. New powder material obtained from spent coffee ground and whey protein; Thermal and morphological analysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, n. 52, 2020.
- OZEL, B. et al. **Challenges in dried whey powder production: Quality problems** **Food Research International**, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111682>>. Acesso em: 1 fev. 2024.
- ÖZKAN, N.; WALISINGHE, N.; CHEN, X. D. Characterization of stickiness and cake formation in whole and skim milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 4, p. 293–303, 1 dez. 2002.
- PAES, M. S.; PESSOA FILHO, P. DE A.; TADINI, C. C. Sorption properties of cambuci (Campomanesia phaea O. Berg) untreated and pre-treated with sorbitol as osmotic solute. **LWT**, v. 139, p. 110569, 2021.
- PADILHA, A. L. D. **Isotermas de adsorção de umidade de suplemento alimentício rico em ferro hemafínico (sangue bovino em pó). aceitabilidade de alguns produtos enriquecidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, p. 85, 2006.
- PADULA, M. **Influência da Embalagem na vida de prateleira de Alimentos**. Manual Técnico. ITAL 2 ed, n 6, 1996.
- PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (Pyrus sp.) Com e sem desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 73–77, 2001.
- PAUL, A. et al. Deciphering the impact of whey protein powder storage on protein state and powder stability. **Journal of Food Engineering**, v. 326, 1 ago. 2022.
- PELEG, M. **Models of Sigmoid Equilibrium Moisture Sorption Isotherms With and Without the Monolayer Hypothesis** **Food Engineering Reviews** Springer, 1 mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12393-019-09207-x>. Acesso em: 9 out. 2020.
- PINA-PÉREZ, M. C.; MARTÍNEZ-LÓPEZ, A.; RODRIGO, D. Cocoa powder as a natural ingredient revealing an enhancing effect to inactivate Cronobacter sakazakii cells treated by Pulsed Electric Fields in infant milk formula. **Food Control**, v. 32, n. 1, p. 87–92, 1 jul. 2013.
- PRICE, J. History of the development and application of whey protein products. In: DEETH, H. C.; BANSAL, N. (Eds.). **Whey Proteins: From Milk to Medicine**. [s.l.] Academic Press, 2019. p. 51–95.
- PROBST, K. V. et al. The effect of condensed distillers solubles on the physical and chemical properties of maize distillers dried grains with solubles (DDGS) using bench scale experiments. **Biosystems Engineering**, v. 115, n. 3, p. 221–229, 2013.
- RAHMAN, M. S. **Handbook of food preservation**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, p. 1088, 2007.
- RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. & DATTA, A. K. **Engineering properties of foods**. 3rd.ed. Boca Raton: Taylor & Francis, p. 738. 2005.
- RANGARAO, G. C. P.; CHETANA, U. V.; VEERRAJU, P. Mathematical model for computer simulation of moisture transfer in multiple package systems. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 38–42, 1995.
- REYES-ÁLVAREZ, C. A.; LANARI, M. C. Storage stability of freeze-dried arazá (Eugenia stipitata Mc Vaugh) powders. Implications of carrier type and glass transition. **LWT**, v. 118, jan. 2020.

- RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004. 184 p.
- ROBERTSON, G. L.; GROUP, F. **Food Packaging: Principles and Practice**. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- ROBERTSON, G. L.; LEE, D. S. Comparison of linear and GAB isotherms for estimating the shelf life of low moisture foods packaged in plastic films. **Journal of Food Engineering**, v. 291, p. 110317, 1 fev. 2021.
- ROCKLAND, L. B. Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity between 5° and 40° C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375–1376, 1960.
- ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. **Water Activity: Theory and Applications to Food**. Illinois: Institute of food technologists, 1986.
- ROMANI, S. et al. Moisture adsorption behaviour of biscuit during storage investigated by using a new Dynamic Dewpoint method. **Food Chemistry**, v. 195, p. 97–103, 2016.
- ROOS, Y. H.; POTES, N. Quantification of Protein Hydration, Glass Transitions, and Structural Relaxations of Aqueous Protein and Carbohydrate-Protein Systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 23, p. 7077–7086, 2015.
- ROWLAND S.P. Water in Polymers, ACS Symposium Series, n. 127, **American Chemical Society**, Washington, D.C, 1980.
- SABERI RISEH, R. et al. **Use of whey protein as a natural polymer for the encapsulation of plant biocontrol bacteria: A review** *International Journal of Biological Macromolecules* Elsevier, , 15 abr. 2023.
- SALEM, A. CAROLINA A. et al. Rotulagem de suplementos alimentares do tipo *whey protein*: análise de conformidade de acordo com as legislações brasileiras. **Enciclopédia Biosfera**, v. 18, n. 38, p. 1–13, 2021.
- SANTOS, R. F.; CISLAGHI, F. P. DE C.; TONIAL, I. B. Propriedade proteica e calórica de suplementos alimentares a base de *Whey Protein*. **RBNE - Revista Brasileira de Nutrição Esportiva**, v. 12, n. 71, p. 317–326, 3 jul. 2018.
- SAKZENIAN, V. M. et al. Suplementação de proteína do soro do leite na composição corporal de jovens praticantes de treinamento para hipertrofia muscular Effect of supplementation with whey protein on body composition of young bodybuilders training for muscle hypertrophy. **J. Brazilian Soc. Food Nutr.**, v. 34, n. 3, p. 57–70, 2009.
- SALZANO, J.R. **Nutritional supplements: practical applications in sports, human performance and life extension**, Symposium series 007, p. 75-202. 2003.
- SANDOVAL, A. J.; BARREIRO, J. A. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*). **Journal of Food Engineering**, v. 51, n. 2, p. 119–123, 2002.
- SANDULACHI, E. Water activity concept and its role in food preservation, **Agricultural and Food Sciences**, P. 40-48, Dez. 2012.
- SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**, ed. 2, Campinas: ITAL/CETEA, P. 423, 2017.
- SCHMIDT, S. J.; LEE, J. W. Comparison Between Water Vapor Sorption Isotherms Obtained Using the New Dynamic Dewpoint Isotherm Method and those Obtained Using the Standard Saturated Salt Slurry Method. **International Journal of Food Properties**, v. 15, n. 2, p. 236–248, 1 mar. 2012.
- SCOTT, W. J. Water relations of *staphylococcus aureus* at 30°C. **Australian Journal of Biological**

Sciences, v. 6, n. 4, p. 549–564, 1953.

SCOTT, W. J. Water Relations of Food Spoilage Microorganisms. **Advances in Food Research**, v. 7, n. C, p. 83–127, 1957.

SILVA, R. V. DA et al. **Avaliação dos parâmetros de qualidade de cacau em pó e chocolates comerciais**. 6º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica - CIIC 2012 13 a 15 ago. de 2012–Jaguariúna, p. 1–23, 2016.

SIRIPATRAWAN, U.; JANTAWAT, P. A novel method for shelf life prediction of a packaged moisture sensitive snack using multilayer perceptron neural network. **Expert Systems with Applications**, v. 34, n. 2, p. 1562–1567, 2008.

SONG, X. et al. Effect of high-temperature treatment on water vapour sorption of montmorillonite. **Geoderma**, v. 436, p. 116563, 2023.

SORMOLI, M. E.; LANGRISH, T. A. G. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, Part 2, p. 875-882, 2015. ISSN 0023-6438.

SPACKMAN, C. C. W.; SCHMIDT, S. J. Characterising the physical state and textural stability of sugar gum pastes. **Food Chemistry**, v. 119, n. 2, p. 490–499, 2010.

STEPHANI, R. et al. Raman spectroscopy as a tool to identify modification of whey protein concentrate (WPC) during shelf life. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 11 p. 1-9, 2017. ISSN 2214-2894.

STĘPIEŃ, A.; WITCZAK, M.; WITCZAK, T. Moisture sorption characteristics of food powders containing freeze dried avocado, maltodextrin and inulin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 256–261, 15 abr. 2020.

TEIXEIRA NETO, R. O. et al. **Reação, transformação e vida de prateleira de alimentos processados. Manual Técnico nº6**. 2.ed. ed. Campinas: Ital, 1996.

TIEFENBACHER, K. F. **Technology of Main Ingredients—Sweeteners and Lipids** In: Wafer and Waffles I, ed. 1, Academic Press: Cambridge, p. 123 - 225, 2017.

TROLLER, J. A.; CHRISTIAN, J. H. B. Water Activity—Basic Concepts. **Water Activity and Food**, p. 1–12, 1978.

TSOTSAS, E.; MUJUMDAR, A. S. **Modern Drying Technology: Product Quality and Formulation**, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v.3, 2014.
<https://doi.org/10.1002/9783527631728>. Acesso em Fev. 2024.

VITALI, A. A.; QUAST, D. G. **Vida-de-prateleira de alimentos**. In: MOURA, S. C. S. R, GERMER, S. P. M. **Reações de Transformação e Vida-de-Prateleira de Alimentos Processados**, ed 3, Campinas: ITAL, Cap. 3, p. 49-57, 2004.

YAO, K. et al. Using dynamic dewpoint isotherms to determine the optimal storage conditions of inert dust-treated hard red winter wheat. **Grain & Oil Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 127–137, 2020.

YOGENDRARAJAH, P. et al. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). **LWT**, v. 64, n. 1, p. 177–188, 2015.

YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions—a review. **Journal of Applied Chemistry**, v. 17, n. 9, p. 241–245, set. 1967.

YU, H.; LI, Y. Sorption isotherms and thermodynamic properties of freeze-dried colostrum whey powders with different additives. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 613–619, 2012.

ZAULI, P. T. C.; SOUZA, F. H. D.; SARTORI, D. J. M. **Avaliação de modelos matemáticos para ajustes de Isotermas de sorção de umidade em sementes de Arachis pintoi k. & g.** CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18, São Carlos. Anais de Eventos da UFSCar, v. 6, 2010.

ZEECE, M. **Chemical properties of water and pH.** In: Introduction to the Chemistry of Food. Elsevier, Academic Press, p. 1–36, 2020.

ZHANG, L.; SUN, D. W.; ZHANG, Z. Methods for measuring water activity (aw) of foods and its applications to moisture sorption isotherm studies. Critical Reviews. **Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 5, p. 1052–1058, 2017.

ZOLDAN, J. et al. Evaluation of viability to simulated gastrointestinal tract passage of probiotic strains and pioneer bioaccessibility analyses of antioxidants in chocolate. **Food Bioscience**, v. 52, n. August 2022, p. 102494, 2023.

APÊNDICE A

Medidas de Aw e U obtidas de ISUs DDI de SWP em 20 °C, 25 °C, 30 °C e 40 °C..

20°C		25°C		30°C		40°C	
Aw	U	Aw	U	Aw	U	Aw	U
0,093	2,630	0,098	3,270	0,095	2,410	0,088	1,950
0,106	2,640	0,104	3,220	0,095	2,390	0,085	2,020
0,108	2,640	0,105	3,360	0,099	2,410	0,090	2,030
0,111	2,650	0,109	3,280	0,103	2,470	0,094	2,080
0,113	2,690	0,110	3,330	0,105	2,470	0,098	2,120
0,116	2,690	0,114	3,350	0,110	2,480	0,103	2,160
0,121	2,850	0,118	3,460	0,116	2,610	0,110	2,280
0,129	2,920	0,129	3,510	0,126	2,700	0,121	2,430
0,138	3,010	0,137	3,450	0,135	2,830	0,131	2,740
0,148	3,120	0,150	3,580	0,146	2,970	0,143	2,890
0,160	3,280	0,160	3,700	0,158	3,050	0,152	2,930
0,169	3,380	0,172	4,040	0,168	3,210	0,163	3,050
0,181	3,520	0,184	4,140	0,177	3,330	0,172	3,180
0,190	3,610	0,193	4,270	0,189	3,440	0,182	3,220
0,202	3,740	0,205	4,390	0,198	3,570	0,191	3,350
0,211	3,860	0,214	4,500	0,208	3,650	0,203	3,430
0,223	3,960	0,227	4,600	0,220	3,740	0,212	3,540
0,233	4,060	0,236	4,670	0,229	3,830	0,223	3,630
0,245	4,170	0,247	4,760	0,240	3,940	0,232	3,890
0,254	4,270	0,256	4,860	0,252	4,030	0,244	3,850
0,266	4,310	0,268	4,900	0,260	4,120	0,253	3,850
0,276	4,390	0,276	4,960	0,274	4,190	0,263	3,930
0,289	4,480	0,289	4,990	0,281	4,270	0,273	4,030
0,298	4,520	0,296	5,070	0,291	4,340	0,283	4,060
0,308	4,580	0,307	5,130	0,302	4,400	0,292	4,110
0,318	4,640	0,314	5,200	0,311	4,480	0,303	4,350
0,326	4,720	0,327	5,260	0,322	4,490	0,311	4,410
0,339	4,760	0,334	5,350	0,331	4,590	0,321	4,510
0,347	4,840	0,345	5,360	0,340	4,630	0,331	4,560
0,356	4,890	0,353	5,450	0,351	4,670	0,341	4,660
0,365	4,940	0,364	5,510	0,359	4,750	0,351	4,710
0,376	5,000	0,372	5,620	0,371	4,780	0,359	4,810
0,387	5,040	0,383	5,660	0,377	4,840	0,368	4,910
0,394	5,120	0,393	5,720	0,391	4,910	0,377	4,980
0,406	5,170	0,401	5,790	0,397	5,010	0,388	5,030
0,412	5,200	0,412	5,830	0,407	5,050	0,397	5,110
0,424	5,300	0,419	5,940	0,417	5,100	0,407	5,220
0,433	5,350	0,430	6,000	0,426	5,180	0,415	5,270
0,440	5,450	0,440	6,080	0,434	5,210	0,422	5,340
0,452	5,480	0,446	6,140	0,443	5,280	0,433	5,410
0,459	5,550	0,458	6,180	0,456	5,340	0,442	5,540
0,470	5,580	0,465	6,300	0,461	5,400	0,451	5,630
0,479	5,580	0,476	6,380	0,472	5,460	0,459	5,710
0,487	5,700	0,483	6,470	0,480	5,540	0,467	5,760
0,498	5,750	0,494	6,550	0,491	5,590	0,475	5,870
0,505	5,830	0,502	6,650	0,495	5,660	0,483	5,990

20°C		25°C		30°C		40°C	
Aw	U	Aw	U	Aw	U	Aw	U
0,513	5,910	0,509	6,720	0,507	5,700	0,492	6,170
0,524	5,960	0,519	6,820	0,513	5,830	0,500	6,330
0,530	6,050	0,524	7,010	0,523	5,940	0,509	6,500
0,541	6,160	0,535	7,080	0,529	6,060	0,518	6,690
0,547	6,290	0,539	7,290	0,535	6,190	0,527	6,940
0,556	6,390	0,550	7,440	0,542	6,370	0,536	7,160
0,562	6,520	0,554	7,680	0,546	6,600	0,546	7,400
0,571	6,680	0,564	7,900	0,555	6,980	0,556	7,640
0,576	6,870	0,572	8,260	0,567	7,390	0,565	7,900
0,585	7,040	0,578	8,660	0,580	7,800	0,576	8,100
0,593	7,290	0,589	9,090	0,593	8,220	0,586	8,380
0,600	7,570	0,600	9,540	0,603	8,550	0,595	8,600
0,609	7,890	0,617	10,090	0,613	8,850	0,602	8,830
0,620	8,260	0,629	10,470	0,623	9,150	0,614	9,080
0,629	8,680	0,635	10,780	0,633	9,430	0,623	9,300
0,638	9,100	0,647	11,100	0,639	9,700	0,633	9,540
0,648	9,570	0,656	11,350	0,651	9,980	0,641	9,780
0,659	9,970	0,663	11,700	0,663	10,260	0,649	10,030
0,669	10,410	0,675	11,980	0,668	10,530	0,660	10,310
0,680	10,820	0,683	12,290	0,680	10,810	0,669	10,550
0,690	11,120	0,692	12,640	0,689	11,110	0,678	10,810
0,701	11,440	0,701	12,940	0,695	11,420	0,687	11,100
0,708	11,820	0,708	13,270	0,708	11,750	0,696	11,390
0,718	12,180	0,720	13,610	0,717	12,020	0,704	11,700
0,725	12,500	0,726	14,010	0,723	12,340	0,715	12,010
0,734	12,950	0,738	14,380	0,732	12,730	0,724	12,300
0,745	13,340	0,747	14,810	0,746	13,100	0,732	12,600
0,754	13,700	0,754	15,260	0,751	13,440	0,740	12,970
0,763	14,140	0,764	15,630	0,757	13,840	0,747	13,350
0,770	14,570	0,770	16,150	0,767	14,310	0,758	13,750
0,778	15,000	0,781	16,620	0,775	14,800	0,767	14,180
0,787	15,520	0,789	17,080	0,785	15,290	0,775	14,630
0,796	16,050	0,798	17,680	0,795	15,820	0,785	15,070
0,806	16,650	0,806	18,200	0,802	16,370	0,791	15,570
0,816	17,190	0,815	18,870	0,812	16,930	0,801	16,090
0,825	17,780	0,823	19,520	0,821	17,480	0,810	16,600
0,832	18,310	0,833	20,190	0,832	18,070	0,820	17,130
0,838	18,840	0,840	20,840	0,838	18,630	0,828	17,690
0,850	19,650	0,849	21,570	0,847	19,250	0,838	18,330
0,859	20,410	0,859	22,360	0,853	19,890	0,846	18,900
0,867	21,110	0,867	23,120	0,862	20,650	0,855	19,520
0,877	21,840	0,875	23,860	0,871	21,400	0,862	20,110
0,886	22,500	0,884	24,670	0,878	22,210	0,871	20,790
0,894	23,210	0,890	25,510	0,888	23,140	0,878	21,450
0,900	23,980	0,896	26,380	0,895	24,050	0,887	22,170
-	-	-	-	0,902	25,010	0,892	23,020
-	-	-	-	-	-	0,901	23,990