



SIAN

Simpósio de Alimentos e Nutrição

***ATIVIDADE DE ÁGUA E ISOTERMAS
DE SORÇÃO DE UMIDADE
TEORIA E PRÁTICA APLICADA
PARA ALIMENTOS***



SIAN

Simpósio de Alimentos e Nutrição

ATIVIDADE DE ÁGUA

DEFINIÇÃO

- ✓ Atividade de água (a_w ; 0 - 1)
- ✓ Medida do grau de disponibilidade da água no alimento (Prior 1979) → \neq umidade
- ✓ Iteração H_2O + componentes dos alimentos
→ umidade + estado termodinâmico da H_2O
→ equilíbrio: potencial químico da água no alimento e do vapor são iguais (Labuza, 1975)

Energia livre de Gibbs:
Potencial químico de uma
grandeza que mede a
substância química pura
energia total atrelada a um
= energia livre parcial
sistema termodinâmico
molar de Gibbs da
disponível para execução
substância em solução
de trabalho "util"

Prior, B. A. J. Measurement of water activity in food: A Review. *Journal of Food Protection*, v. 42, n. 8, p. 668-674, 1969.

Labuza, T. P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. In: Duckworth, R. B. *Water Relations of Foods*. London, Academic Press, 1975. p.155-172.

DEFINIÇÃO

✓ Equilíbrio termodinâmico:

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln a_1$$

μ_1 = potencial químico do vapor de água

μ_0 = potencial químico do vapor em um estado padrão

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta (K)

a_1 = atividade termodinâmica da água

DEFINIÇÃO

- ✓ Com base nas leis da termodinâmica →
“atividade” de uma substância, em dada T
(Lewis e Randall, 1961):

$$a = \frac{f}{f_0}$$

Para um gás ideal:

Fugacidade = pressão

Para um líquido ou sólido:

Fugacidade = pressão com
a qual está em equilíbrio

f = fugacidade do solvente

f_0 = fugacidade do solvente puro, no estado
definido como padrão

Lewis, G. N.; Randall, M. Thermodynamics; 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company: New York, 1961.

DEFINIÇÃO

- ✓ A umidade não conduz a percepções relacionadas com as energias e os estados de equilíbrio do sistema
- ✓ Termodinamicamente:

$$a_w = \frac{f_w}{f_w^o}$$

f_w = fugacidade da água em um sistema

f_w^o = fugacidade da H₂O pura na mesma T

DEFINIÇÃO

✓ Fugacidade:

- Mede a tendência de escape de uma substância → representa uma pressão que considera todas as não-idealidades na fase gasosa
- Quando o vapor se comporta como um gás ideal → fugacidade = pressão de vapor no equilíbrio → erro < 0,1%

SIMPÓSIO DE ALIMENTOS E NUTRIÇÃO

DEFINIÇÃO

- ✓ Com base na aproximação:

$$a_w = \frac{p}{p_o}$$

p = pressão de vapor da H_2O no alimento

p_o = pressão de vapor da H_2O pura, na mesma T

- ✓ Correlação entre a a_w de um alimento é a umidade do ar em equilíbrio (URE)

$$a_w = \frac{\text{URE}(\%)}{100}$$

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

- ✓ **Classificação dos métodos:**
 - **Manométricos**
 - **Psicrométricos**
 - **Gravimétrico**
 - **Higrométricos**
 - **Termométricos**
- ✓ **Base: equilíbrio termodinâmico da amostra com um ambiente**

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

- ✓ *Método gravimétrico*
 - Método de Interpolação Gráfica (Landrock e Proctor, 1951)
 - Ambientes com diferentes UR
 - Balança de precisão
 - Estufa com um bom controle de T



Landrock, A. H.; Proctor, B. E. A new graphical interpolation method for obtaining humidity equation data, with special reference to its role in food packaging studies. *Food Technology*, v. 5, n. 8, p. 332-337, 1951.

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

✓ Método gravimétrico

- Soluções saturadas de sais (Rockland, 1960):

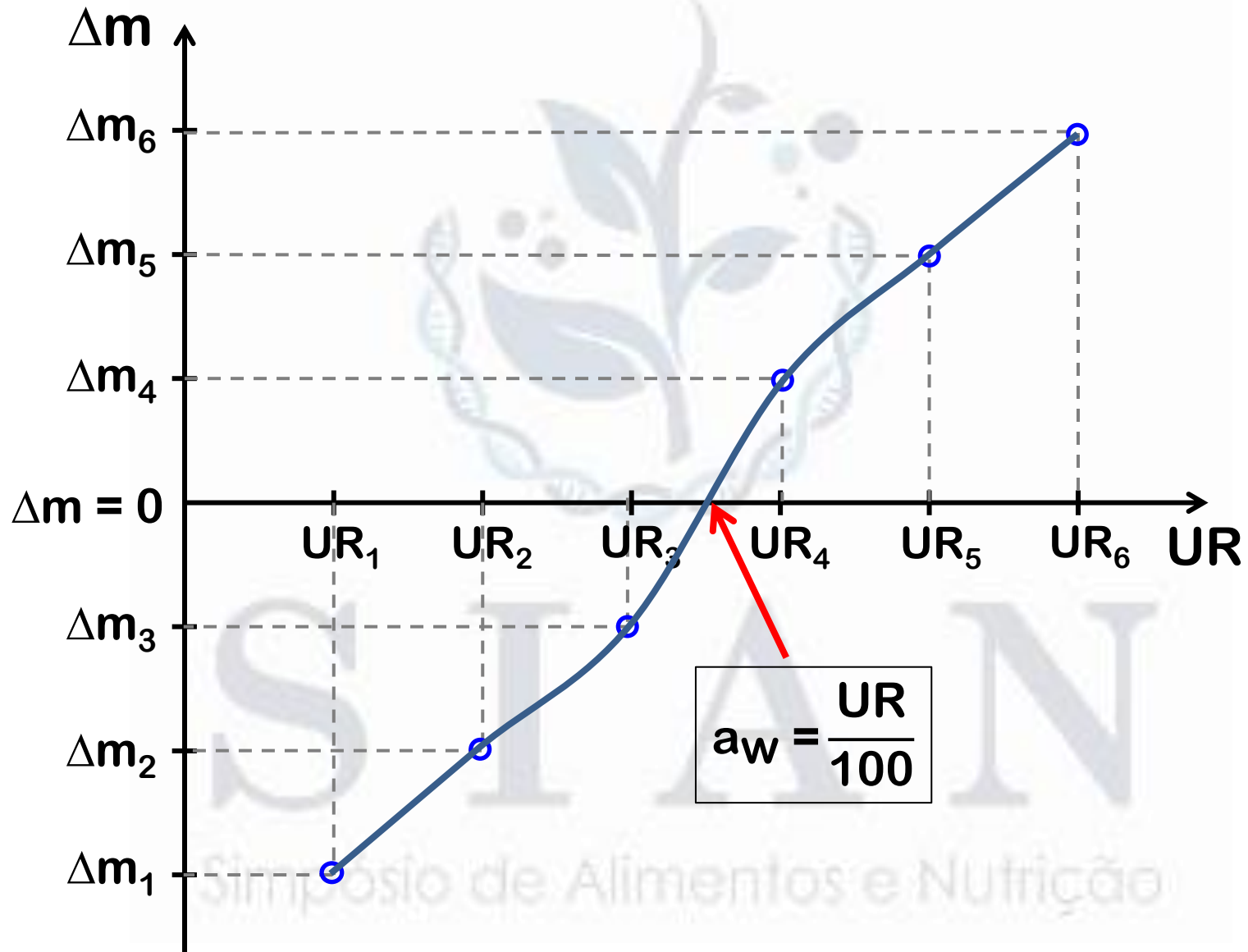
Soluções	Umidade Relativa (%)		
	15 °C	25 °C	35 °C
NaOH	8	7	7
LiCl	11	11	11
CH ₃ COOK	23	23	23
MgCl ₂ .6H ₂ O	33	33	32
K ₂ CO ₃	44	43	41
NaBr	57	57	57
NaCl	75	75	75
K ₂ CrO ₄	88	87	84
K ₂ SO ₄	97	97	96

Rockland, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5°C and 40°C. *Analytical Chemistry*, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

- **Procedimentos:**
 - **Pesar uma massa representativa da amostra em recipiente apropriado**
 - **Colocar as amostras dentro dos ambientes com UR controlada**
 - **Manter o conjunto em estufa à temperatura constante por 24 hs**
 - **Pesar novamente as amostras**
 - **Calcular o ganho/perda de massa das amostras**

$$\Delta m = m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}$$



MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

- ✓ Considerações sobre o método:
 - Melhores resultados para produtos com $a_w < 0,90$
 - Longo tempo de análise (24 hs)
 - Em elevadas UR pode ocorrer crescimento de fungos
 - Melhor exatidão para $0,50 < a_w < 0,92$

SIMPÓSIO DE ALIMENTOS E NUTRIÇÃO

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

✓ *Método higrométrico*

- Uso de higrômetros eletrônicos (sensores)
- Boa exatidão e precisão
- Facilidade de uso
- Elevado custo de aquisição e manutenção
- **Princípio:**
 - Resposta característica de um sensor eletrônico em equilíbrio com o ar, em um micro ambiente contendo a amostra

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

- *Característica do NOVASINA*

- Sensores: célula eletrolítica (condutividade em função da quantidade de H₂O na amostra) e infravermelho (controle da T)

“Hidratação” do eletrólito → ↑ condutividade

“Desidratação” do eletrólito → ↓ condutividade

- Resposta: condutividade → a_w
- Medidas com boa precisão e exatidão em toda a faixa de a_w
- Necessidade de calibração

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO



NOVASINA

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

✓ *Ponto de orvalho (“dew point”)*

▪ Princípio:

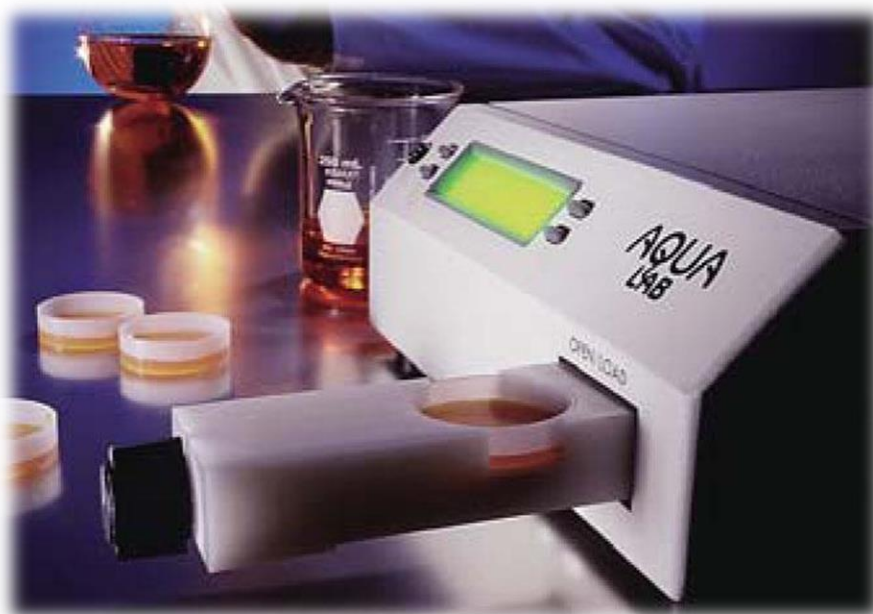
- Equilíbrio da fase líquida da H₂O da amostra com a fase vapor da H₂O no micro ambiente
- PO → T de início da condensação do vapor de H₂O no espelho resfriado
- a_w = relação entre a pressão de vapor saturado na T de PO (TPO) e a pressão de vapor saturado na T da amostra (TA)

$$a_w = \frac{p(TPO)}{p(TA)}$$

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

- *Característica do AquaLab*
 - Sensor de “*dew point*” (Series 4TE), sensor óptico infravermelho (controle de T) e sensor capacitância (Series 4TEV)
 - Medidas com boa precisão e exatidão em toda a faixa de a_w
 - Exatidão do sensor volátil ($\pm 0,015 a_w$) e do sensor não volátil ($\pm 0,003 a_w$)
 - Leituras rápidas
 - Necessidade de calibração

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO



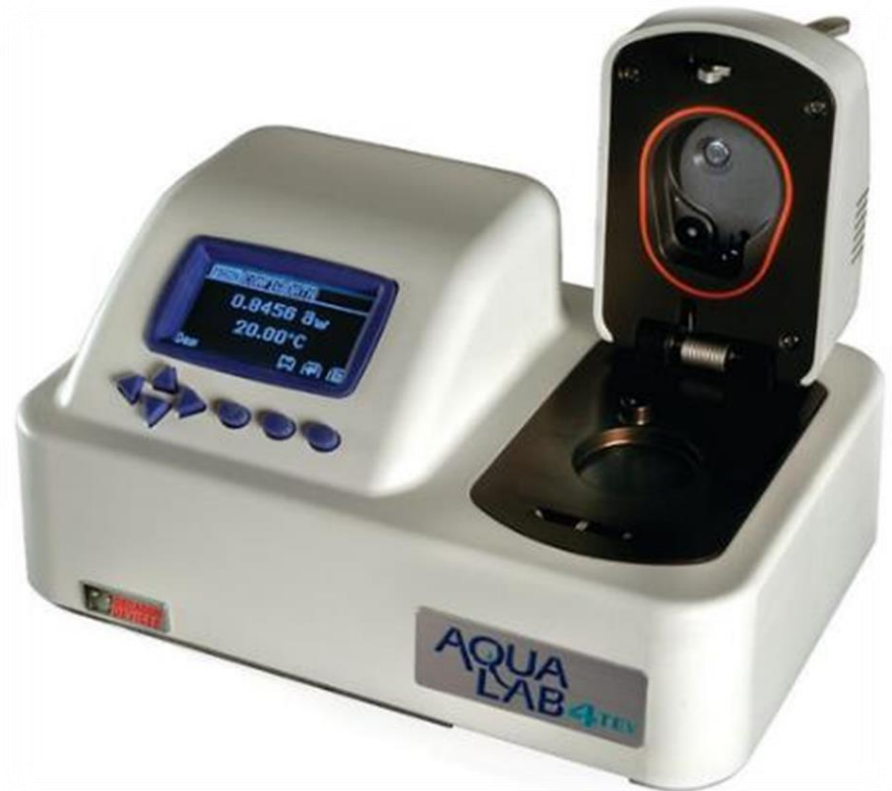
AquaLab Series 3TE

Rosinelson Pena

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO



AquaLab Series 4TE



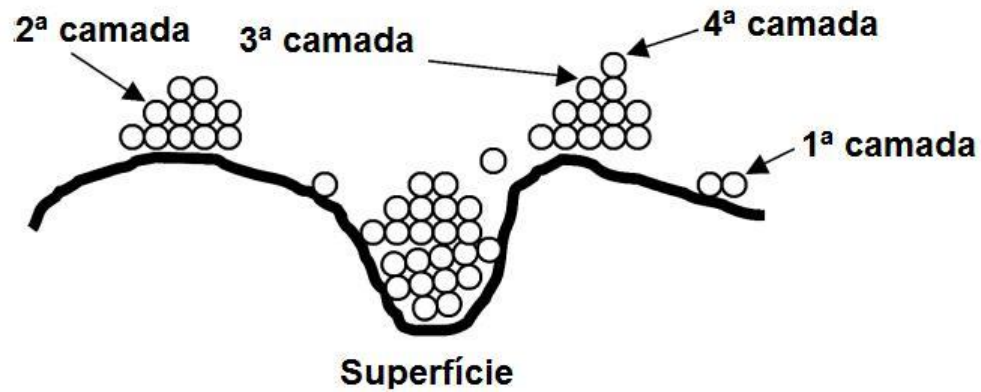
AquaLab Series 4TEV

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO



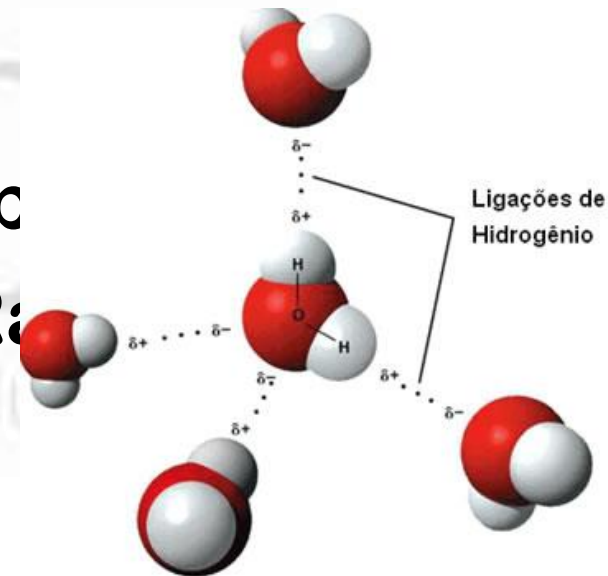
AquaLab Series TDL

FORMAS DE ÁGUA NO



✓ Segundo Rockland (

- Monocamada → moléculas de H_2O ligadas a sítios de superfície do sólido
- Multicamadas → camadas de moléculas de H_2O formadas por ligações de hidrogênio
- Água não ligada → H_2O livre p
poros intersticiais → Lei de Ra

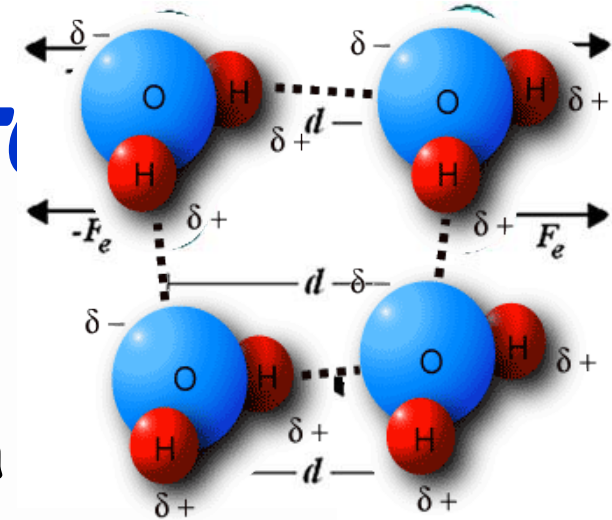


Rockland, L. B. Water activity and storage stability.
Food Technology, v. 23, n. 10, p. 11-21, 1969.

FORMAS DE ÁGUA NO ALIMENTO

✓ Segundo Dascalescu (1969):

- Água adsorvida → H₂O ligada à material por forças moleculares (van der Waals), químicas e eletrostáticas (forças de Coulomb)
- Água fixada por osmose → equilíbrio
- Água fixada mecanicamente → água contida nos capilares e na superfície do material



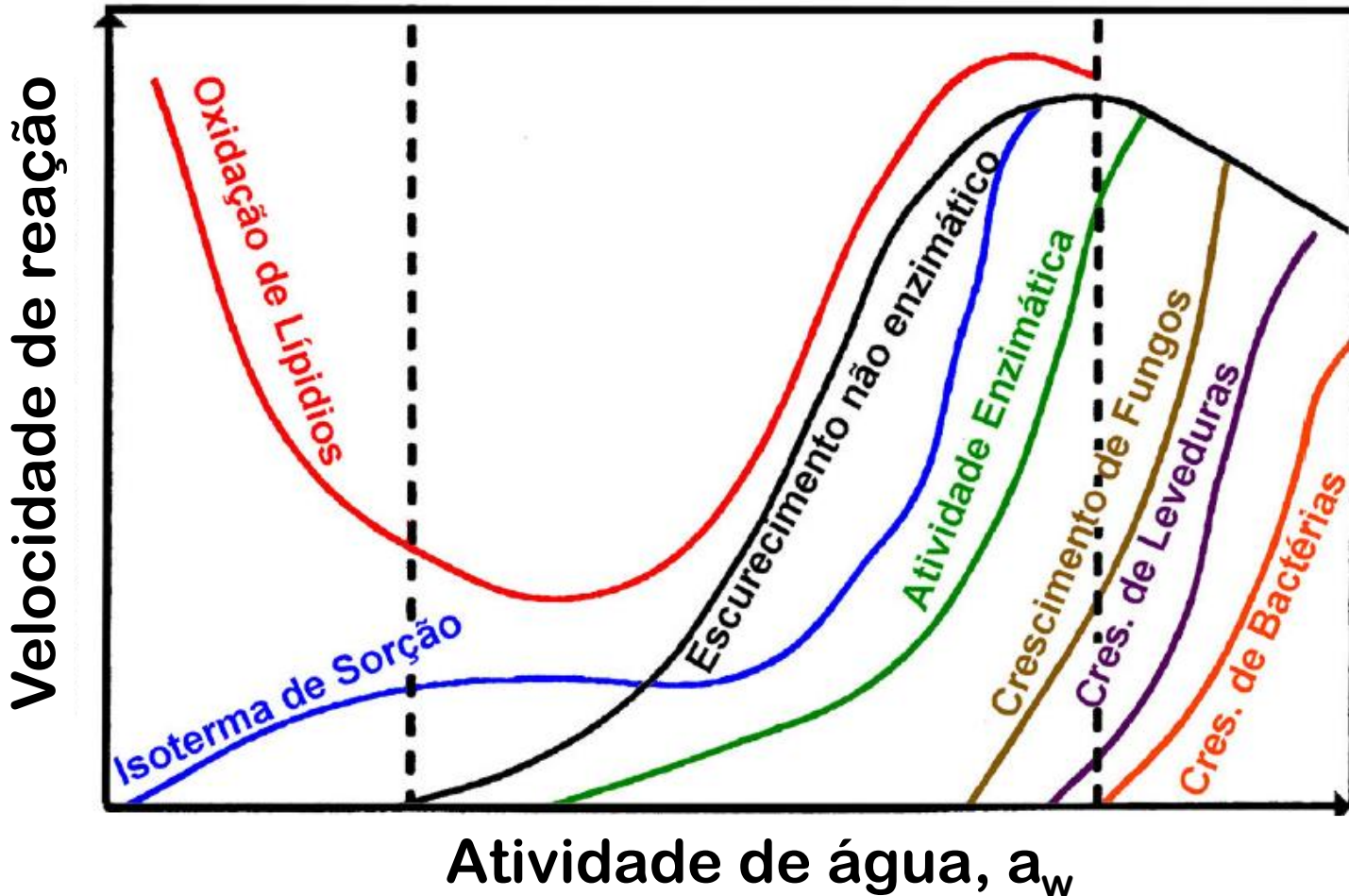
DASCALESCU, A. Le Séchage et ses applications industrielles. Dunod: Paris, 1969.

PARTICULARIDADES SOBRE A_w

- ✓ Alimentos x higroscopicidade (Quast, 1987):
 - *Altamente higroscópicos* → transformações em UR < 30%
 - *Moderadamente higroscópicos* → transformações em 30% < UR < 50% (café solúvel)
 - *Pouco higroscópicos* → transformações em 50% < UR < 75% (açúcar)
 - *Não-higroscópicos* → transformações em UR > 75% (NaCl de alta pureza, cereais, farinha)

Quast, D. G. Físico-Química da água em alimentos desidratados. Boletim do Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, n. 13, p. 1-25, 1968.

A_w VS ESTABILIDADE DE ALIMENTOS



Labuza, T. P.; Tannenbaum, S. R.; Karel, M. Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. *Food Technology*, v. 24, n. 5, p. 35-42, 1970.

A_w VS ESTABILIDADE DE ALIMENTOS

- ✓ Alimentos com $a_w < 0,60$ → estabilidade microbiológica (Scott, 1957)

Micro-organismo	Atividade de água	
	Crescimento	Mínima
Bactérias	0,92 - 0,99	0,85
Leveduras	0,85 - 0,93	0,79
Bolores	0,80 - 0,90	0,62

Scott, W. J. Water relations of food spoilage microorganisms. *Advents Food Research*, v. 7, p. 83-127, 1957.



SIAN

Simpósio de Alimentos e Nutrição

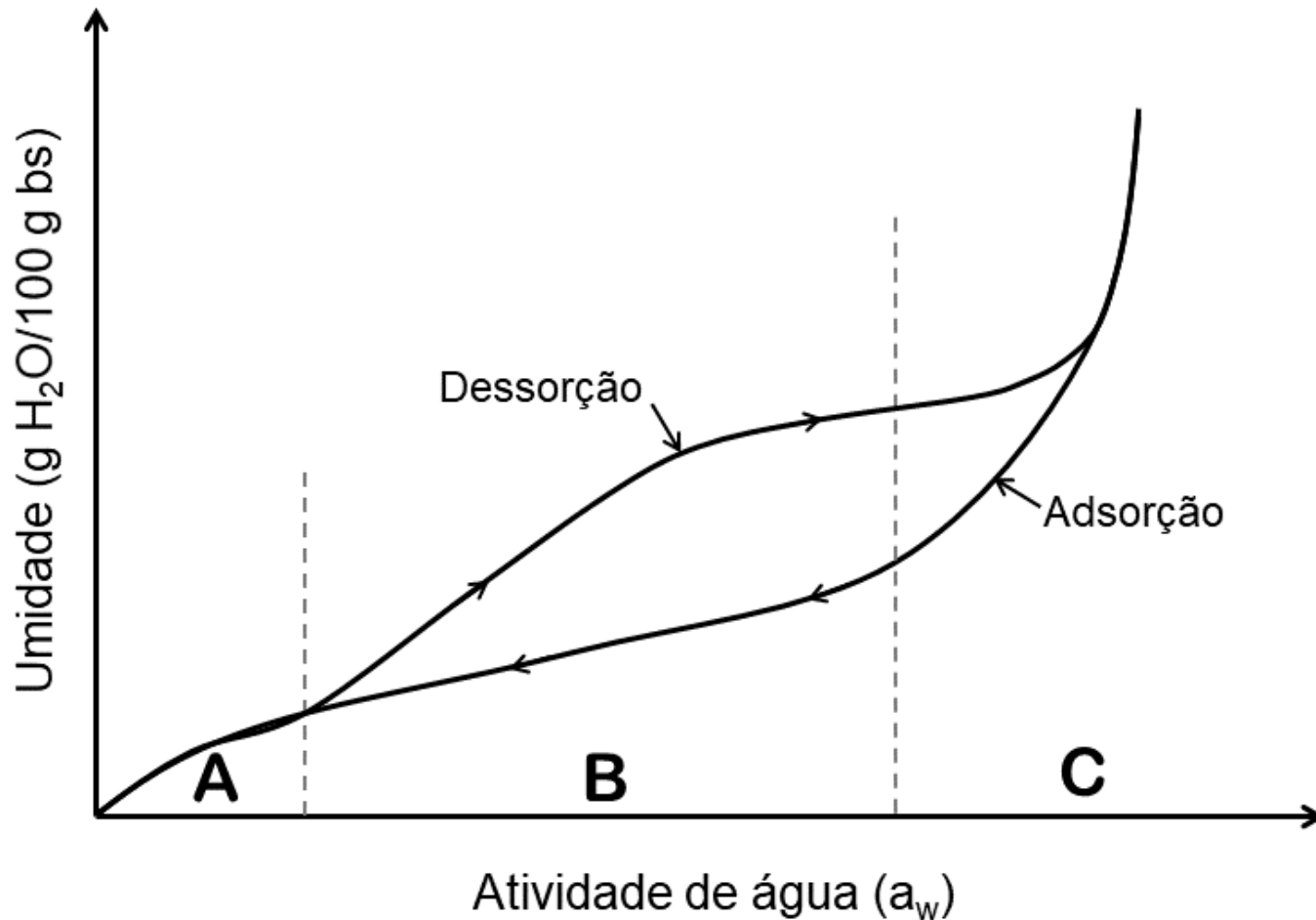
***ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E
DESSORÇÃO DE UMIDADE***

DEFINIÇÃO

- ✓ Isotermas de sorção de umidade
 - Representação gráfica da umidade de um produto em função da a_w ou umidade relativa de equilíbrio, a T constante
- ✓ Tipos de isotermas:
 - Adsorção → ganho de umidade
 - Dessorção → perda de umidade
- ✓ 80 - 90% H₂O de um alimento comportam-se como pura → 10 - 20% influência na estabilidade do produto

CONSIDERAÇÕES

- ✓ Regiões das isotermas de sorção de umidade



CONSIDERAÇÕES

- ✓ Região da isoterma BET (Região A)
- Lei de BET
- $a_w < 0,3 \rightarrow$ H₂O ligada a sítios específicos (grupos hidroxilas de polissacarídeos, carbonila e amino de proteínas (Labuza, 1968))

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)m} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{(C - 1)}{m_0 C} a_w \quad C = k \exp\left(\frac{q_s}{RT}\right)$$

Labuza, T. P. Sorption phenomena in foods. Food Technology, v. 22, n. 3, p. 15-24, 1968.

CONSIDERAÇÕES

- **Consideração do modelo de BET:**
 - O calor de sorção da primeira camada (Q_1) = calor latente de vaporização da água (λ) + q_s (energia de interação da H_2O com o alimento)
 - $Q_1 = \Delta H_v$ para as camadas acima da monocamada (m_o)
 - A sorção ocorre somente na superfície

SIAAN
Simpósio de Alimentos e Nutrição

CONSIDERAÇÕES

- ✓ Região de condensação capilar (Região B)
 - Lei de Kelvin
 - Adsorção adicional da H_2O em sítios específicos do alimento → uma porção da H_2O sofre redução na P_v por estar em pequenos capilares
 - A equação de Kelvin descreve o efeito da condensação capilar (Labuza, 1968)

CONSIDERAÇÕES

$$a_w = \exp \left[\frac{-2\gamma_o \cos(\theta V_o)}{rRT} \right]$$

onde: γ_o = tensão superficial do líquido (dyn/cm),
 θ = ângulo de contato do líquido nos poros,
 V_o = volume molar e r = raio dos capilares

- Eq. de Kelvin não se aplica quando os poros ou capilares tem dimensões moleculares → muitos alimentos

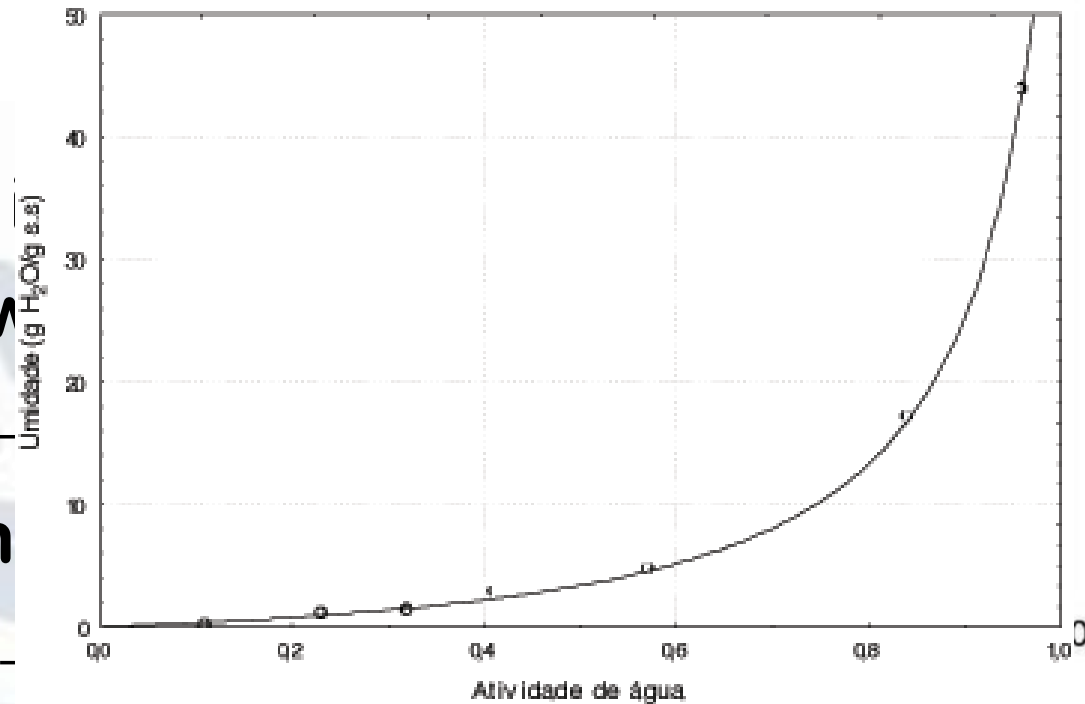
CONSIDERAÇÕES

- ✓ Região de influência de solutos (Região C)
 - Lei de Raoult
 - Em umidades elevadas e para solutos de baixo peso molecular $\rightarrow \downarrow P_v \rightarrow$ Lei de Raoult
 - Alimentos não são soluções ideais \rightarrow Lei de Raoult fornece resultados aproximados

SIAN
Simpósio de Alimentos e Nutrição

CLASSIFICAÇÃO

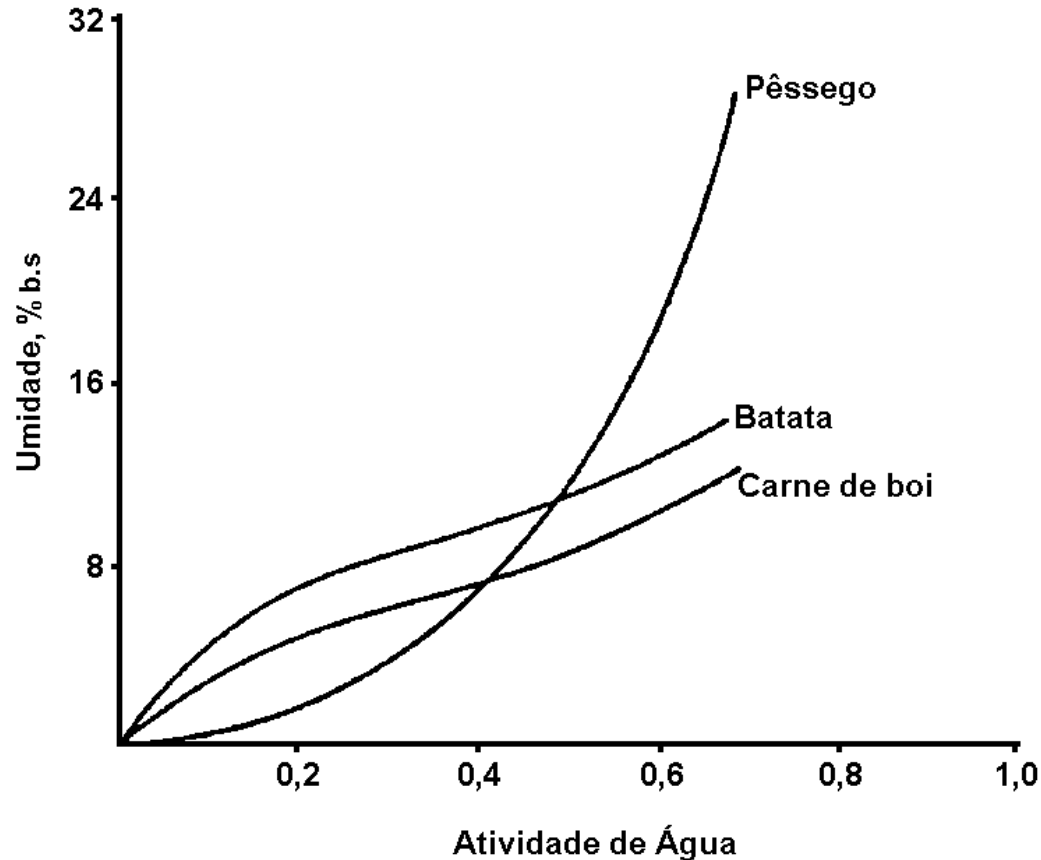
- ✓ Classificação das (IUPAC, 1985; Salwin, 1963)
- Isotermas Tipo II – molecular (proteínas)
- Isotermas Tipo III – (açúcares, sal e ácidos orgânicos)
- Controle da adsorção → baixa UR (polímeros) e alta UR (sólidos solúveis)



IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

Salwin, H. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. *Food Technology*, v. 17, n. 9, p. 1114-1121, 1963.

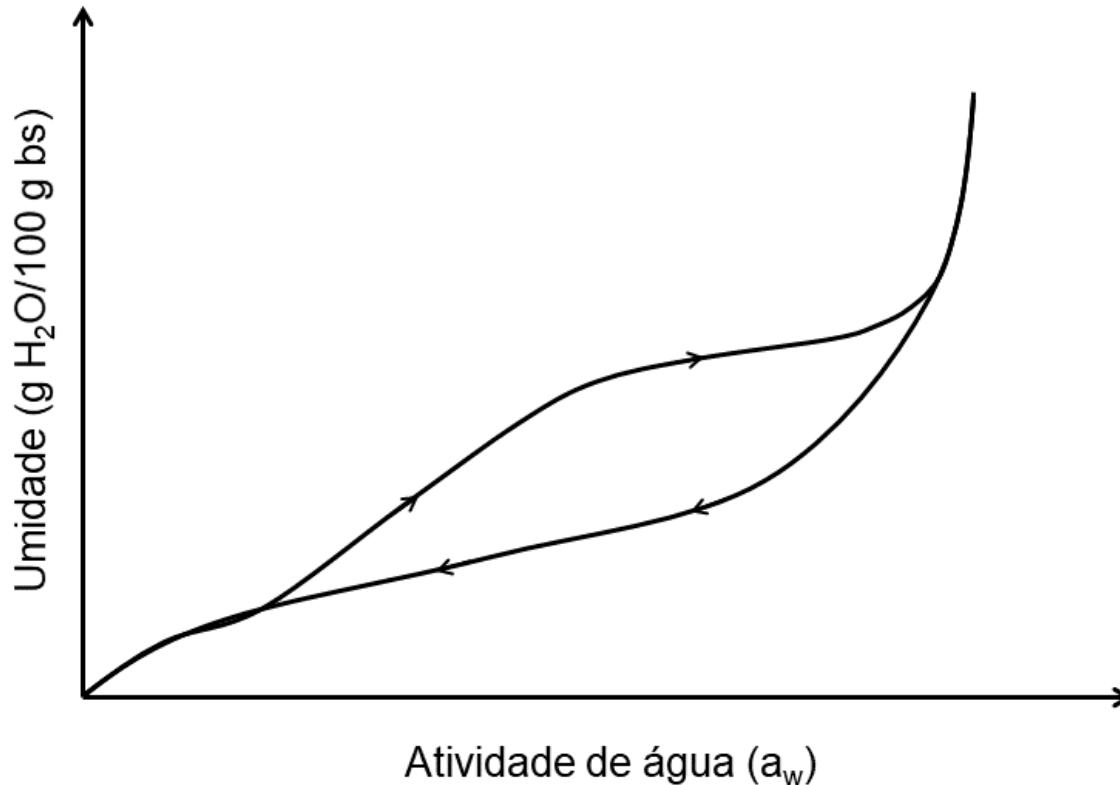
CLASSIFICAÇÃO



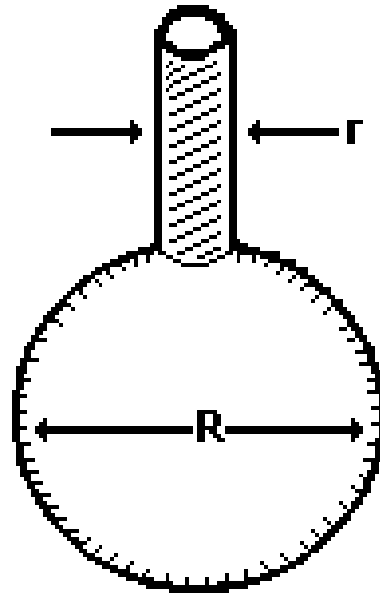
Isotermas de sorção de umidade típicas para diferentes tipos de alimentos (Salwin, 1963)

EFEITO DE HISTERESE

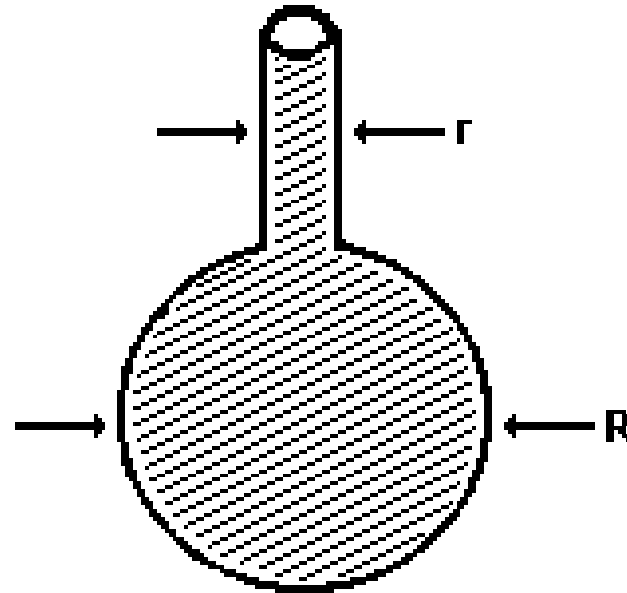
- ✓ “Laço” formado entre as isotermas de adsorção e dessorção → deveria terminar na m_0



EFEITO DE HISTERESE



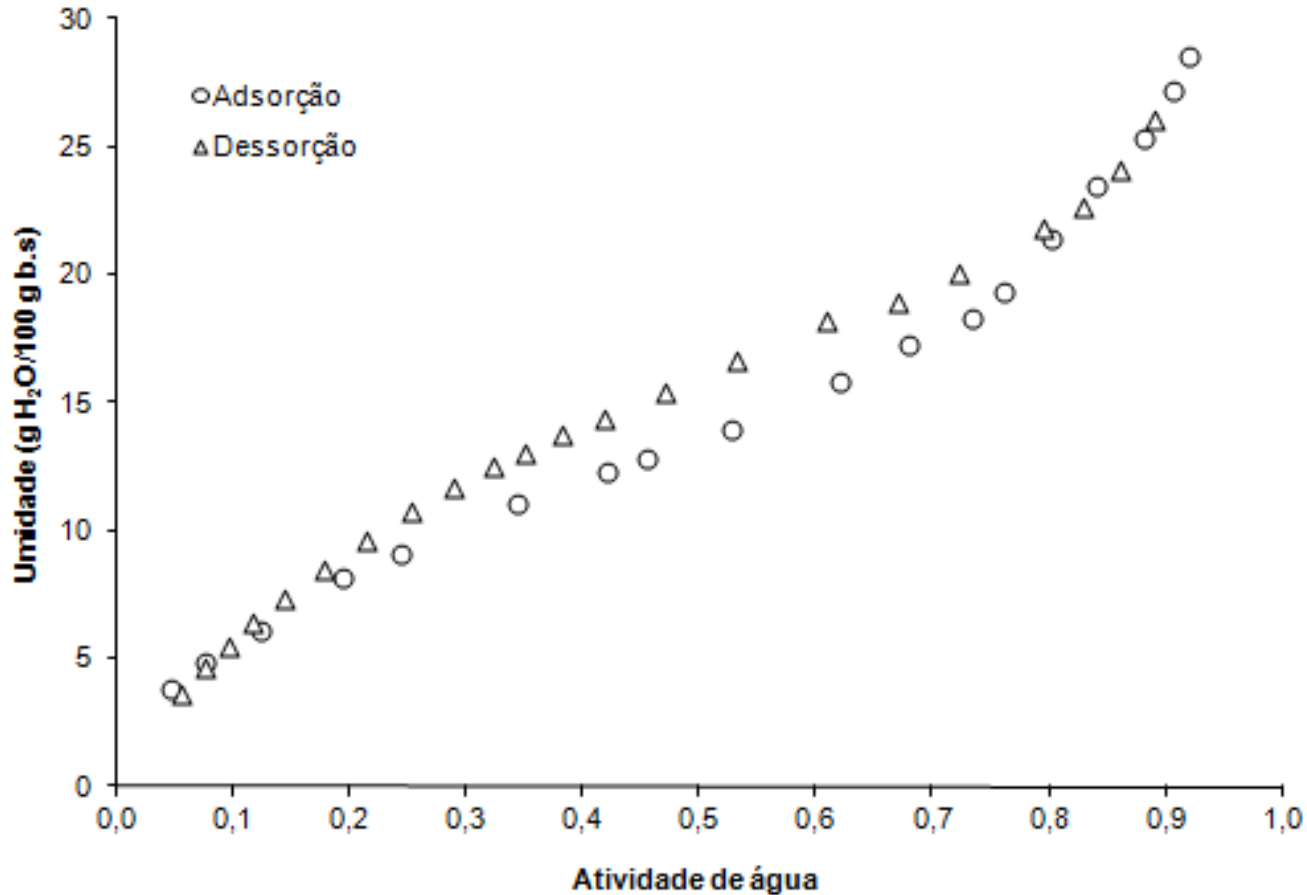
ADSORÇÃO



DESSORÇÃO

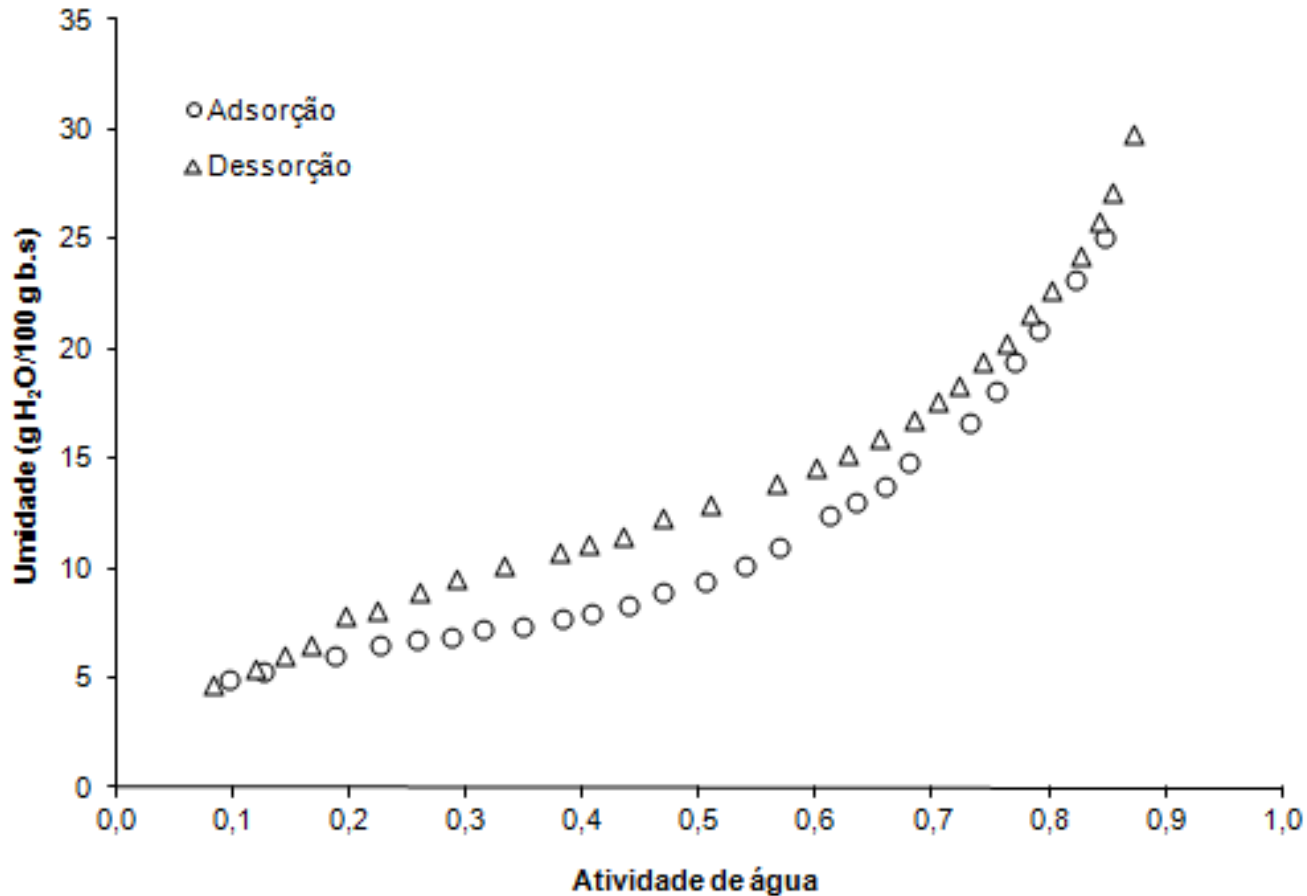
“Teoria do frasco de tinta” (Labuza, 1968)

HISTERESE EM ALIMENTOS



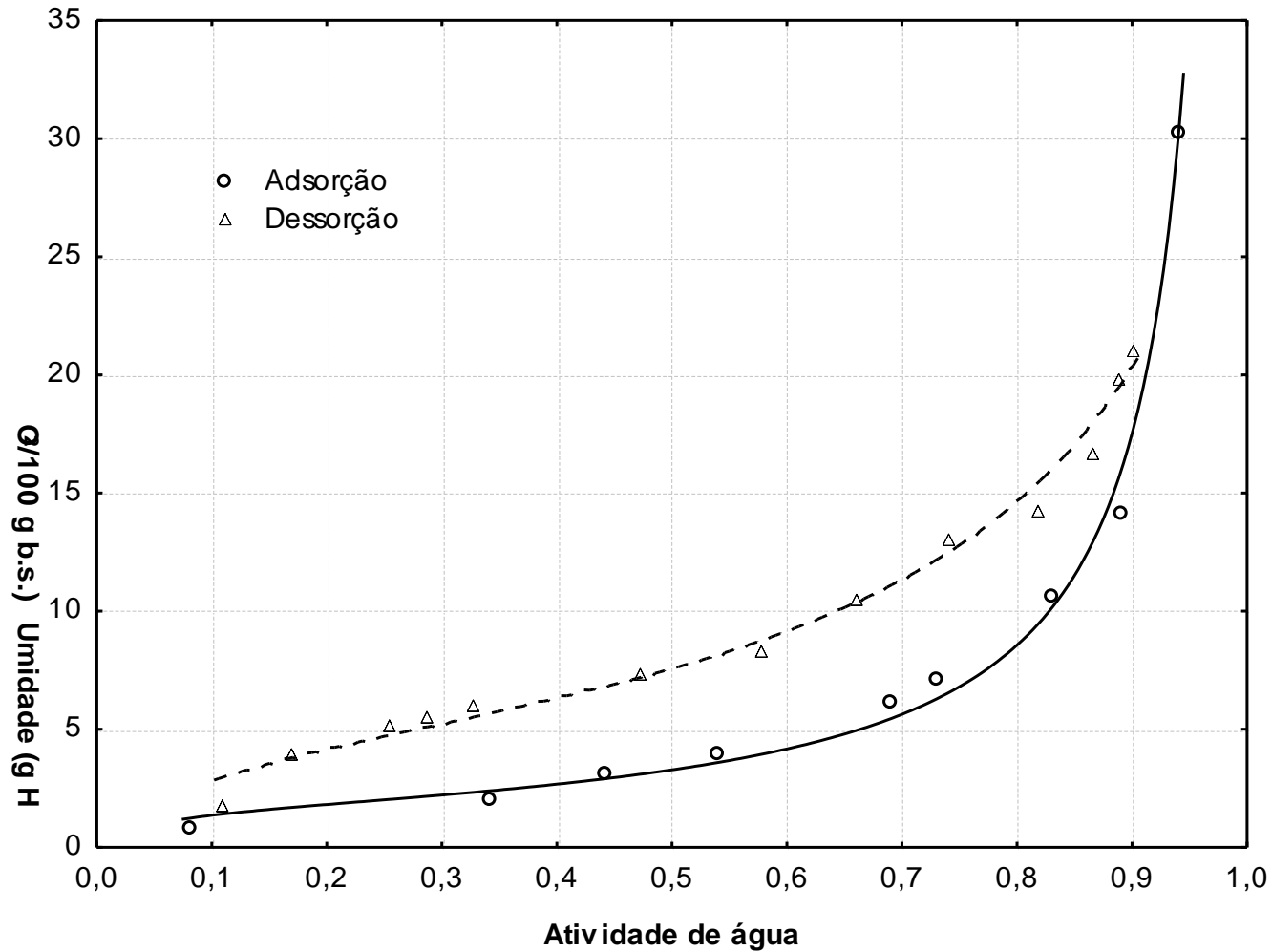
Isotermas de sorção da fécula de mandioca 25°C

HISTERESE EM ALIMENTOS



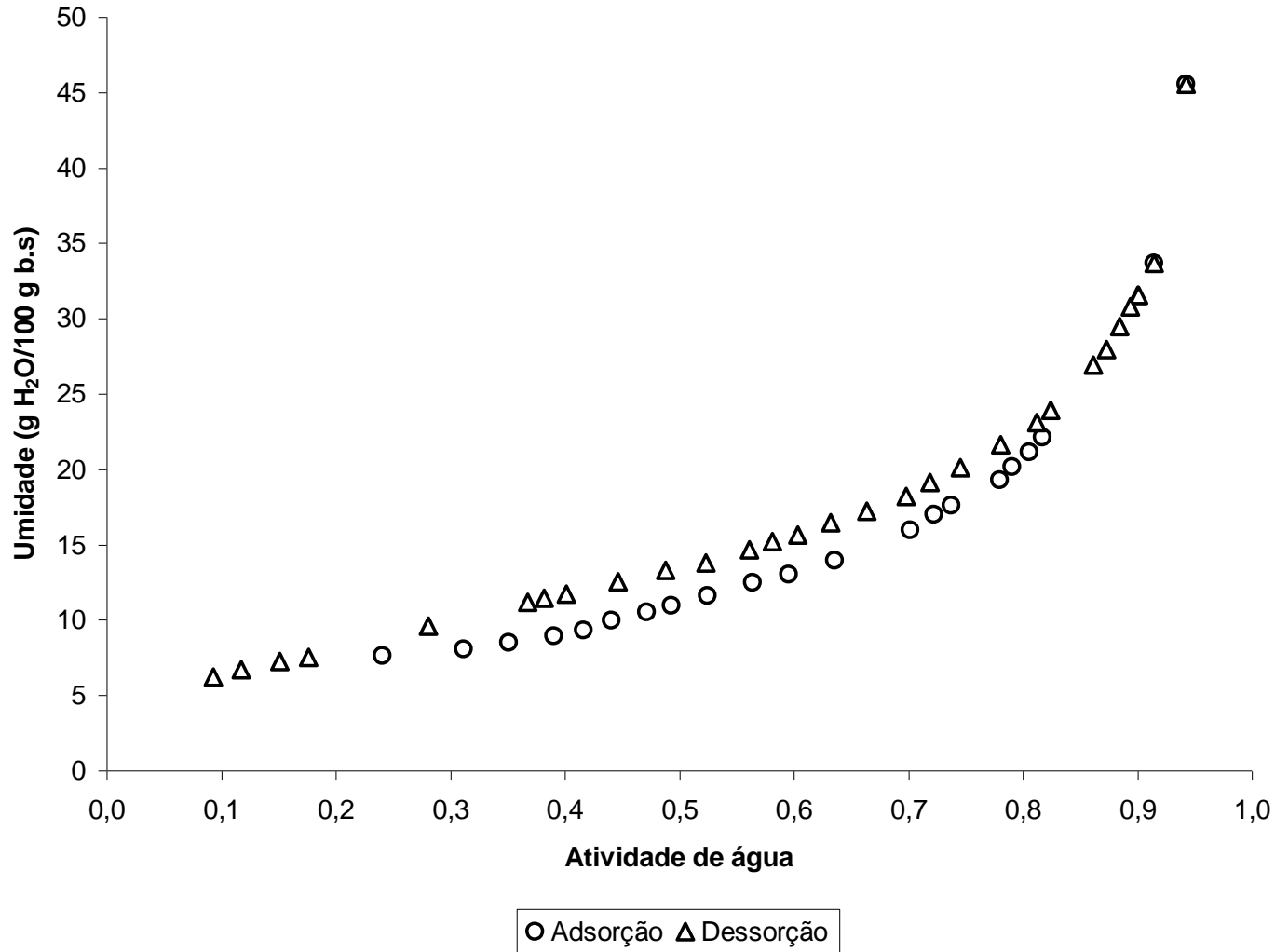
Isotermas de sorção de isolado protéico 25°C

HISTERESE EM ALIMENTOS



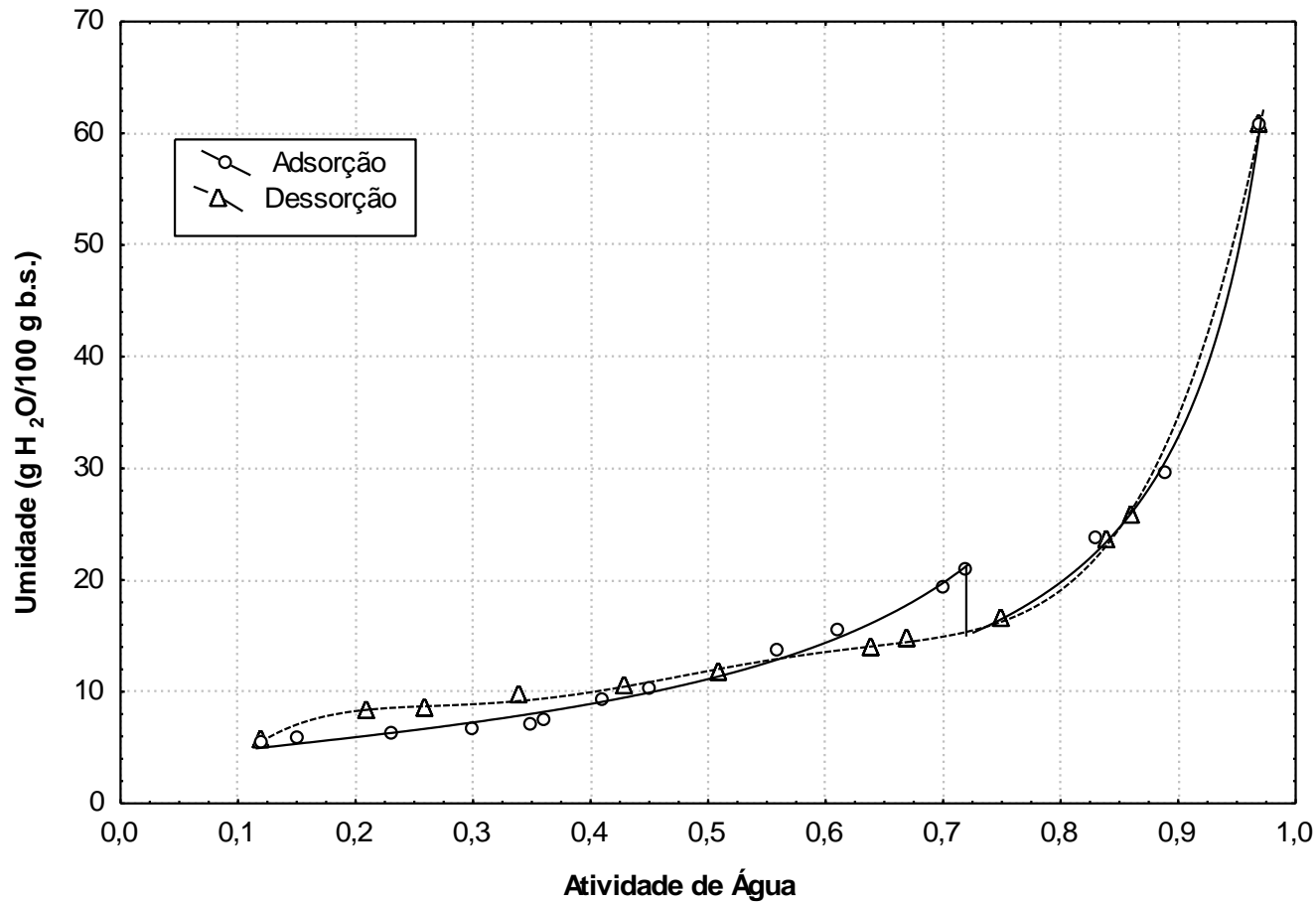
Isotermas de sorção do açaí em pó a 50°C

HISTERESE EM ALIMENTOS



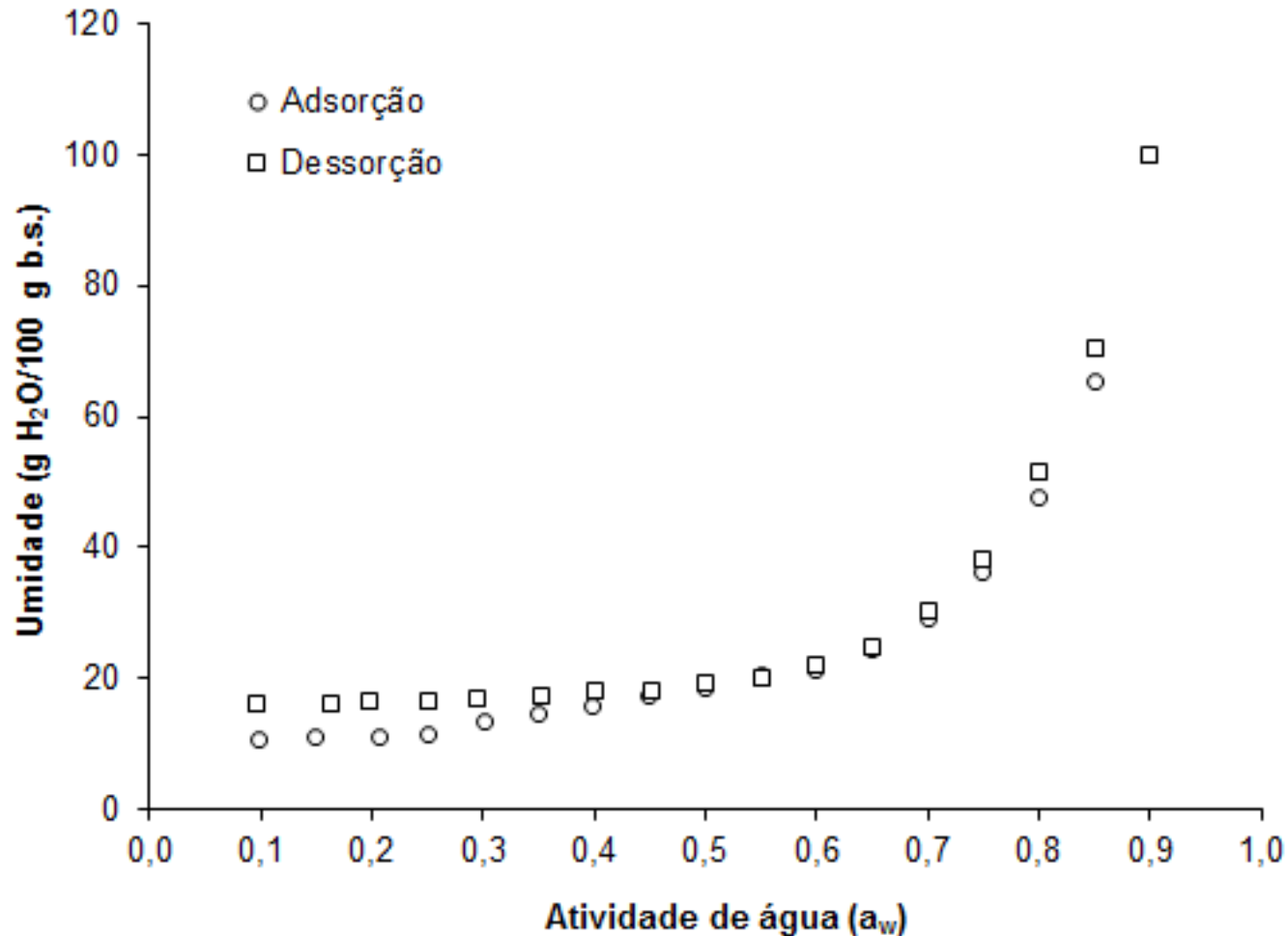
Isotermas de sorção do resíduo do camarão rosa a 25°C

HISTERESE EM ALIMENTOS



Isotermas de sorção para o leite bubalino em pó desnatado a 25°C

HISTERESE EM ALIMENTOS



Isotermas de sorção do tucupi em pó a 25°C

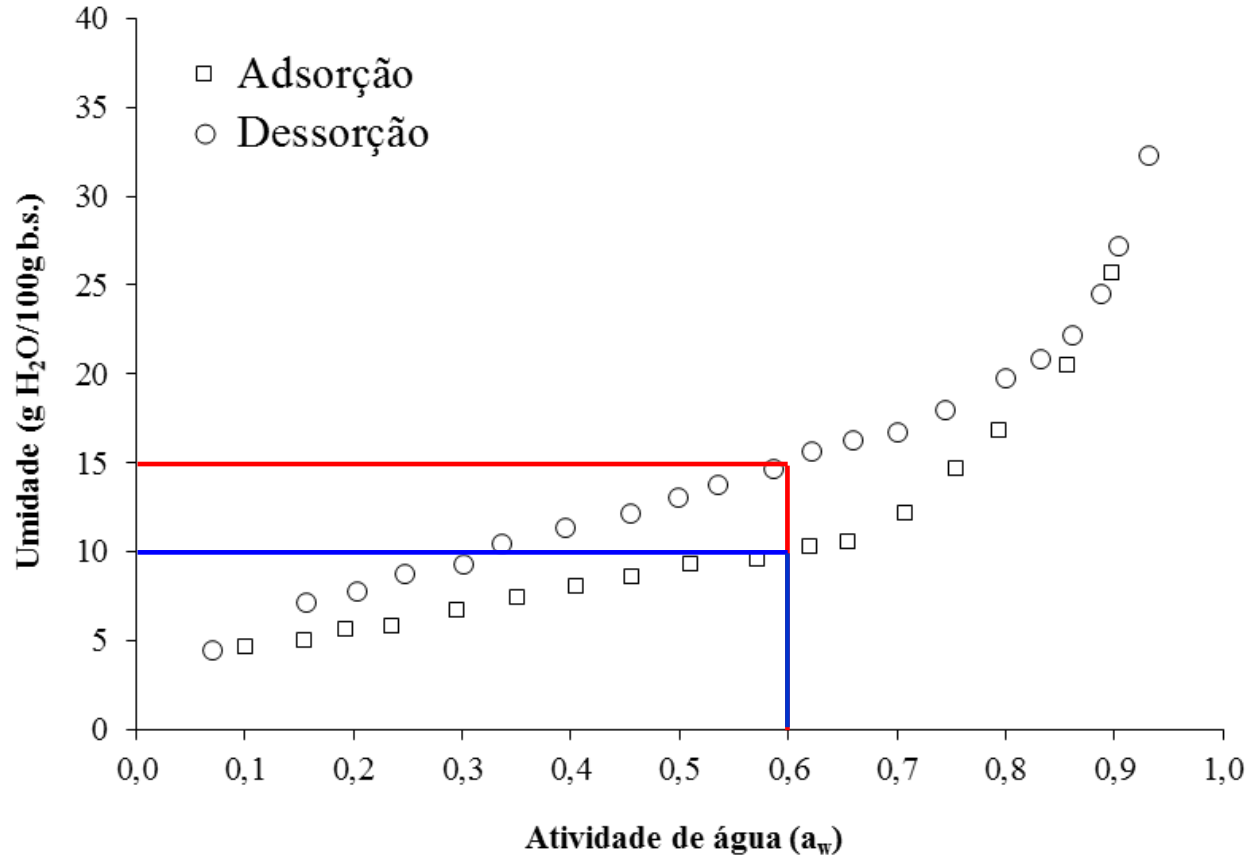
HISTERESE EM ALIMENTOS

- ✓ **Estabilidade de alimentos durante o armazenamento x histerese**

Caurie, M. Hysteresis phenomenon in foods. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 42, p. 45-49, 2007.

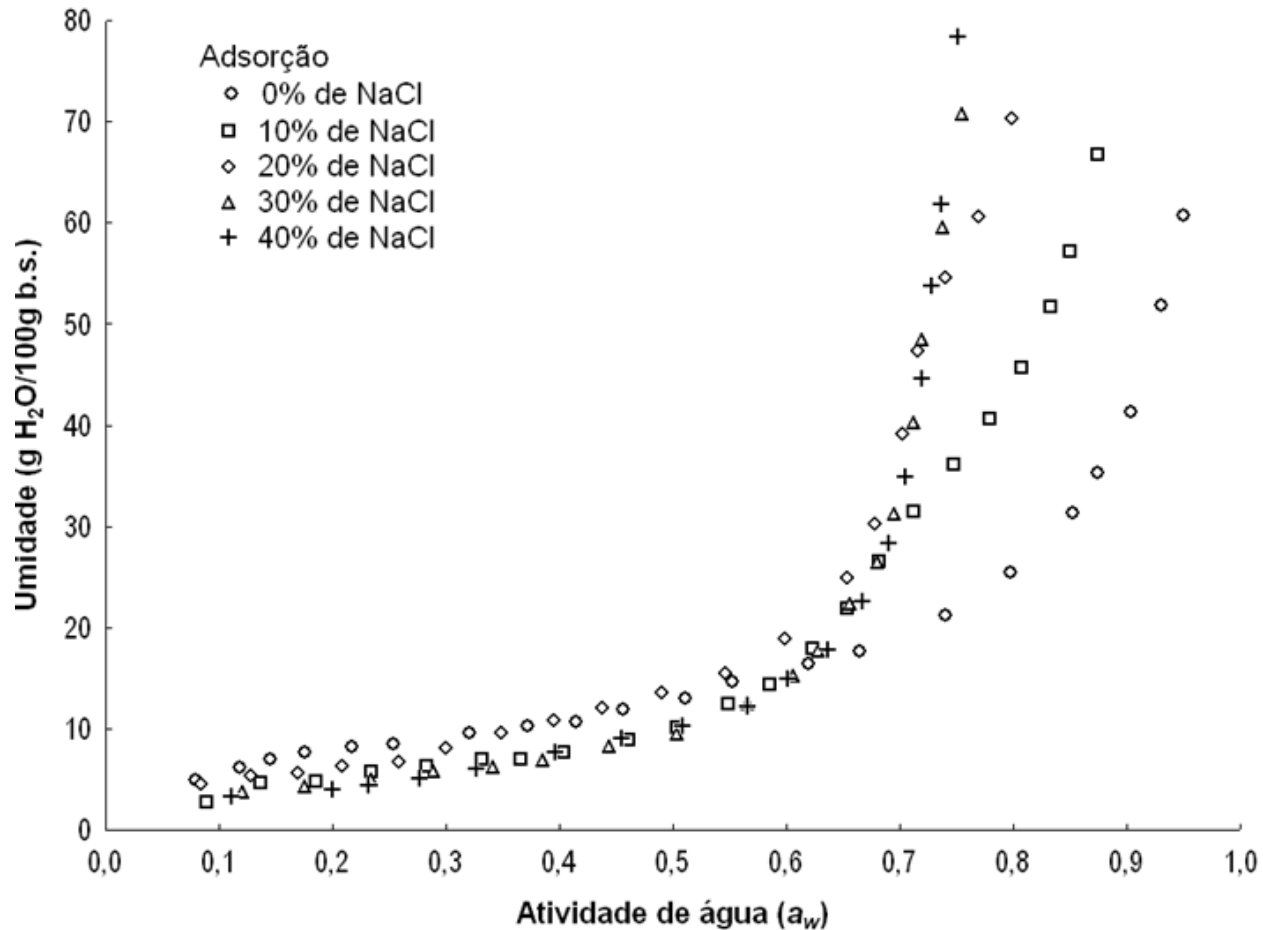
S I A N
Simpósio de Alimentos e Nutrição

HISTERESE EM ALIMENTOS



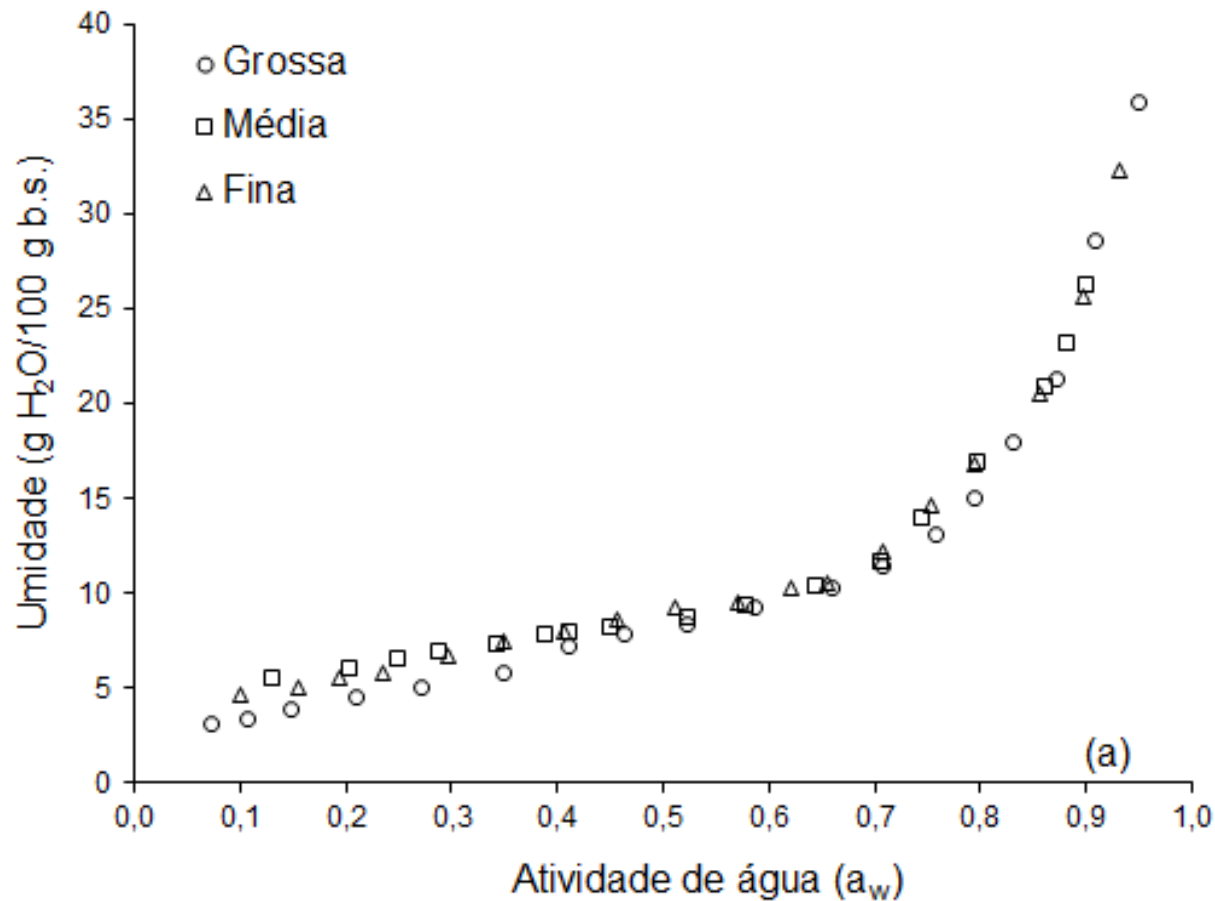
Isotermas de sorção de umidade da farinha de mandioca tipo seca fina 25°C

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS



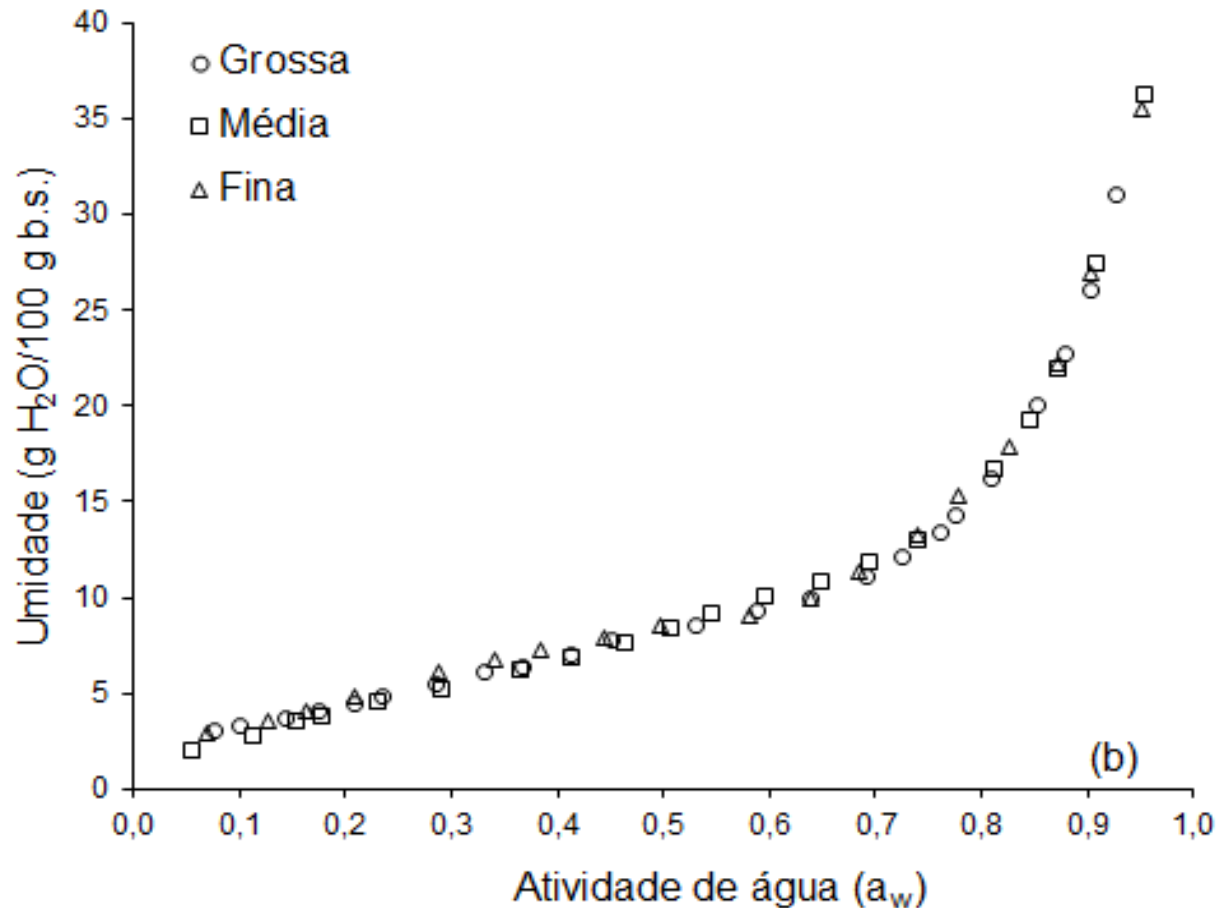
Isotermas de adsorção do músculo de pirarucu, com diferentes concentrações de sal a 25°C

EFEITO DA GRANULOMETRIA



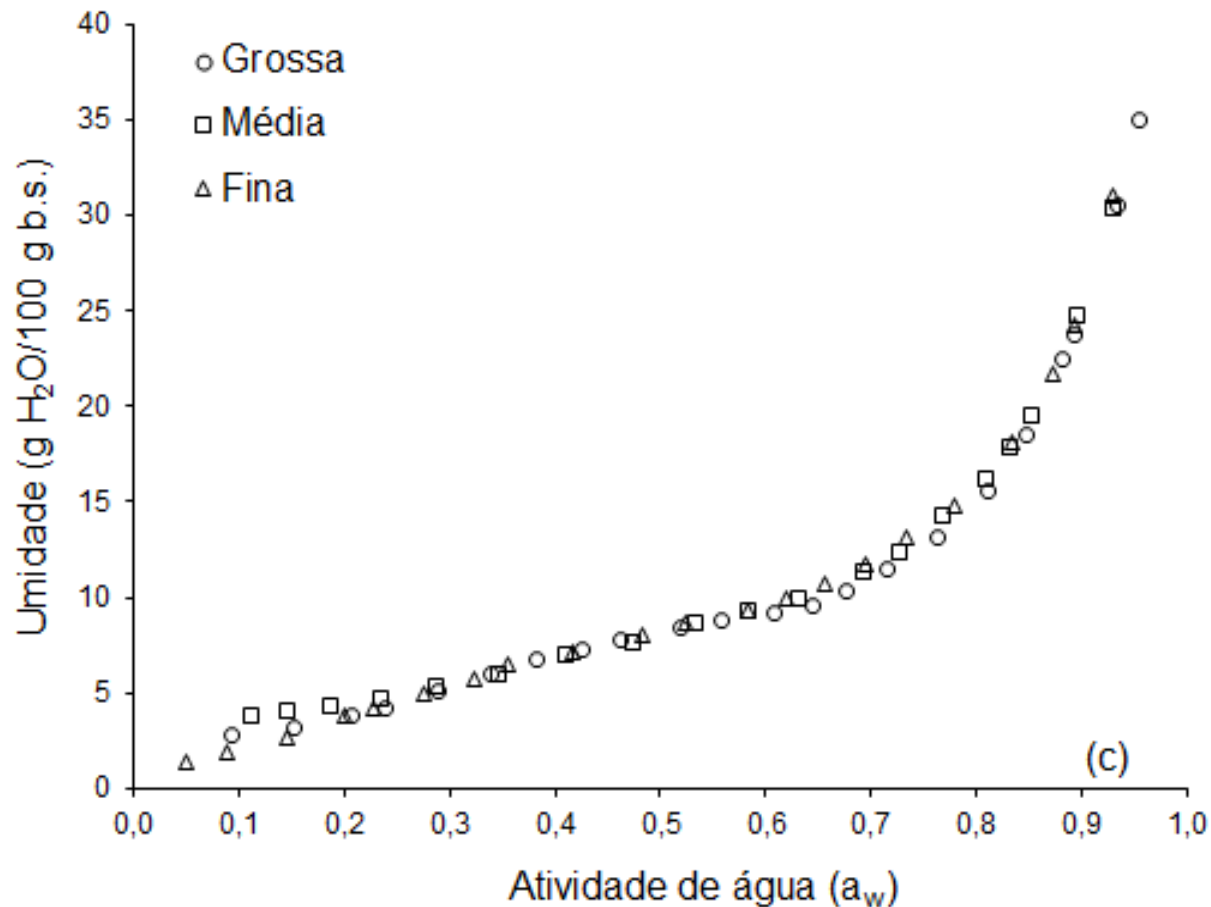
Isotermas de adsorção das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C

EFEITO DA GRANULOMETRIA



Isotermas de adsorção das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 35°C

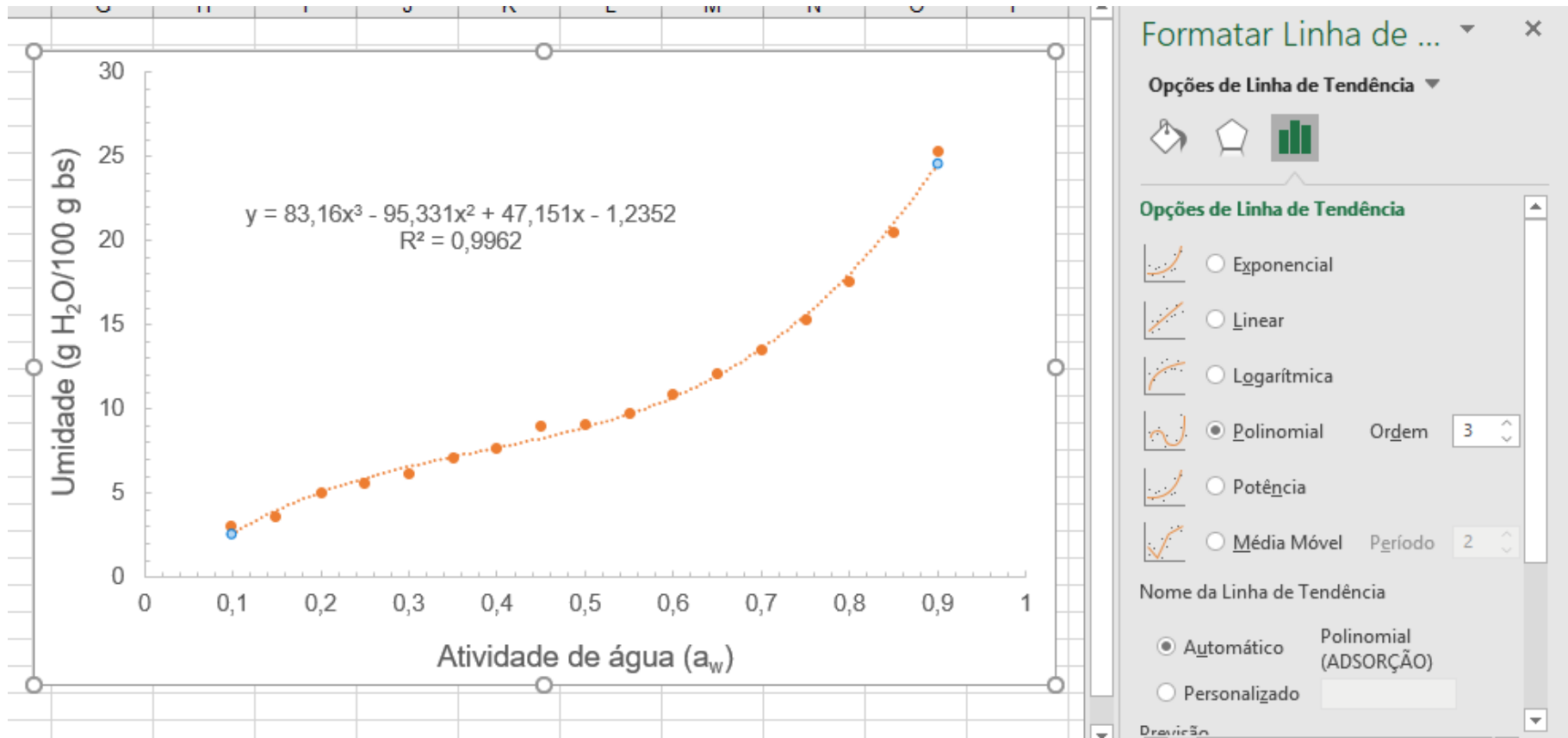
EFEITO DA GRANULOMETRIA



Isotermas de adsorção das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 45°C

MUDANÇA DO COMPORTAMENTO DE SORÇÃO

✓ Linha de tendência → equação polinomial



Isoterma de adsorção de umidade da farinha de mandioca tipo d'água fina a 25°C

MUDANÇA DO COMPORTAMENTO DE SORÇÃO

✓ Cálculo das derivadas

▪ Equação polinomial ajustada:

$$m = 83,16a_w^3 - 95,33a_w^2 + 47,15a_w - 1,24$$

▪ 1ª Derivada:

$$m' = 3 \times 83,16a_w^2 - 2 \times 95,33a_w + 47,15$$

▪ 2ª Derivada:

$$m'' = 2 \times 3 \times 83,16a_w - 2 \times 95,33$$

$$m'' = 498,96a_w - 190,66$$

MUDANÇA DO COMPORTAMENTO DE SORÇÃO

✓ Cál

■ 2ª [

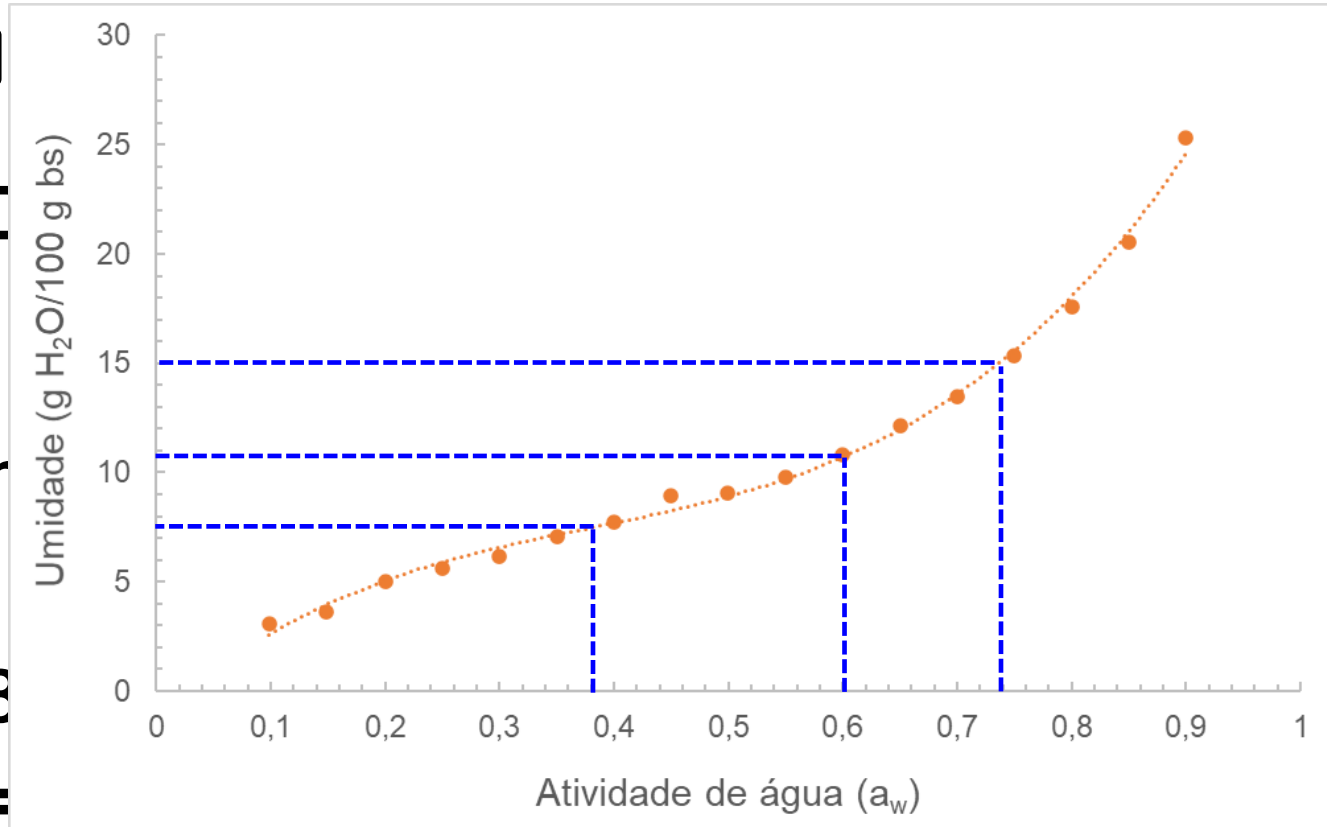
m''

■ Por

0 =

498

$a_w =$



$a_w = 0,38 \rightarrow m = 7,48 \text{ g H}_2\text{O}/100 \text{ g bs}$

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- ✓ Segundo Labuza e Altunakar (2007):
 - **Princípio 1:** Amostras são colocadas em ambientes com UR constantes até o equilíbrio → determinação da umidade
 - **Princípio 2:** Amostras são umidificadas ou desidratadas → determinação da a_w

Labuza, T. P.; Altunakar, B. Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In: *Water Activity in Foods*. Ames: Blackwell Publishing, p. 109-154 2007.

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- ✓ Método clássico: Projeto “Water Activity Group of the European COST 90” → soluções saturadas

Soluções	Umidade Relativa (%)		
	15 °C	25 °C	35 °C
NaOH	8	7	7
LiCl	11	11	11
CH ₃ COOK	23	23	23
MgCl ₂ .6H ₂ O	33	33	32
K ₂ CO ₃	44	43	41
NaBr	57	57	57
NaCl	75	75	75
K ₂ CrO ₄	88	87	84
K ₂ SO ₄	97	97	96

Wolf, W.; Spiess, W. E. L.; Jung, G. Standardization of isotherm measurements (Cost project 90 and 90 bis). In Simatos, D.; Multon, J. L. (Eds.), **Properties of Water in Foods**, Martinus Nijhoff: Dordrecht, p. 661-679, 1985.

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Equipamentos e utensílios:
 - Balança de precisão
 - Porta amostra
 - Recipiente que assegure o ambiente com UR controlada
 - Estufa com um bom controle de temperatura



SIA
Simpósio de Alimentos e Nutrição

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Procedimentos (adsorção):
 - Pesar uma massa representativa da amostra em recipiente apropriado (aferir a massa)
 - Determinar a matéria seca da amostra
 - Desidratar as amostras
 - Colocar as amostras nos ambientes com UR controlada
 - Manter o conjunto em estufa a T constante
 - Pesar as amostras em tempos crescentes até peso constante (cinética de adsorção)

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Procedimentos (dessorção):
 - Umedecer as amostras → dessecador com água
 - Colocar as amostras nos ambientes com UR controlada
 - Manter o conjunto em estufa a T constante
 - Pesas as amostras em tempos crescentes até peso constante (cinética de dessorção)

SIMPÓSIO DE ALIMENTOS E NUTRIÇÃO

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Cálculo da umidade:

$$m = \frac{m_e - m_s}{m_s} \times 100$$

m = umidade da amostra (g/100 g bs);

m_e = massa da amostra no equilíbrio (g);

m_s = matéria seca da amostra (g)

- Cálculo da a_w : $a_w = \frac{UR}{100}$

- Isoterma: $m \times a_w$

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

✓ Método alternativo

▪ Equipamentos e utensílios:

- Balança de precisão
- Porta amostra com tampa (vedação)
- Dois dessecadores grandes de vidro
- Estufa com um bom controle de temperatura
- Medidor de a_w

S I A N
Simpósio de Alimentos e Nutrição

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Procedimentos (adsorção):
 - Pesar uma massa representativa em capsulas (aferir massa) do r
 - Determinar a matéria seca da a
 - Desidratar a
 - sílica gel sob
 - Colocar as c tra em
 - dessecador (UR \approx 100%)
 - Colocar o dessecador com as cápsula em estufa a T constante



OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Procedimentos (adsorção):
 - Retirar cápsulas em par (tempos crescentes)
 - tampar cápsulas → após 5 min (“pseudo-equilíbrio”) pesar a amostra e medir a a_w → retornar cápsulas ao dessecador
 - Repetir o procedimento anterior até a amostra obter $a_w > 0,9$
 - Para interromper o processo → fechar as cápsulas e manter no dessecador e na estufa

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Procedimentos (dessorção):
 - Após adsorção → manter as cápsulas com amostra no dessecador com água por 24 hs
 - Colocar as cápsulas/amostra em dessecador com sílica gel (UR muito baixa)
 - Colocar o dessecador com as cápsulas em estufa a T constante
 - Retirar cápsulas em par (mesmo procedimento da adsorção) → repetir procedimento até a amostra obtida



OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Cálculo da umidade:

$$m = \frac{m_e - m_s}{m_s} \times 100$$

m = umidade da amostra (g/100 g bs);

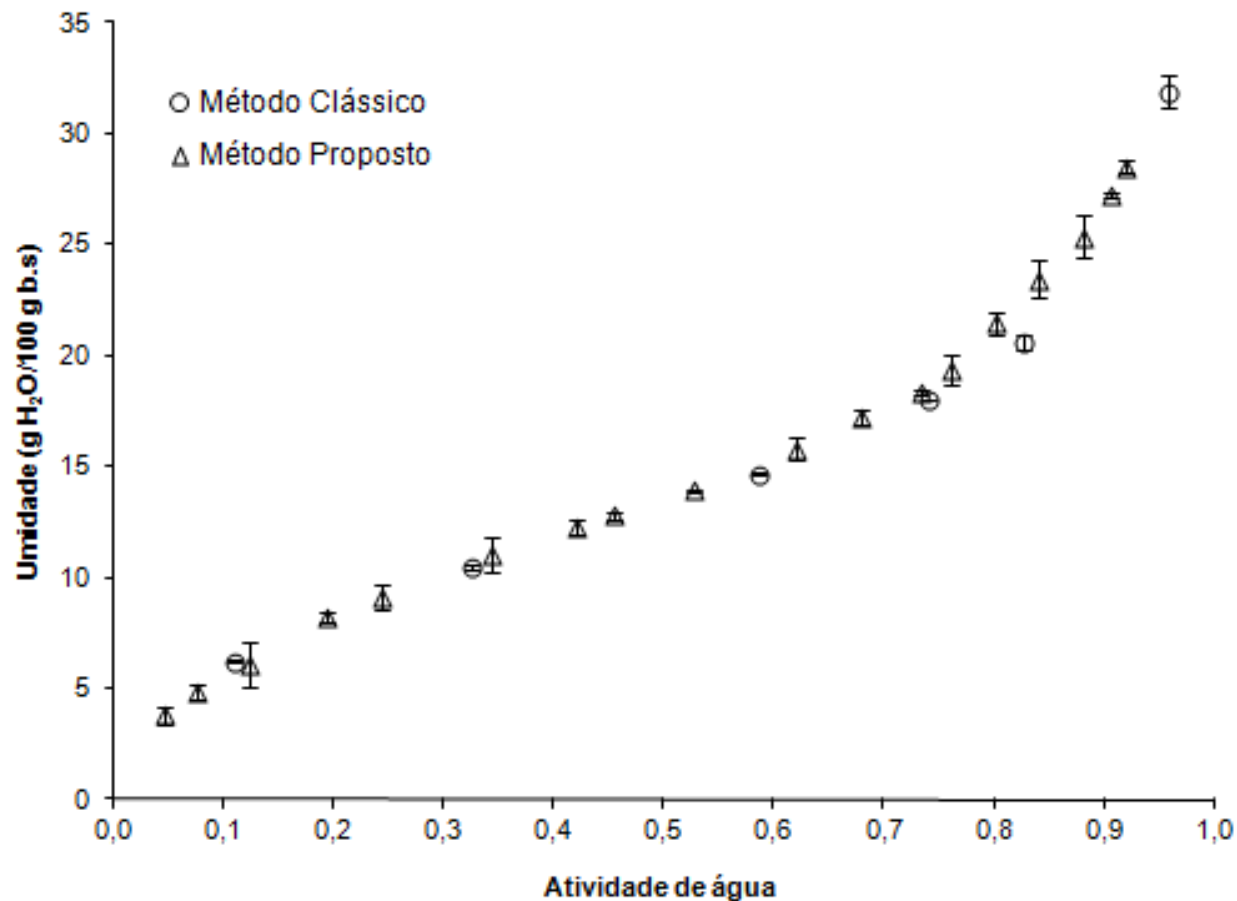
m_e = massa da amostra no equilíbrio (g);

m_s = matéria seca da amostra (g)

- Isoterma: $m \times a_w$

SIMPÓSIO DE ALIMENTOS E NUTRIÇÃO

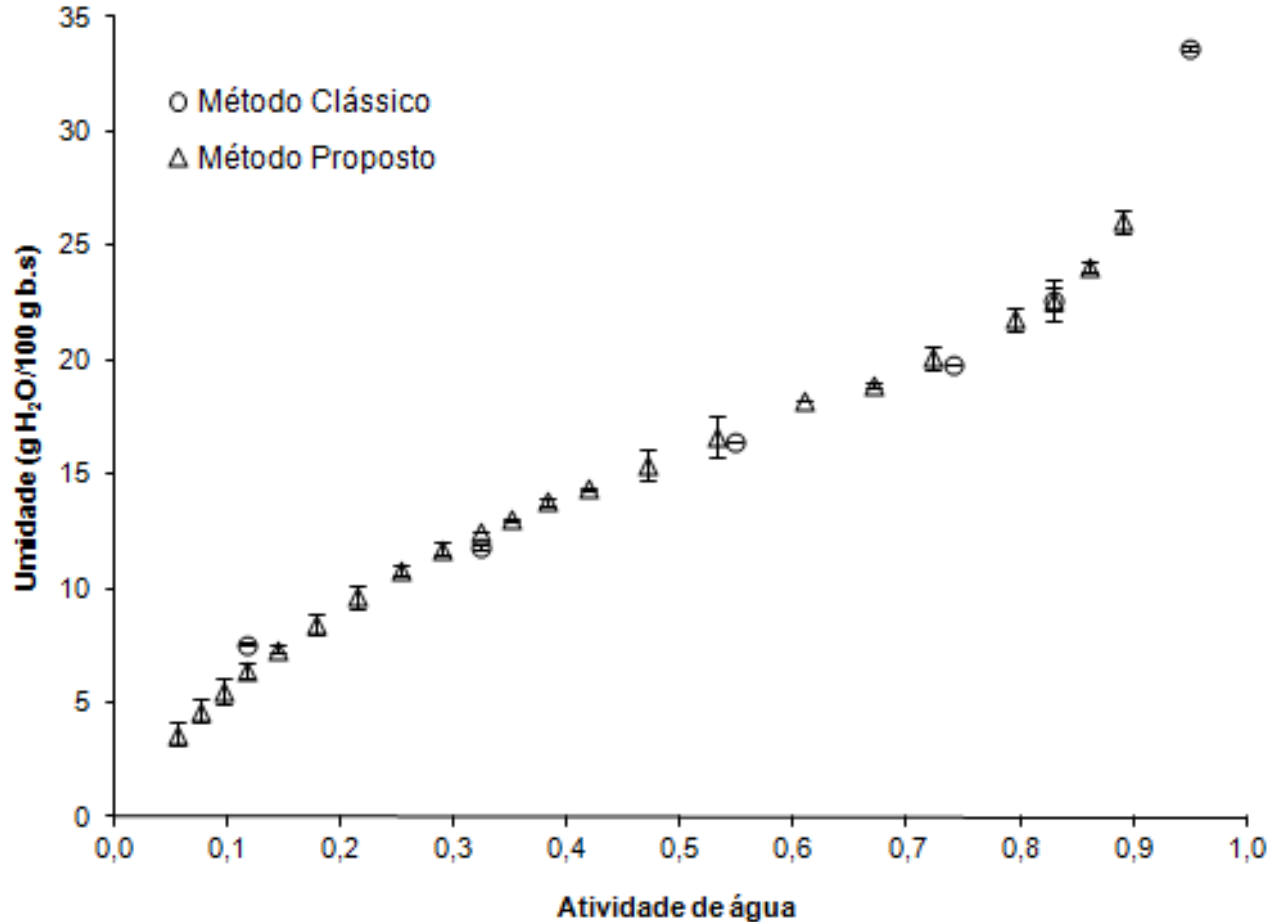
VALIDAÇÃO DO MÉTODO ALTERNATIVO



Isoterma de adsorção da fécula de mandioca 25°C

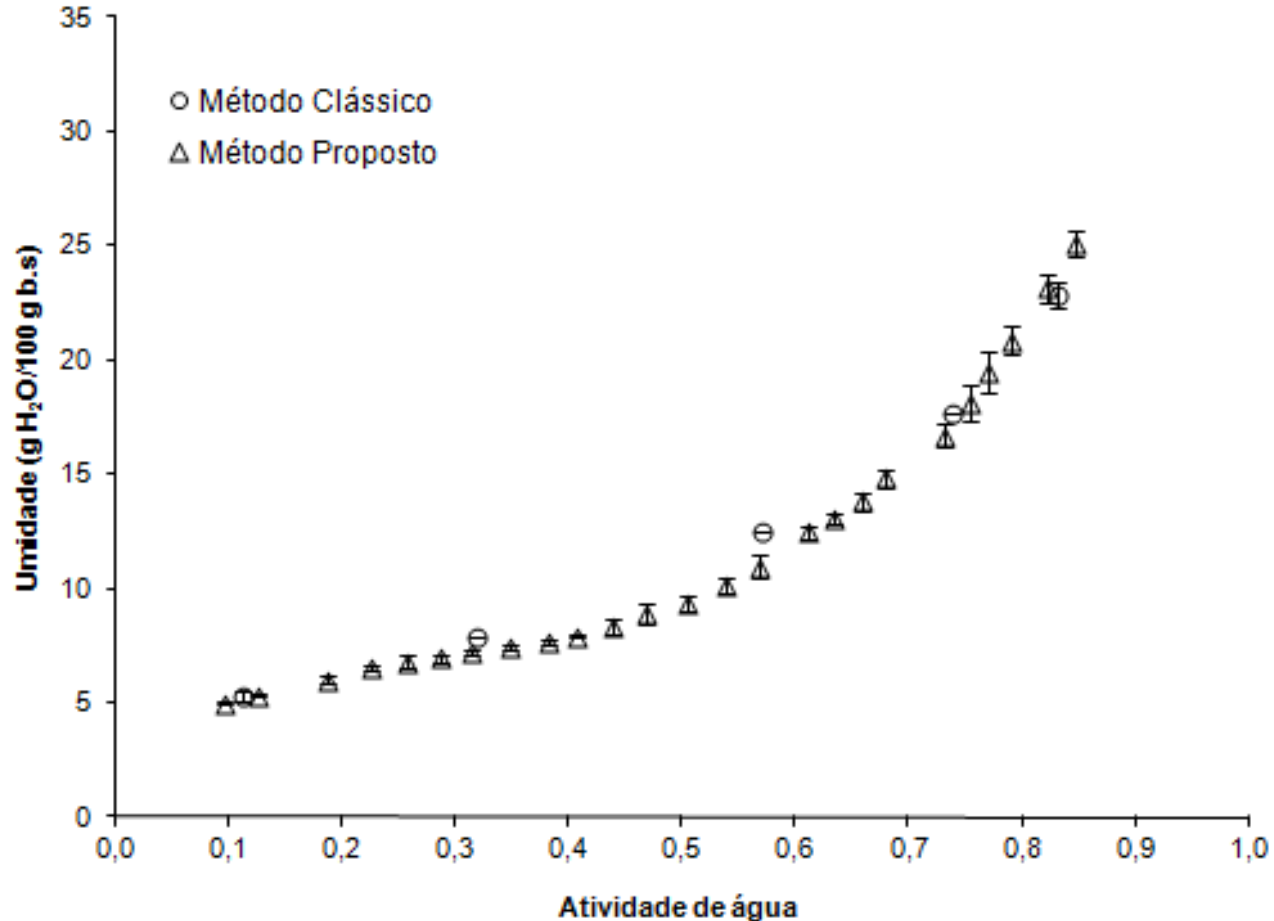
Souza, T. C. L.; Souza, H. A. L.; Pena, R. S. A rapid method to obtaining moisture sorption isotherms of a starchy product. *Starch/Stärke*, v. 65, p. 433-436, 2013. <https://doi.org/10.1002/star.201200184>

VALIDAÇÃO DO MÉTODO ALTERNATIVO



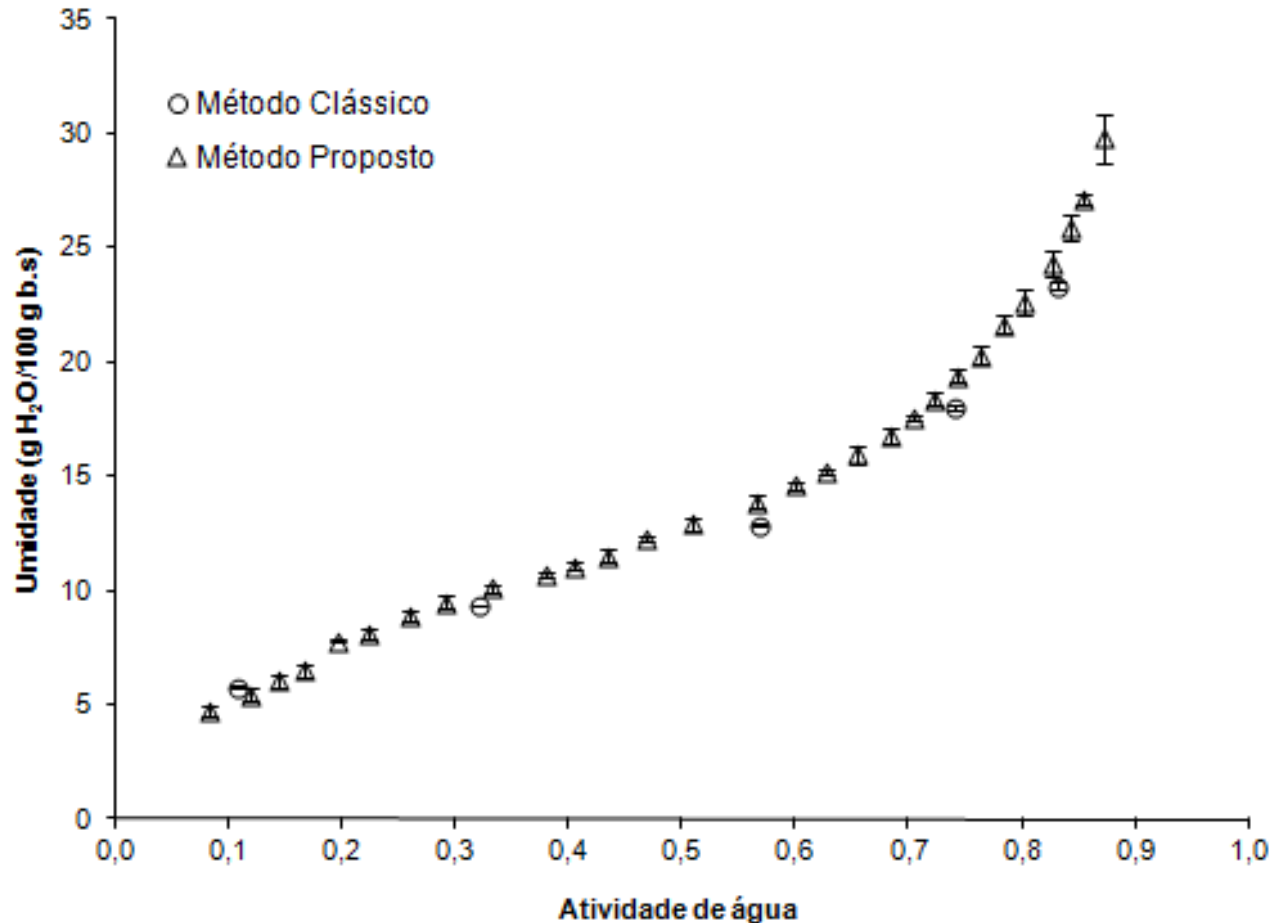
Isoterma de dessorção da fécula de mandioca 25°C

VALIDAÇÃO DO MÉTODO ALTERNATIVO



Isoterma de adsorção de isolado protéico 25°C

VALIDAÇÃO DO MÉTODO ALTERNATIVO



Isoterma de dessorção de isolado protéico 25°C

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

✓ Uso de equipamento

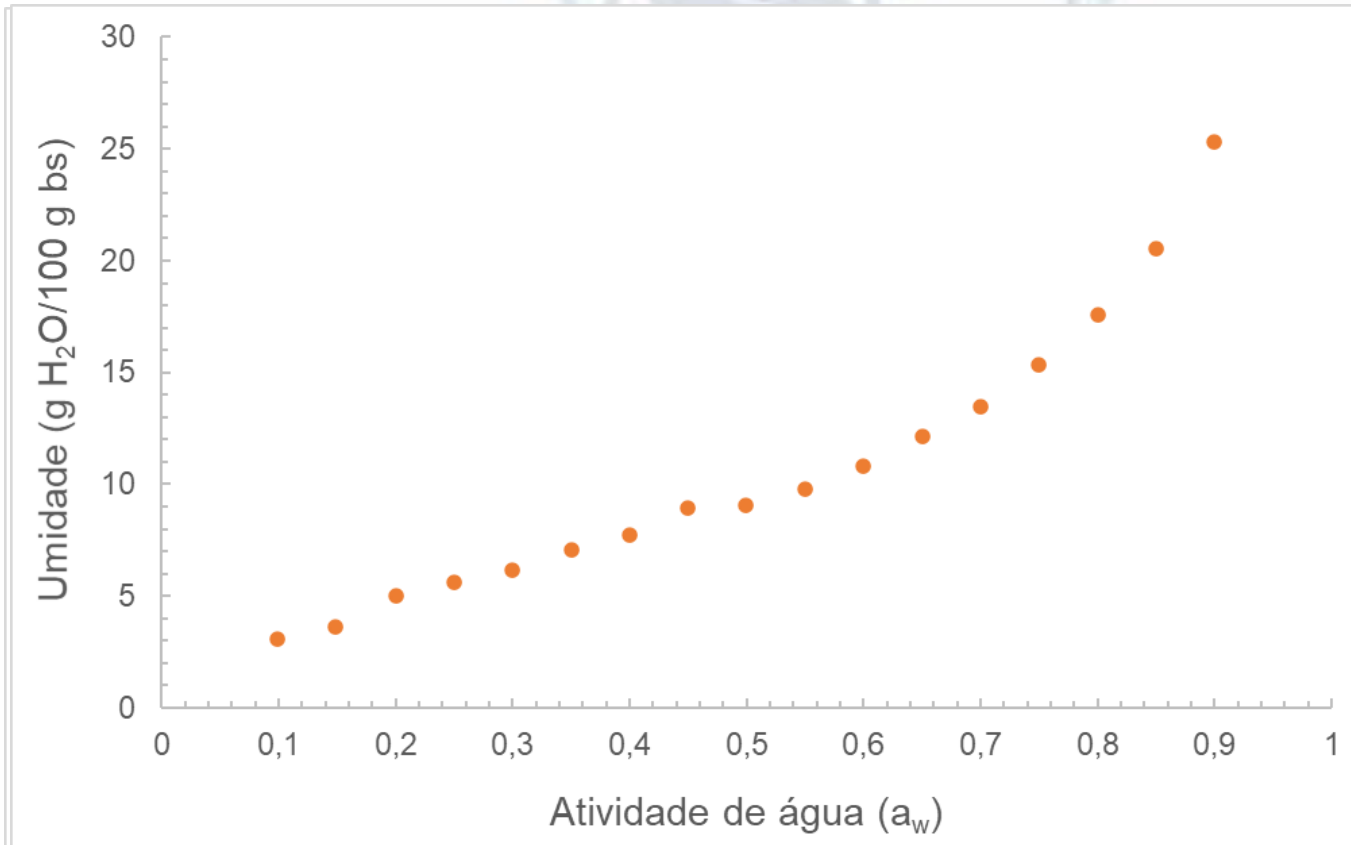


Analizador de sorção de vapor - VSA

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

▪ Métodos:

- Dynamic Dew Point Isotherm (DDI)
- Dynamic Vapor Sorption (DVS) → equilíbrio



OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- **Procedimentos:**
 - Para adsorção → desidratar a amostra em dessecador com sílica gel sob vácuo (24 hs)
 - Para dessorção → umedecer a amostra em dessecador com água (24 hs)
 - Programar o equipamento → seguir as orientação da tela
 - Ao final da corrida → determinar a matéria seca da amostra
 - Ligar o equipamento 30 min antes da análise

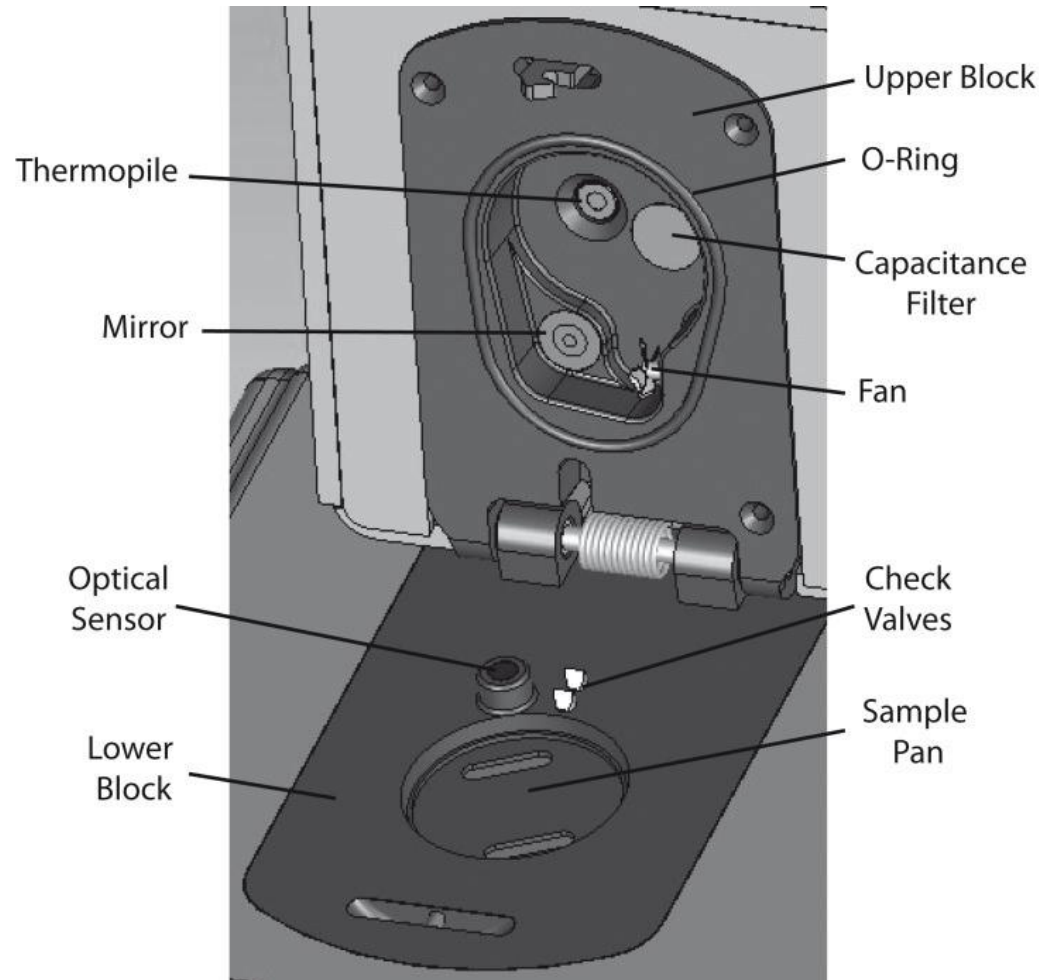
OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- **Princípio de funcionamento:**



OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Visão geral da “cabeça”:



OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

▪ Exemplo de programação (DDI):

Stage Information ×

SETUP STAGES

i No VSA device connected
You can only save and load configurations on this page. Please connect a VSA device to continue testing.

Select Device: ▼ Connect

Name: Initial Moisture Content: Dry Basis ▼ % Load Configuration Save Configuration

Stages + -

1: DDI, 0.100 aw, 0.900 aw	Stage Type: DDI ▼	<input type="checkbox"/> Current
	Start (aw): <input type="text" value="0.1000"/>	<input type="checkbox"/> Current
	Final (aw): <input type="text" value="0.9000"/>	<input type="checkbox"/> Off
	Temperature (°C): <input type="text" value="25.00"/>	<input type="checkbox"/> Off
	Resolution (aw): <input type="text" value="0.0100"/>	
	Flow (ml/min): <input type="text" value="100.0"/>	
	Timeout: <input type="text"/>	Minutes ▼ <input checked="" type="checkbox"/> Off
	Loop: <input checked="" type="radio"/> On <input type="radio"/> Off	

OK

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Exemplo de programação (DVS):

Stage Information ✕

SETUP STAGES

ⓘ No VSA device connected
You can only save and load configurations on this page. Please connect a VSA device to continue testing.

Select Device:

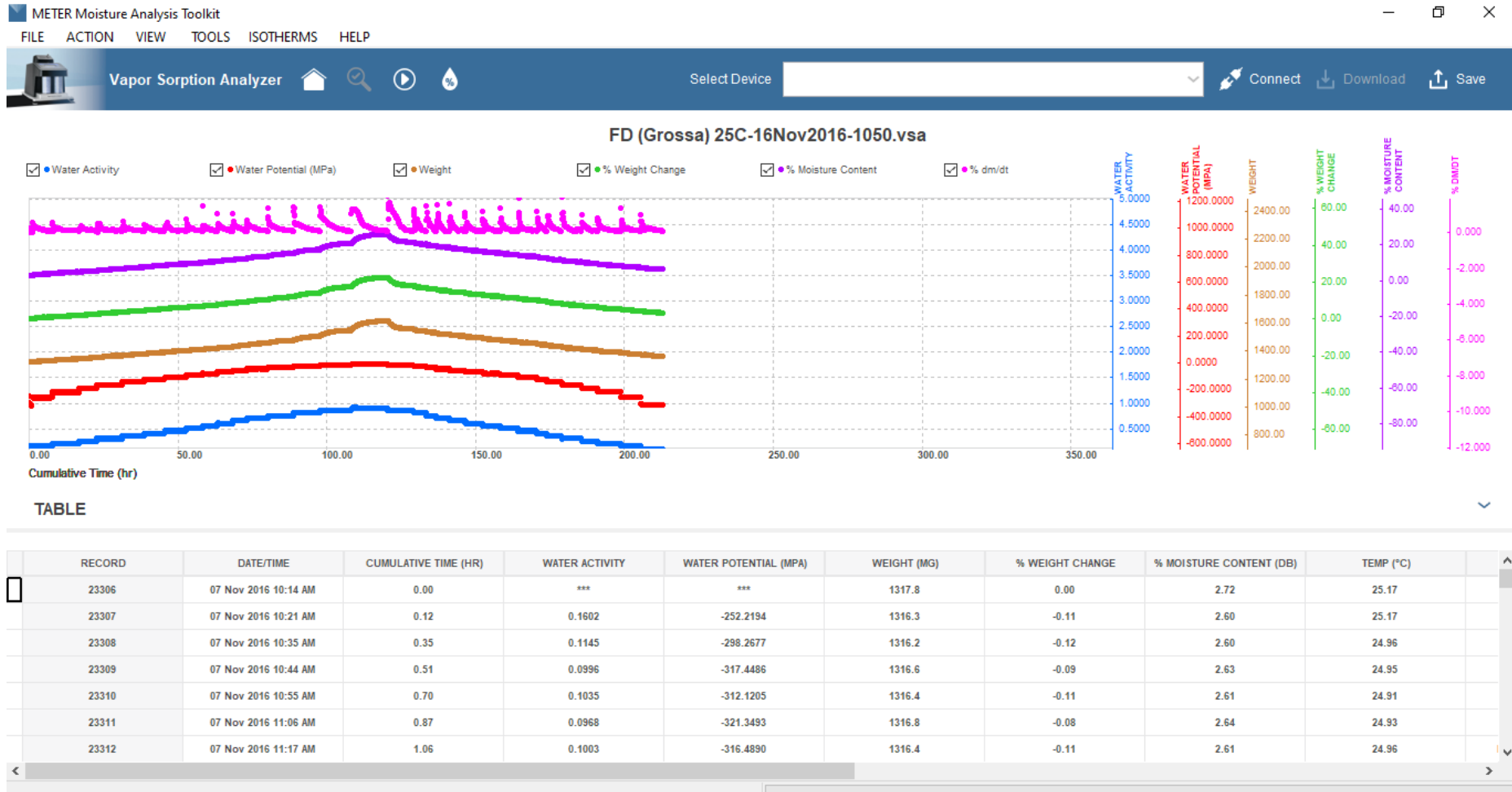
Name: Initial Moisture Content: %

Stages

1: DVS, 0.100 aw, 0.900 aw	Stage Type:	<input type="text" value="DVS"/>
	Start (aw):	<input type="text" value="0.1000"/> <input type="checkbox"/> Current
	Final (aw):	<input type="text" value="0.9000"/> <input type="checkbox"/> Current
	Temperature (°C):	<input type="text" value="25.00"/> <input type="checkbox"/> off
	Step (aw):	<input type="text" value="0.0500"/>
	Trigger (%/hr):	<input type="text" value="0.050"/> <input type="text" value="2 events"/>
	Timeout:	<input type="text" value=""/> <input type="text" value="Minutes"/> <input checked="" type="checkbox"/> Off
	Loop:	<input checked="" type="radio"/> On <input type="radio"/> Off

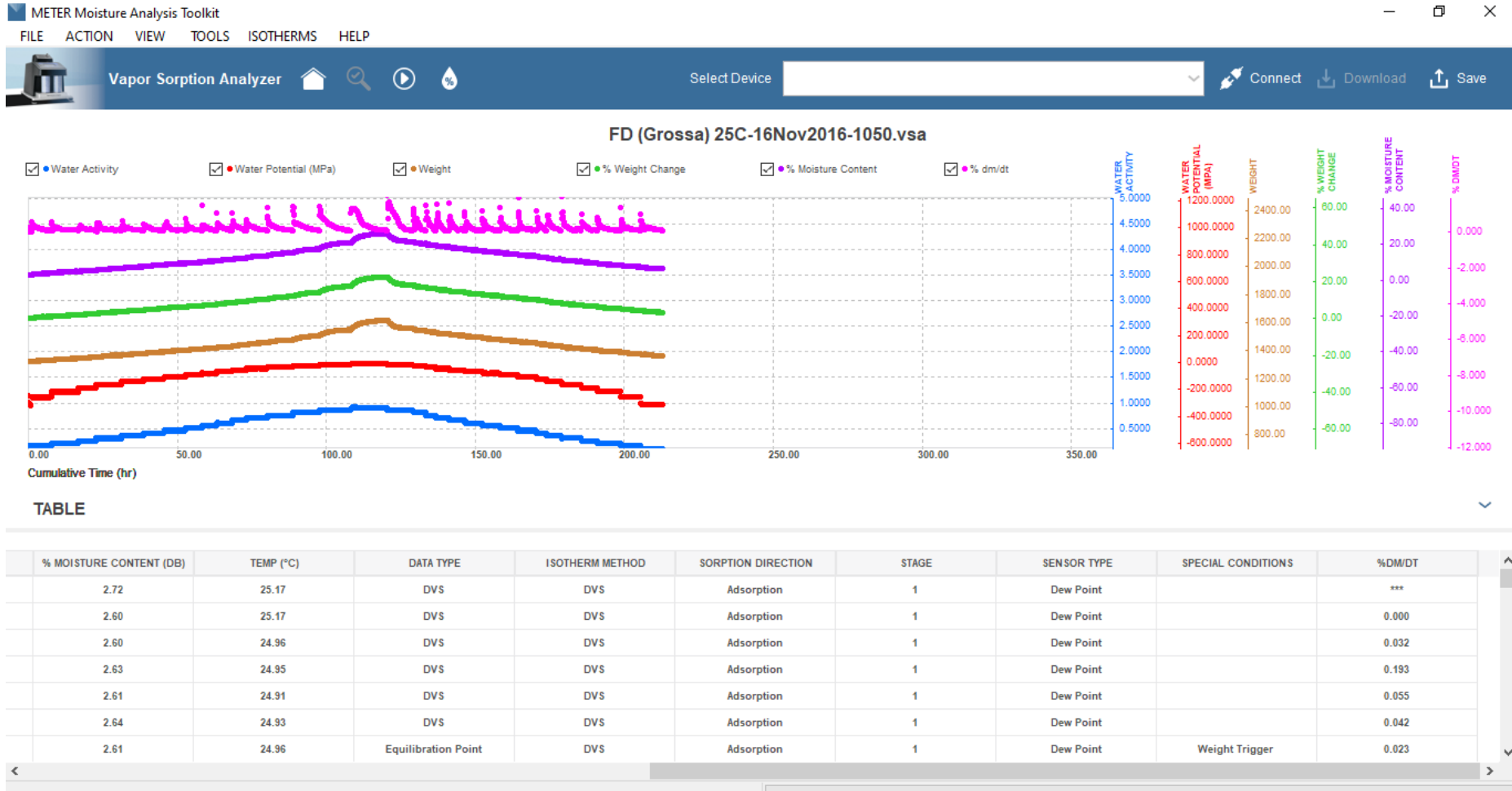
OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

▪ Tela de saída de dados (DVS):



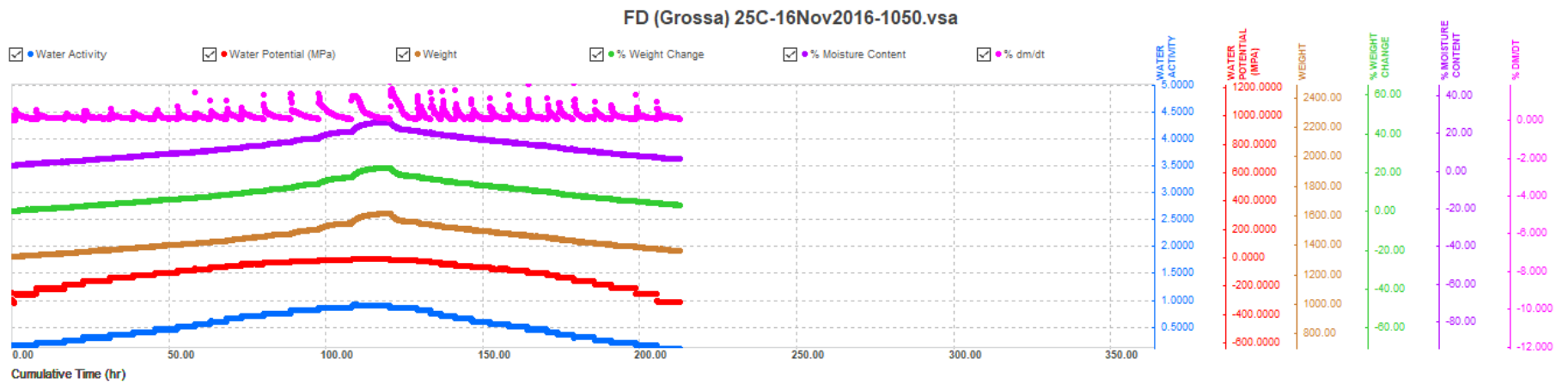
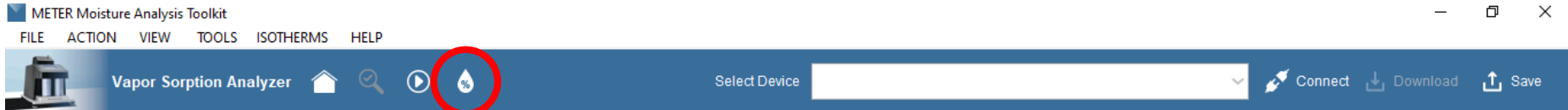
OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

▪ Tela de saída de dados (DVS):



OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

■ Cálculo da umidade:



TABLE

% MOISTURE CONTENT (DB)	TEMP (°C)	DATA TYPE	ISOTHERM METHOD	SORPTION DIRECTION	STAGE	SENSOR TYPE	SPECIAL CONDITIONS	%DM/DT
2.72	25.17	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		***
2.60	25.17	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0.000
2.60	24.96	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0.032
2.63	24.95	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0.193
2.61	24.91	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0.055
2.64	24.93	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0.042
2.61	24.96	Equilibration Point	DVS	Adsorption	1	Dew Point	Weight Trigger	0.023

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Cálculo da umidade:

Configure

Moisture Content

Wet Basis

Dry Weight

% Weight Change Reference

Initial Weight

OK Cancel

Configure

Moisture Content

Wet Basis

Dry Basis

Wet Basis

% Weight Change Reference

Initial Weight

OK Cancel

Configure

Moisture Content

Dry Basis

Dry Weight

Dry Weight

Initial Moisture Content

% Weight Change Reference

Initial Weight

OK Cancel

Configure

Moisture Content

Dry Basis

Dry Weight

% Weight Change Reference

Initial Weight

Initial Weight

Minimum Weight

Beginning Stage Weight

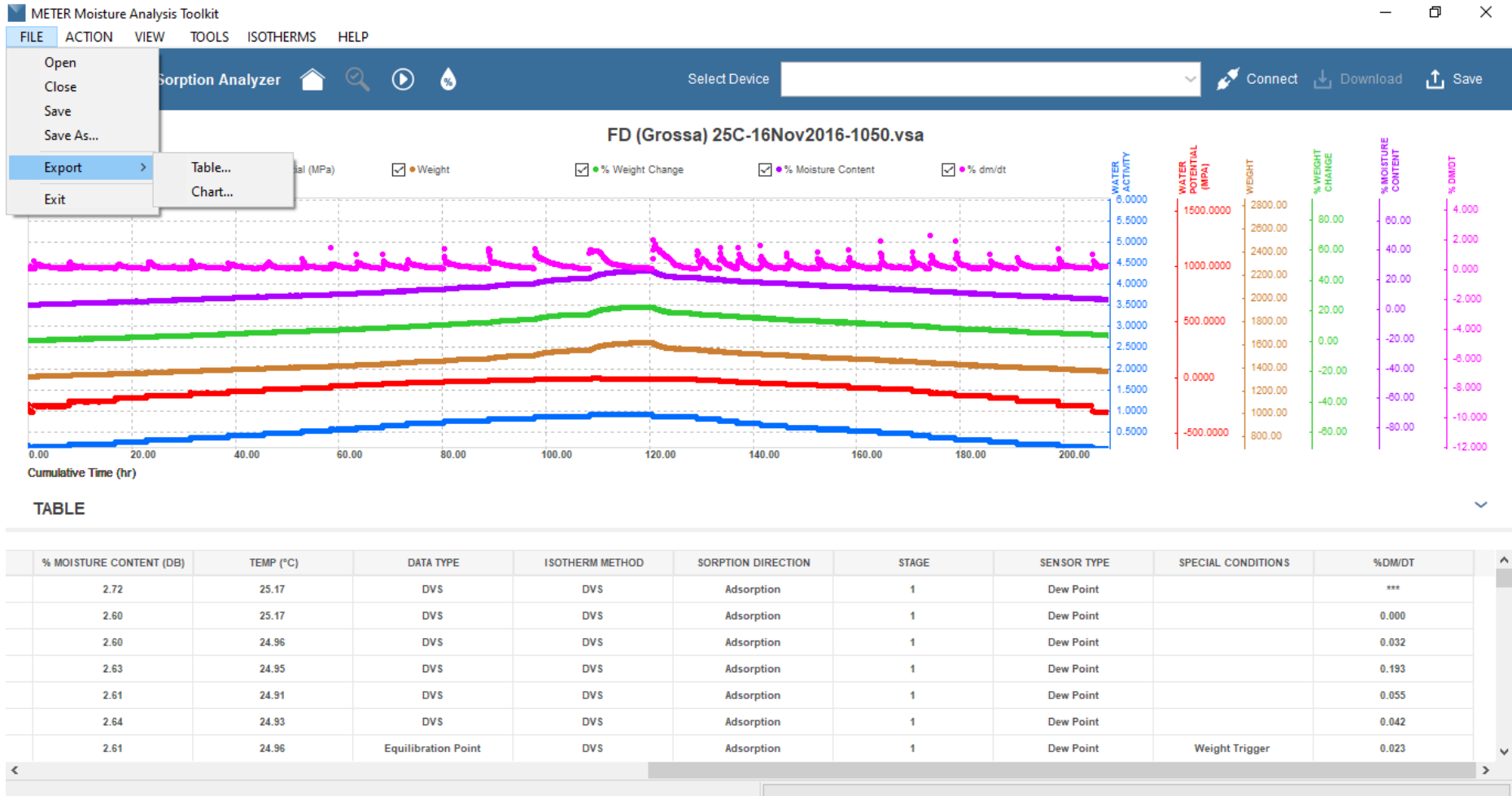
Custom

OK Cancel

MS (mg) ou umidade (%)

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

Exportar dados:



OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

Dados exportados:

Record	Date/Time	Cumulative Time (min)	Water Activity	Water Potential (MPa)	Weight (mg)	% Weight Change	% Moisture Content (db)	Temp (°C)	Data Type	Isotherm Method	Sorption Direction	Stage	Sensor Type	Special Conditions	% dm/dt
23306	07/11/2016 10:14:08	0,0	0,1602	-252,2194	1317,8	0,00%	2,60%	25,17*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,000%
23307	07/11/2016 10:21:17	7,2	0,1602	-252,2194	1316,3	-0,11%	2,60%	25,17*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,000%
23308	07/11/2016 10:35:17	21,1	0,1145	-298,2677	1316,2	-0,12%	2,60%	24,96*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,032%
23309	07/11/2016 10:44:45	30,6	0,0996	-317,4486	1316,6	-0,09%	2,63%	24,95*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,193%
23310	07/11/2016 10:55:57	41,8	0,1035	-312,1205	1316,4	-0,11%	2,61%	24,91*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,055%
23311	07/11/2016 11:06:36	52,5	0,0968	-321,3493	1316,8	-0,08%	2,64%	24,93*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,042%
23312	07/11/2016 11:17:51	63,7	0,1003	-316,4890	1316,4	-0,11%	2,61%	24,96*	Equilibration Point	DVS	Adsorption	1	Dew Point	Weight Trigger	0,023%
23313	07/11/2016 11:26:31	72,4	0,1501	-261,0086	1317,4	-0,03%	2,69%	24,96*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,525%
23314	07/11/2016 11:35:07	81,0	0,1499	-261,1851	1317,4	-0,03%	2,69%	24,95*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,002%
23315	07/11/2016 11:43:11	89,0	0,1498	-261,2726	1318,0	0,02%	2,74%	24,95*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,219%
23316	07/11/2016 11:51:06	97,0	0,1494	-261,6397	1318,9	0,08%	2,81%	24,95*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,299%
23317	07/11/2016 11:58:28	104,3	0,1507	-260,4578	1318,5	0,05%	2,77%	24,96*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,273%
23318	07/11/2016 12:03:44	109,6	0,1461	-264,7909	1319,7	0,14%	2,87%	25,03*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,317%
23319	07/11/2016 12:08:56	114,8	0,1506	-260,6322	1320,1	0,17%	2,90%	25,05*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,354%
23320	07/11/2016 12:14:08	120,0	0,1511	-260,1794	1319,9	0,16%	2,88%	25,06*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,321%
23321	07/11/2016 12:19:19	125,2	0,1517	-259,6347	1319,8	0,15%	2,88%	25,06*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,320%
23322	07/11/2016 12:25:05	130,9	0,1455	-265,3619	1320,2	0,18%	2,91%	25,04*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,325%
23323	07/11/2016 12:31:58	137,8	0,1518	-259,4569	1320,1	0,17%	2,90%	24,96*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,299%
23324	07/11/2016 12:37:10	143,0	0,1463	-264,6026	1320,9	0,24%	2,96%	25,03*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,252%
23325	07/11/2016 12:42:22	148,2	0,1513	-259,9938	1320,9	0,24%	2,96%	25,05*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,263%
23326	07/11/2016 12:47:34	153,4	0,1533	-258,1876	1321,2	0,26%	2,99%	25,06*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,219%
23327	07/11/2016 12:52:45	158,6	0,1460	-264,8958	1321,6	0,29%	3,02%	25,05*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,236%
23328	07/11/2016 12:57:59	163,8	0,1524	-259,0000	1322,7	0,37%	3,10%	25,06*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,227%
23329	07/11/2016 13:05:15	171,1	0,1517	-259,5624	1320,8	0,23%	2,95%	24,98*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,217%
23330	07/11/2016 13:10:26	176,3	0,1460	-264,8825	1322,2	0,33%	3,06%	25,03*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,207%
23331	07/11/2016 13:15:39	181,5	0,1525	-258,9053	1322,6	0,36%	3,09%	25,05*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,219%
23332	07/11/2016 13:21:38	187,5	0,1482	-262,8289	1322,6	0,36%	3,09%	25,04*	DVS	DVS	Adsorption	1	Dew Point		0,207%

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO

✓ Cálculo da monocamada

▪ Monocamada BET

$$m = \frac{m_0 C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$$

Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

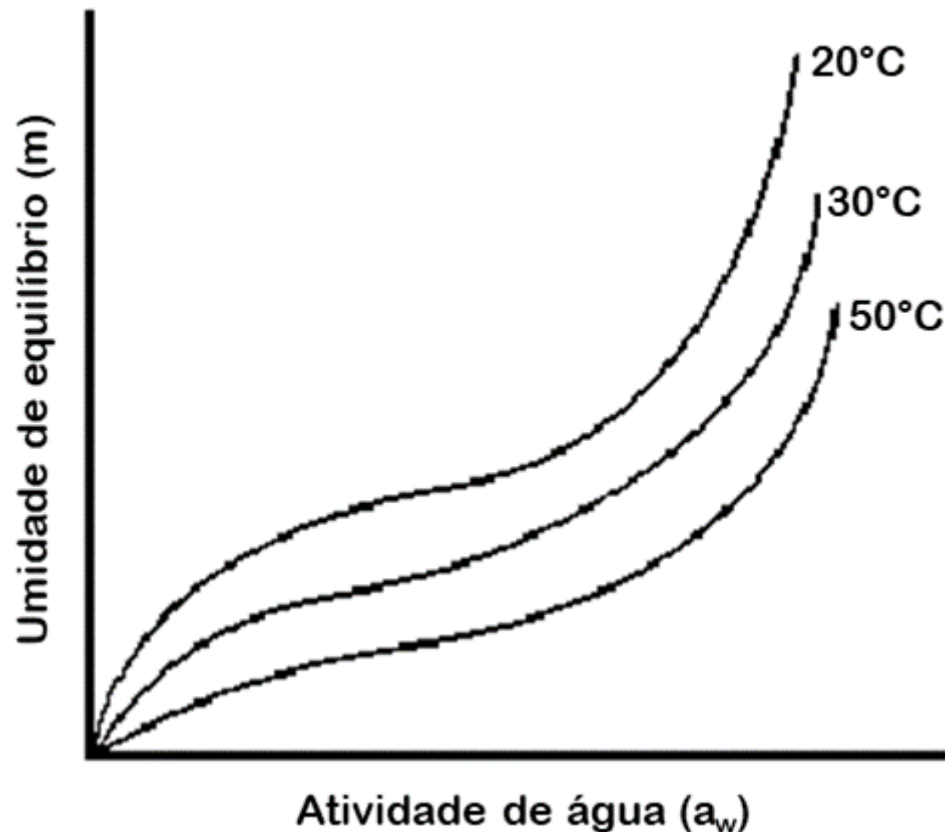
▪ Monocamada GAB

$$m = \frac{m_0 c k a_w}{[(1 - k a_w)(1 + (c - 1)k a_w)]}$$

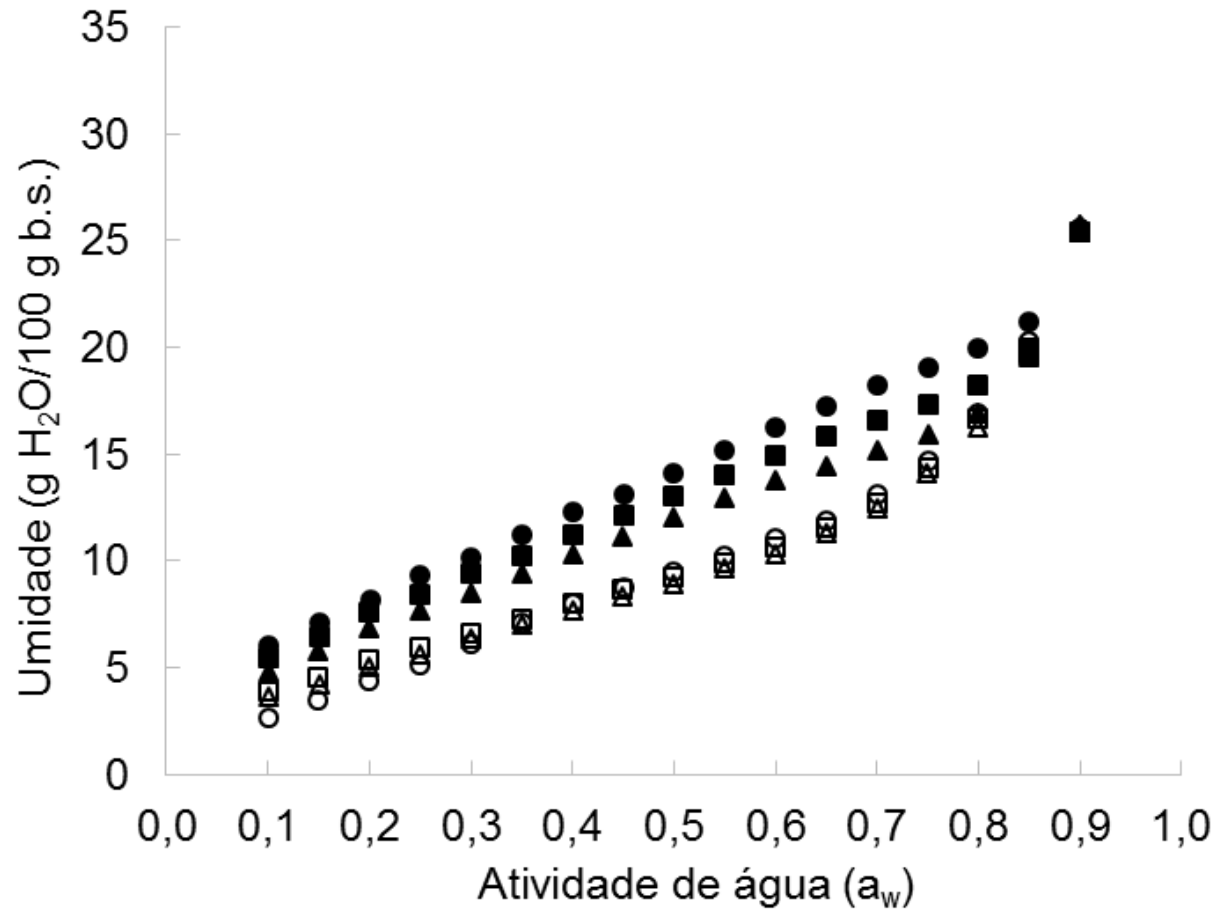
Maroulis, Z. B.; Tsami, E.; Arinos-Kouris, D.; Saravacos, G. D. Application of the GAB model to the sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering*, v.7, n.1, p.63-70, 1988.

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- ✓ Efeito da temperatura sobre o equilíbrio higroscópico

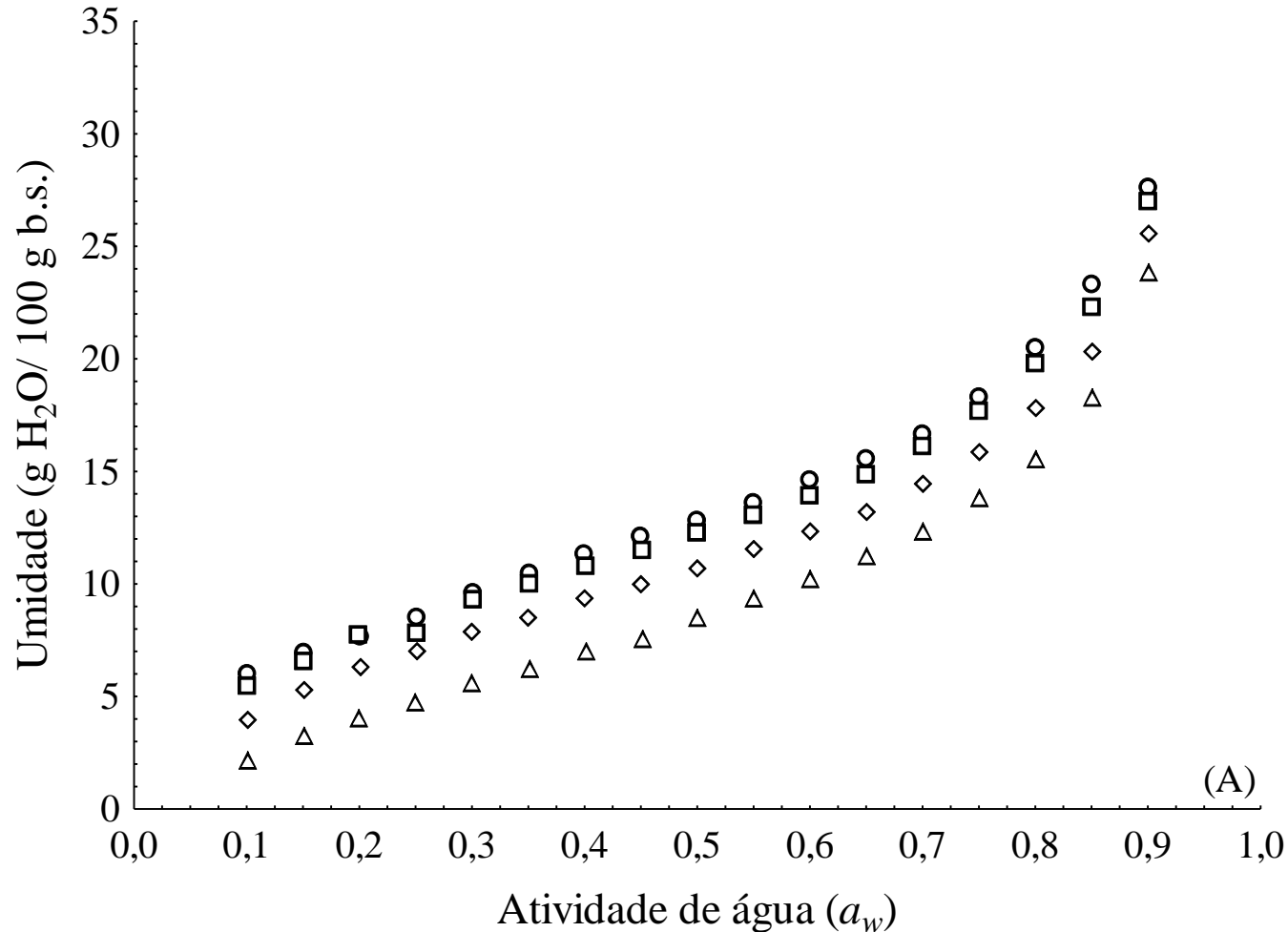


CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO



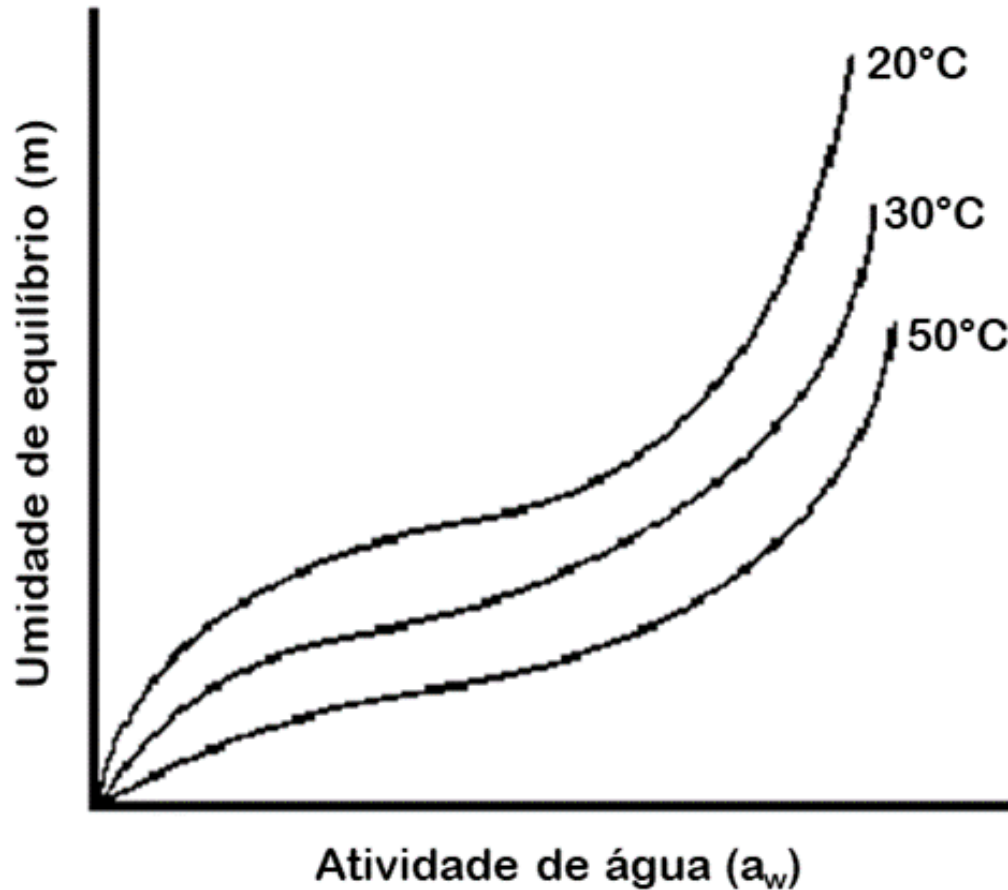
Isotermas de adsorção (○ 25°C, □ 35°C, △ 45°C) e dessorção (● 25°C, ■ 35°C e ▲ 45°C) de umidade para a farinha de mandioca do grupo d'água

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO



Isotermas de adsorção de umidade para a farinha de tapioca (ZB). 25°C (○), 35°C (□), 45°C (◇) e 55°C (△)

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO



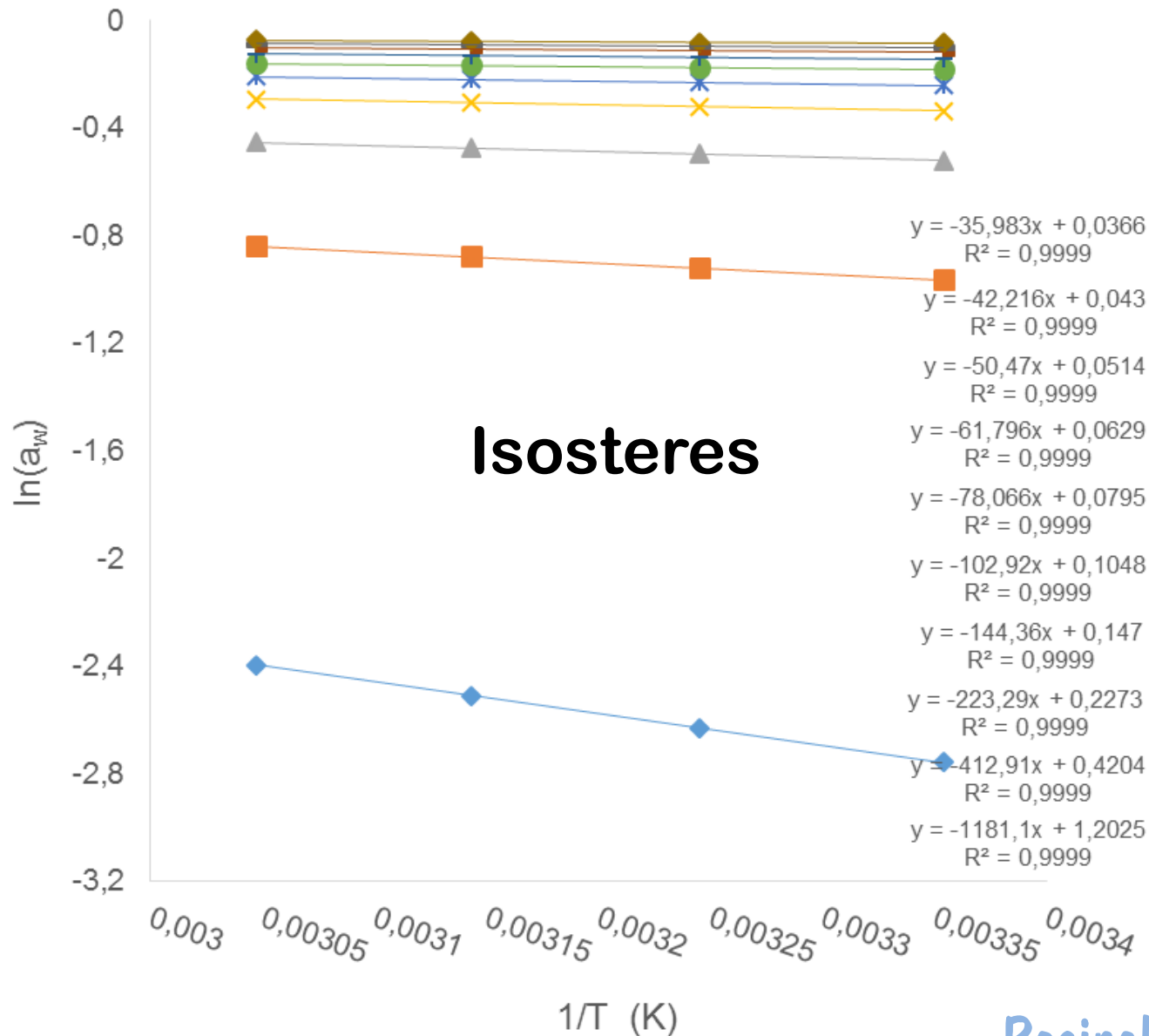
co de sorção
al de sorção (Q_{st})

λ

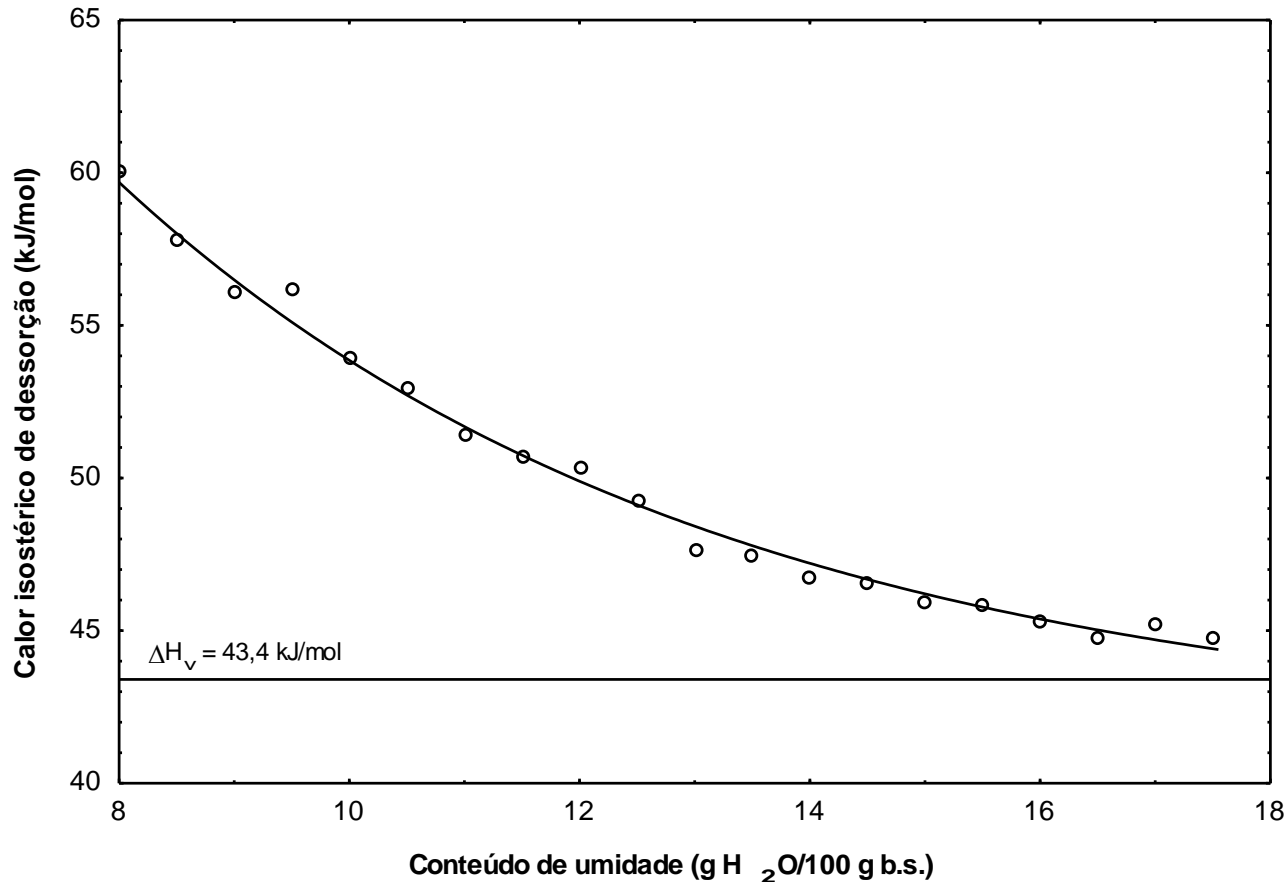
sostérico líquido
us-Clapeyron

$$\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} = \frac{-Q_{st}}{R} \rightarrow (\ln a_w)_m = \frac{-Q_{st}}{R} \times \frac{1}{T}$$

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO

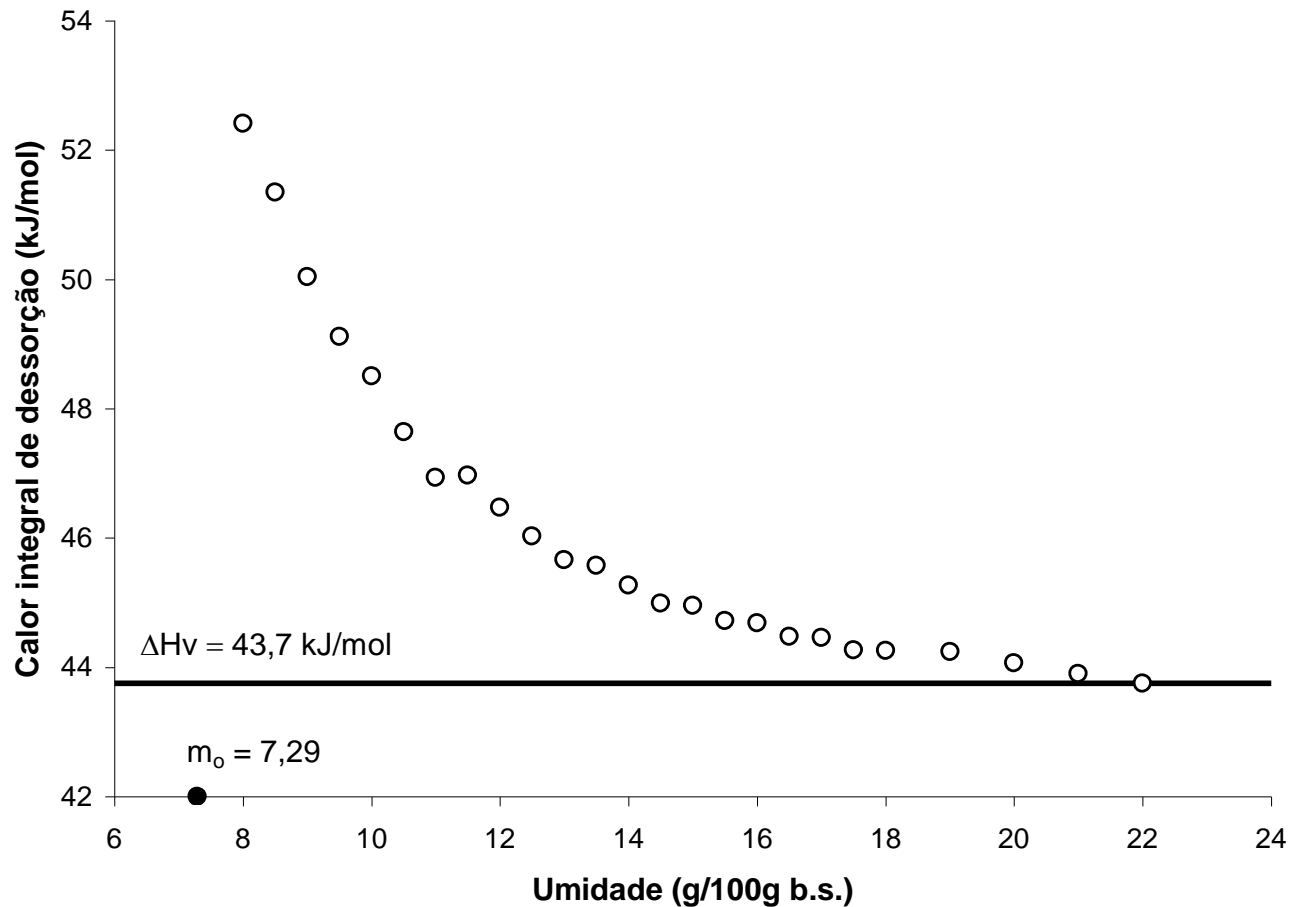


CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO



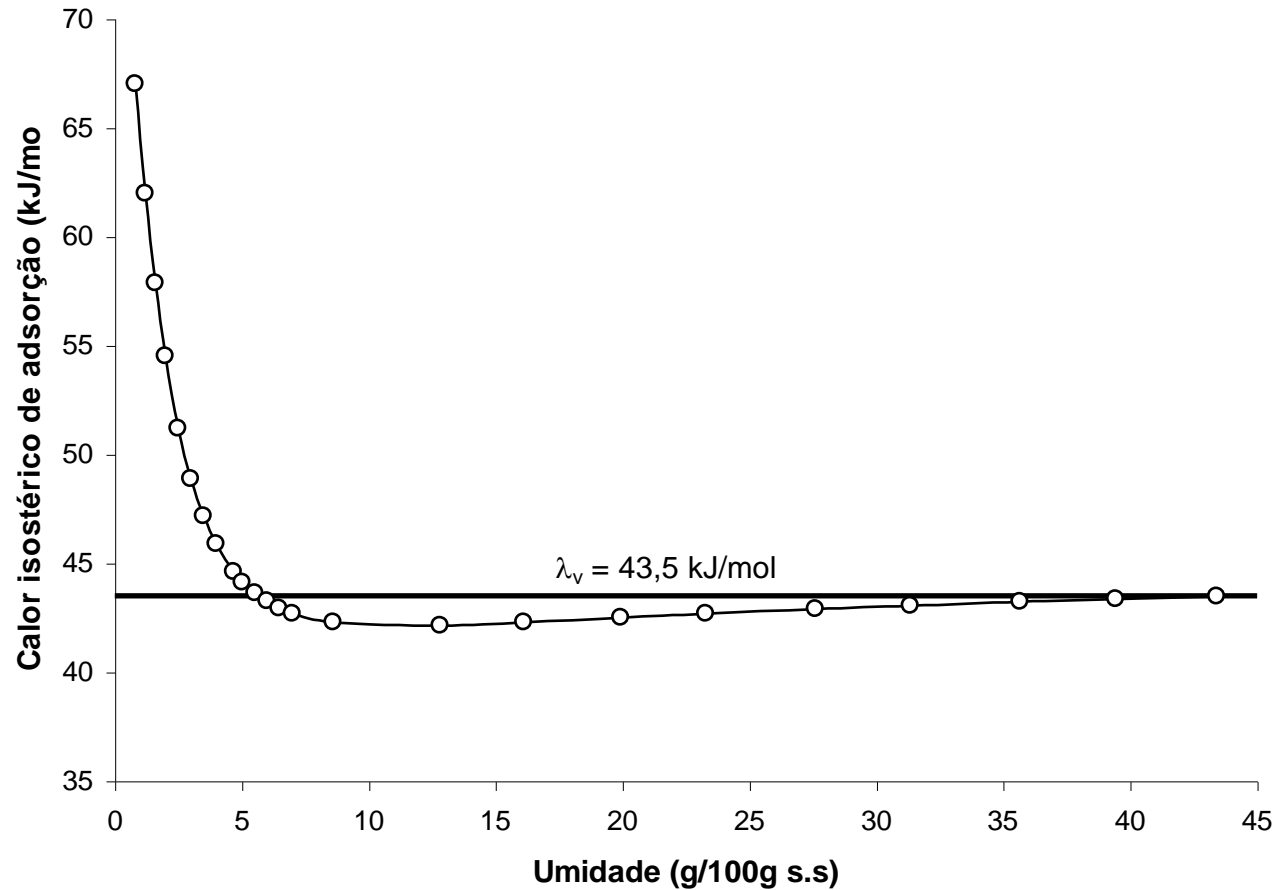
Calor isostérico de dessorção para o açaí comercial em pó

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO



Calor isostérico de dessorção para o resíduo de camarão-rosa

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO



Calor isostérico de dessorção para a farinha de pupunha

CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- ✓ Outras propriedades de sorção:
 - Entalpia e entropia diferencial
 - Energia livre de Gibbs
 - Teoria da compensação entalpia-entropia
 - Entalpia e entropia integral

Araújo, A. L.; Pena, R. S. Moisture desorption behavior and thermodynamic properties of pulp and seed of jambolan (*Syzygium cumini*). *Heliyon*, v. 8, p. e09443, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09443>

Silva, D. A.; Pena, R. S. Thermodynamic properties of Buriti (*Mauritia flexuosa*) tree gum. *Food Science and Technology*, Campinas, v. 38, n. 3, p. 390-398, 2018. <https://doi.org/10.1590/fst.02917>

PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- ✓ **Modelagem matemática:**
 - **Centenas de modelos**
 - **Modelos teóricos** → **BET e GAB**
 - **Modelos semiempíricos** → **Ferro-Fontan, Handerson e Halsey**
 - **Modelos empíricos** → **Oswin e Smith**
 - **Limitações**

Labuza, T. P.; Altunakar, B. Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In: **Water Activity in Foods**. Ames: Blackwell Publishing, p. 109-154, 2007.

Peng, G.; Chen, X.; Wu, W.; Jiang, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 562-567, 2007.

PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

✓ Modelo de BET

▪ Processo de sorção é regulado por dois mecanismos:

1. *Cinética de Langmuir* → moléculas de H₂O adsorvidas em sítios específicos da superfície do produto → formação da m₀

2. *Condensação* → camadas subsequentes

$$m = \frac{m_0 C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$$

PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

✓ Modelo de GAB

- Mesmo princípio da formação da m_0 BET
- Considera diferentes mecanismos para a formação das multicamadas
- Apresenta um grau de liberdade adicional (a constante k) → mais versátil que BET

$$m = \frac{m_0 c k a_w}{[(1 - k a_w)(1 + (c - 1) k a_w)]}$$

PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- ✓ **Modelo de Smith**
 - **Descreve a parte final da isoterma de sorção de umidade de um biopolímero de alto peso molecular**
 - **Formação de multicamadas de H₂O por condensação → previnem a evaporação da primeira camada**

$$m = a - b \ln(1 - a_w)$$

PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

✓ Modelo de Handerson

- Bons ajustes para isotermas de proteínas globulares

$$m = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}}$$

✓ Modelo de Oswin

- Expansão da série de curvas “sigmóides”
- Bons ajustes para isotermas de alimentos ricos em amido, e carnes e legumes

$$m = a \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$$

PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

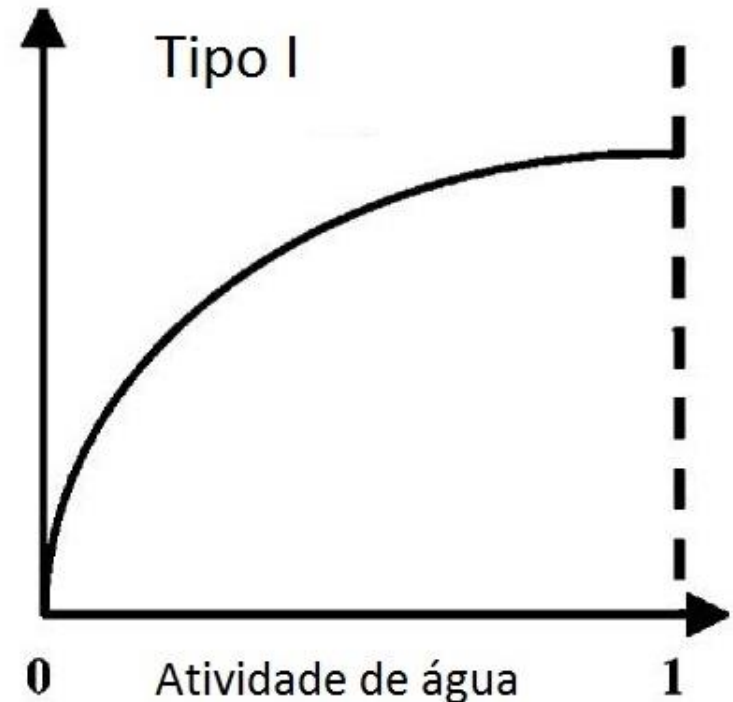
- ✓ Equação de Blahovec & Yanniotis
- Cinética de Langmuir + Lei de Raoult
- Modelo de Langmuir:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{C_L a_w}{1 + C_L a_w}$$

- Forma simplificada:

$$m = \frac{a_w}{a_1 + b_1 a_w}$$

- Onde: $a_1 = (C_L m_0)^{-1}$ e $b_1 = m_0^{-1}$



PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- Equação de Raoult para solução real:

$$a_w = \gamma \frac{n_o}{n_o + n_s}$$

- Forma simplificada:

$$m = \frac{a_w}{a_2 + b_2 a_w}$$

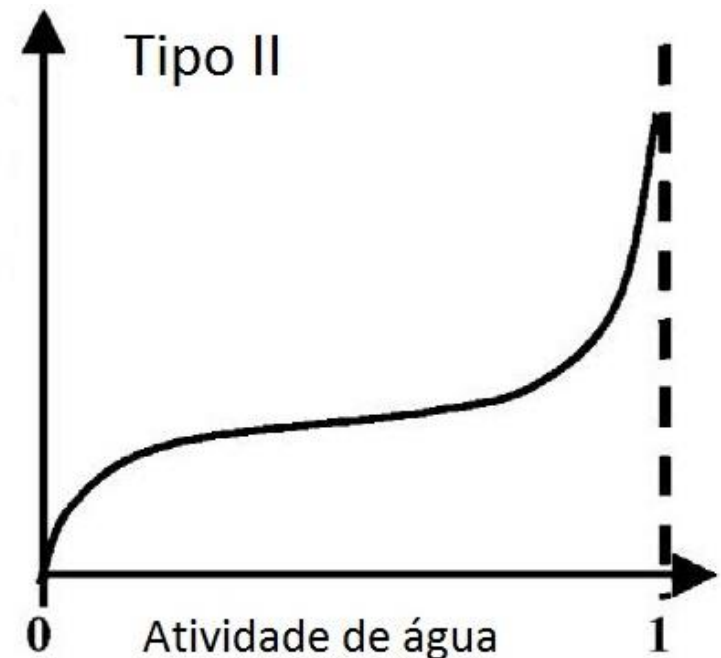
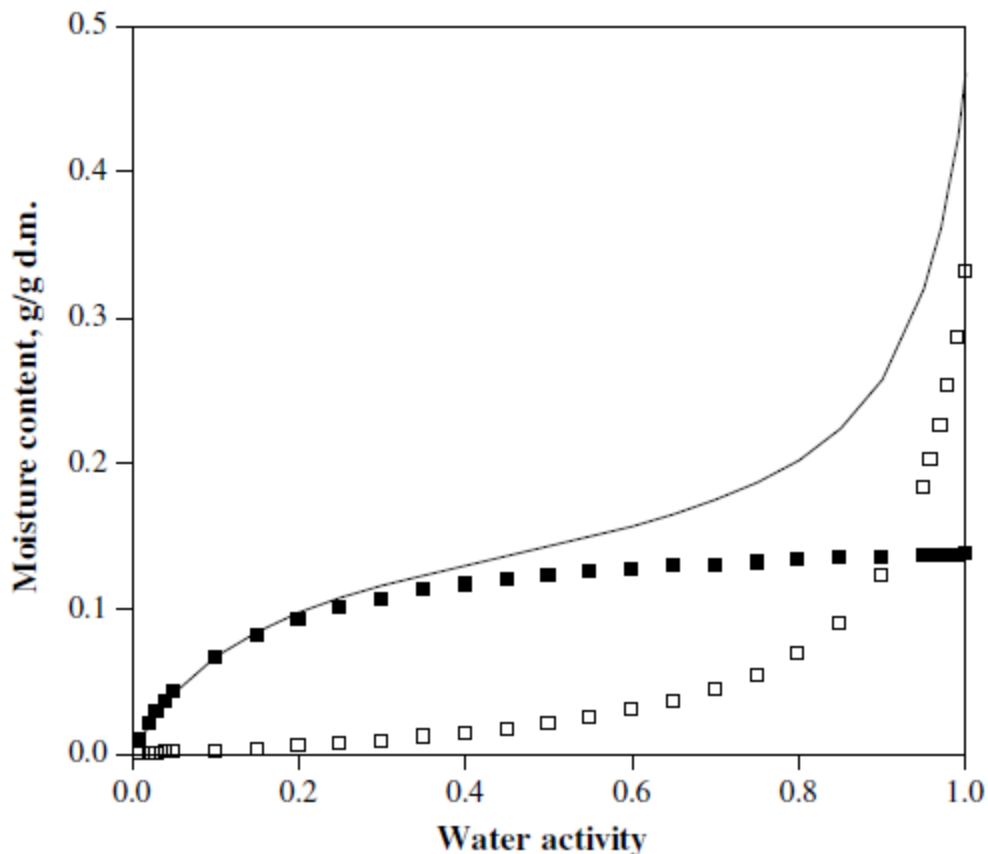
- Onde: $a_2 = \gamma/(18,02n_s)$ e $b_2 = (-18,02.n_s)^{-1}$



PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

- ✓ Equação de Blahovec & Yanniotis
- Combinando as equações simplificadas:

$$m = \frac{a_w}{a_1 + b_1 a_w} + \frac{a_w}{a_2 + b_2 a_w}$$



PREDIÇÃO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO

✓ Classificação de Blahovec & Yanniotis

Parameter/Type	D₁₀	R_{fi}	a_{wm}	X₄
I Langmuir-like isotherms	positive	positive	–	Less than X ₂ /X ₁
II Sigmoid isotherms				
More to the Langmuir-like	positive	negative	(0,1)	negative
More to the solution-like	positive	negative	(0,1)	positive
III Solution-like isotherms	negative	positive	–	Higher than X ₂ /X ₁

BLAHOVEC, J.; YANNIOTIS, S. Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, v. 91, p. 72-77, 2009.

YANNIOTIS, S.; BLAHOVEC, J. Model analysis of sorption isotherms. *LWT-Food Science and Technology*, v. 42, p. 1688-1695, 2009.



SIAN

Simpósio de Alimentos e Nutrição

OBRIGADO!

ROSINELSON DA SILVA PENA

(rspena@ufpa.br)