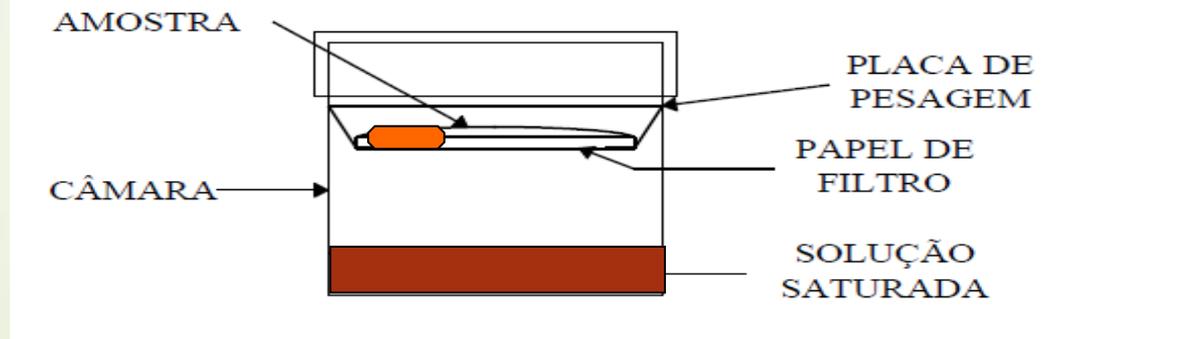


# **Atividade de água e isotermas de sorção**

Profa. Dra. Delia Rita Tapia Blácido

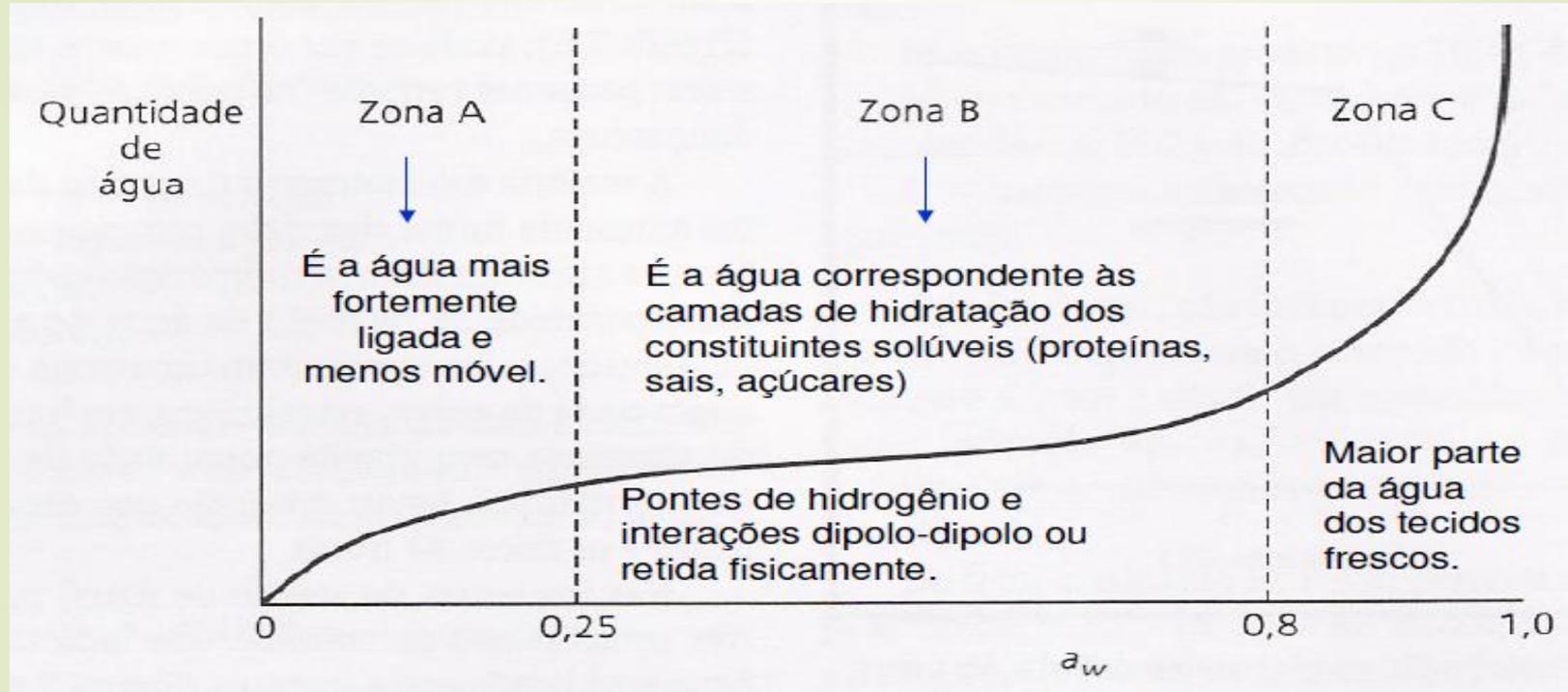
# Isotermas de sorção

As isotermas de sorção de água são gráficos que relacionam a quantidade de água de um alimento com sua atividade de água, o que é o mesmo, em função da umidade relativa da atmosfera que circunda o alimento, uma vez alcançado o equilíbrio a uma temperatura constante



Modelo de uma célula de equilíbrio por proximidade

# Isotermas de sorção



A maioria das isotermas de sorção apresentam forma sigmóide com pequenas variações conforme a estrutura física, a composição química, a temperatura e a capacidade de retenção de água do alimento.

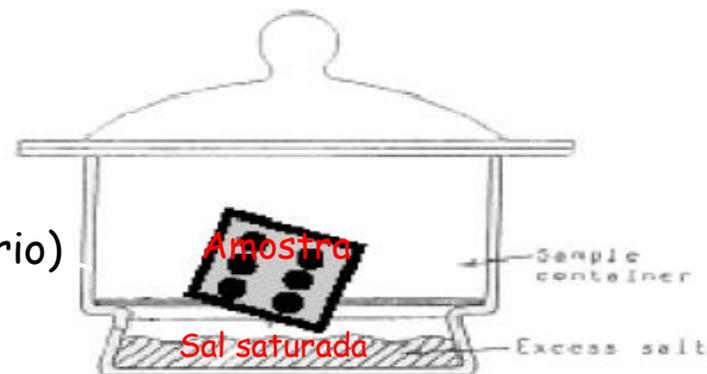
Tabela 1 - Atividade de água das soluções saturadas de sais

Sal	Temperatura			
	10°C	20°C	30°C	40°C
CH <sub>3</sub> COOK	0,2338	0,2311	0,2161	0,2040
MgCl <sub>2</sub>	0,3347	0,3307	0,3244	0,3160
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4314	0,4316	0,4317	0,4320
Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5736	0,5438	0,5140	0,4842
NaBr	0,6215	0,5914	0,5603	0,5317
NaCl	0,7567	0,7547	0,7509	0,7468
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8206	0,8134	0,8063	0,7991
KCl	0,8677	0,8511	0,8362	0,8232
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	-	-	0,9708	0,9589

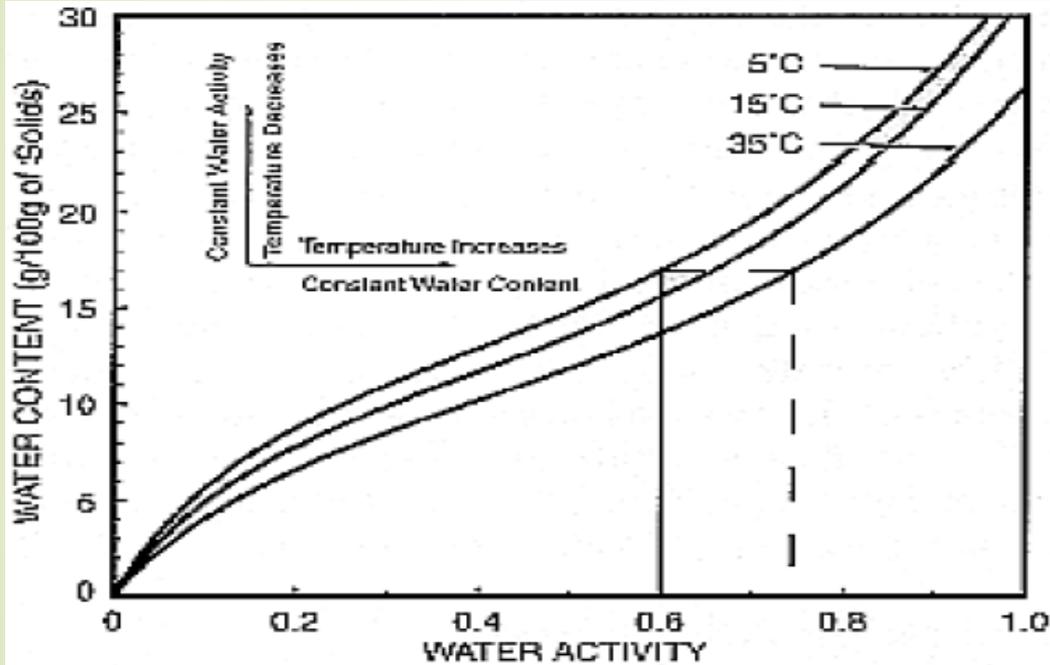
Fonte: GREENSPAN (1977)

## Determinação da isoterma de sorção

Tempo da análise → massa constante (umidade no equilíbrio)



# Efeito da temperatura sobre a $A_w$



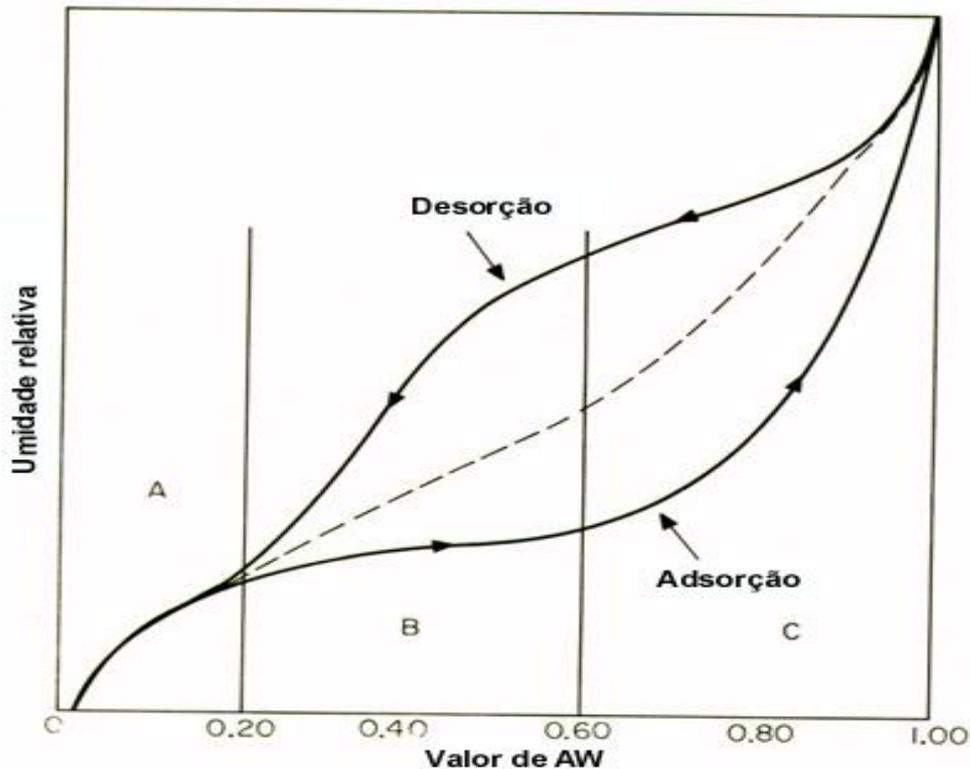
Temperatura modifica  $A_w$  devido a alteração:

- ligação da água
- dissociação da água
- solubilidade de solutos na água
- estado da matriz (vítreo vs. amorfo)

$$a_w = \exp(k_1/T - k_2)$$

# Isoterma de sorção de água- Histerese

Retirado de Rose A.H. ed., Economic Microbiology, vol 8



- A isoterma de adsorção para um produto determinado não é equivalente à isoterma de desorção.
- A falta de coincidência dos dois gráficos é conhecida como **HISTERESE**

# Isotermas de sorção de água

## Modelo de BET

$$\frac{A_a}{(1 - A_a) \cdot X} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot A_a}{X_m \cdot C} \quad (1)$$

Válido para  $0,05 < A_w < 0,35-0,40$

$A_a$  ou  $A_w$  = atividade de água

$X$  = umidade de equilíbrio em base seca

$X_m$  = umidade na monocamada molecular

$C$  = constante de BET (calor de sorção da camada molecular)

# Isotermas de sorção de água

## Modelo de GAB

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot k \cdot A_a}{(1 - k \cdot A_a)(1 - k \cdot A_a + C \cdot k \cdot A_a)} \quad (2)$$

$A_a$  ou  $A_w$  = atividade de água

$X$  = umidade de equilíbrio em base seca

$X_m$  = umidade na monocamada molecular

$C$  = constante de BET (calor de sorção da camada molecular)

$k$  = constante determinada estatisticamente

# Outros modelos

Model	Model designation
$Xe^* = [-1/(c T^d)] \ln [\ln(a_w)/(-a T^b)]$	Chen Clayton
$Xe^* = a - b \ln[-(T + c) \ln(a_w)]$	Chung-Pfost
$Xe^* = \exp[a - (b T) + (c a_w)]$	Copace
$Xe^* = (a b a_w) [(c/T)/(1 - b a_w + (c/T) b a_w) (1 - b a_w)]$	Modified GAB
$Xe^* = [\ln(1 - a_w)/-a (T + b)]^{1/c}$	Modified Henderson
$Xe^* = (a + b T) [a_w/(1 - a_w)]^{1/c}$	Modified Oswin
$Xe^* = [(a a_w^b) + (c a_w^d)]$	Peleg
$Xe^* = a (a_w^{b/T^c})$	Sabbah
$Xe^* = \exp\{a - (b T) + [c \exp(a_w)]\}$	Sigma Copace

$Xe^*$  - equilibrium moisture content, % d.b.;  $a_w$  - water activity; T - Temperature, °C; a, b, c, d - Coefficients that depend on the product

# Isoterma de adsorção de pitanga em pó

**Tabela 3** - Valores experimentais da umidade de equilíbrio ( $U_{eq}$ ) da pitanga em pó em função da atividade de água ( $a_w$ ), nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C.

Temperatura							
10°C		20°C		30°C		40°C	
$a_w$	$U_{eq}$ (% b.s.)	$a_w$	$U_{eq}$ (% b.s.)	$a_w$	$U_{eq}$ (% b.s.)	$a_w$	$U_{eq}$ (% b.s.)
0,2338	21,34	0,2311	21,32	0,2161	23,76	0,2040	23,43
0,3347	26,04	0,3307	24,72	0,3244	26,41	0,3160	24,94
0,4314	38,66	0,4316	26,69	0,4317	30,89	0,4320	30,89
0,5736	44,52	0,5438	30,88	0,5140	32,89	0,4842	33,05
0,6215	47,47	0,5914	32,81	0,5603	34,84	0,5317	35,21
0,7567	64,48	0,7547	51,63	0,7509	47,75	0,7468	48,34
0,8206	73,94	0,8134	57,21	0,8063	59,53	0,7991	59,72
0,8677	88,92	0,8511	69,66	0,8362	63,51	0,8232	63,04
-	-	-	-	0,9708	76,07	0,9589	74,77

# Exercício 1

Ajustar os dados correspondentes a 30°C (Tabela 3) segundo o modelo de GAB e obter os valores de  $X_m$  e os parâmetros  $C$  e  $K$ . Comparar o valor de  $X_m$  de ambos modelos:

## Modelo de GAB

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot k \cdot A_a}{(1 - k \cdot A_a)(1 - k \cdot A_a + C \cdot k \cdot A_a)} \quad (2)$$

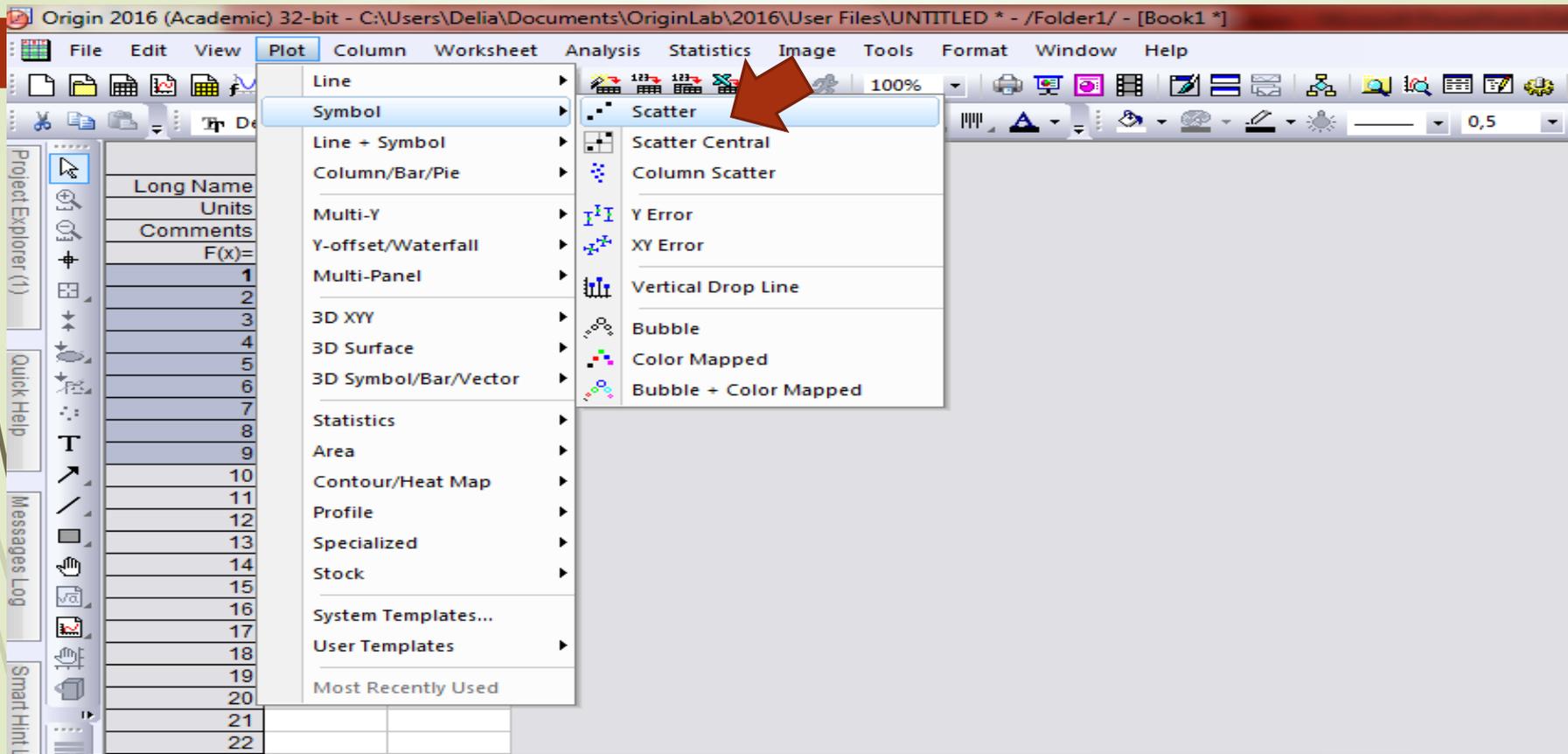
	A(X)	B(Y)
Long Name		
Units		
Comments		
F(x)=		
1	0,2161	23,76
2	0,3244	26,41
3	0,4317	30,89
4	0,514	32,89
5	0,5603	34,84
6	0,7509	47,75
7	0,8063	59,53
8	0,8362	63,51
9	0,9708	76,07
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		

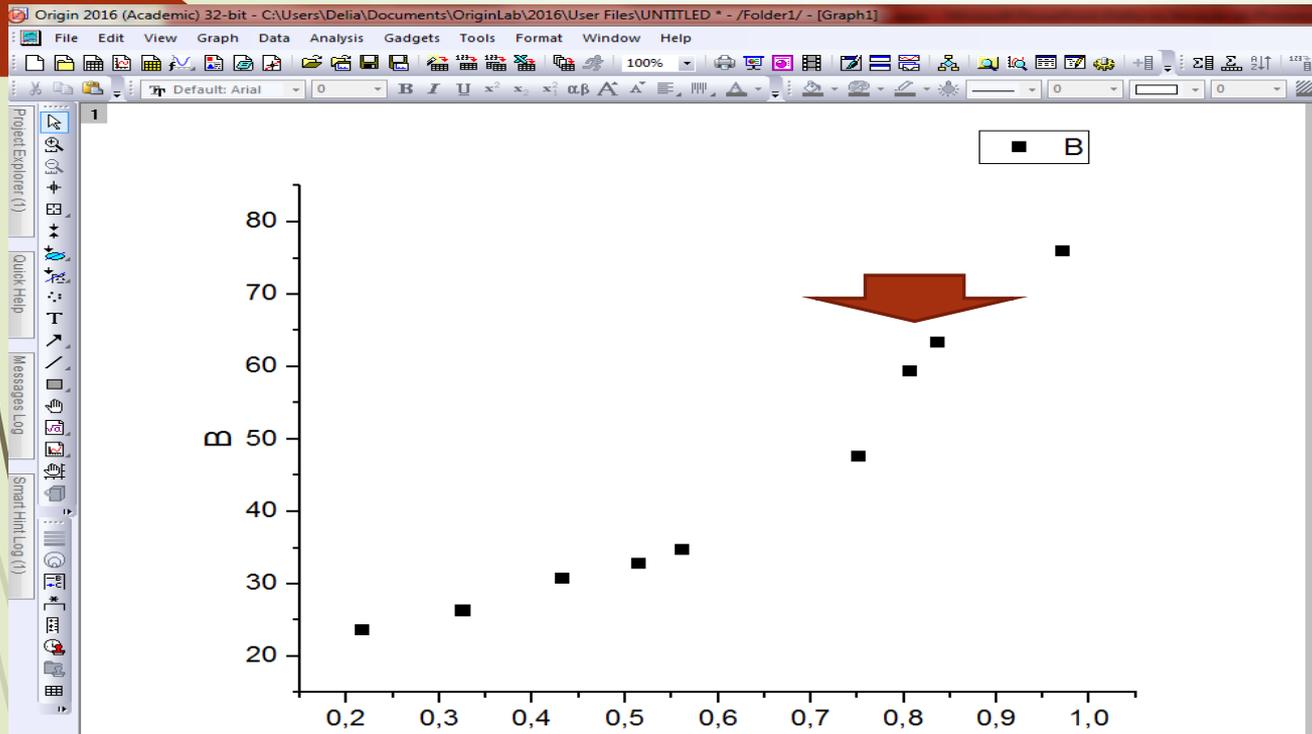
Project Explorer (1)

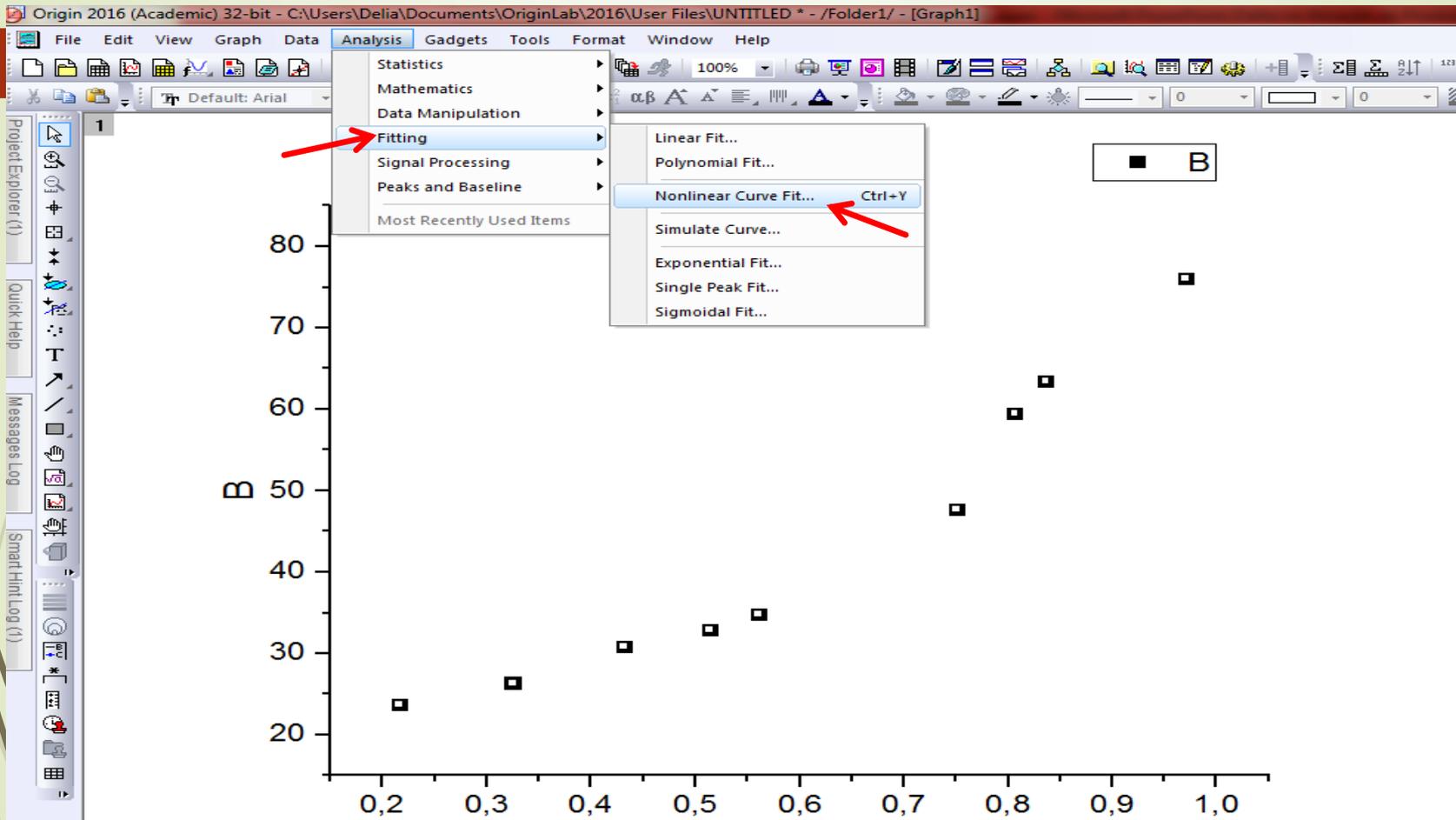
Quick Help

Messages Log

Smart







Dialog Theme \*

Recalculate Manual

Settings Code Parameters Bounds

- Function Selection
- Data Selection
- Fitted Curves
- Find X/Y
- Advanced
- Output

Category ISOTERMA

Function

New Add Search

Iteration Algorithm Levenberg Marquardt

Description

File Name(.FDF)

Function is empty. Please specify it to continue.



Fit Done Cancel

Fit Curve Residual Formula Sample Curve Messages Function File Hints

# No Preview

Invalid input found!  
Please correct it to continue fitting.

## Hints

## Function Type

Select this option if you need multiple lines or you have more than one dependent variable.

This option does not support control structures such as loops or if-else statements. You can however use the ternary operator.

This option provides faster performance than Origin C.

## ----- Example1:

```
temp = 10;  
y1 = A + exp( (x1 - xc) / temp^2 );  
y2 = A + temp / (x2 - xc)^2;
```

## ----- Example2:

```
B = A / (0.5 * (sig1+sig2) * sqrt(2*pi));  
sig = ( x<xc ? sig1: sig2 );
```



Select or create a Category

ISOTERMA

New

Function Name

GAB

File Name(.FDF)

GAB.FDF

Description

ISOTERMA DE SORÇÃO

## Function Model

 Explicit Implicit

## Function Type

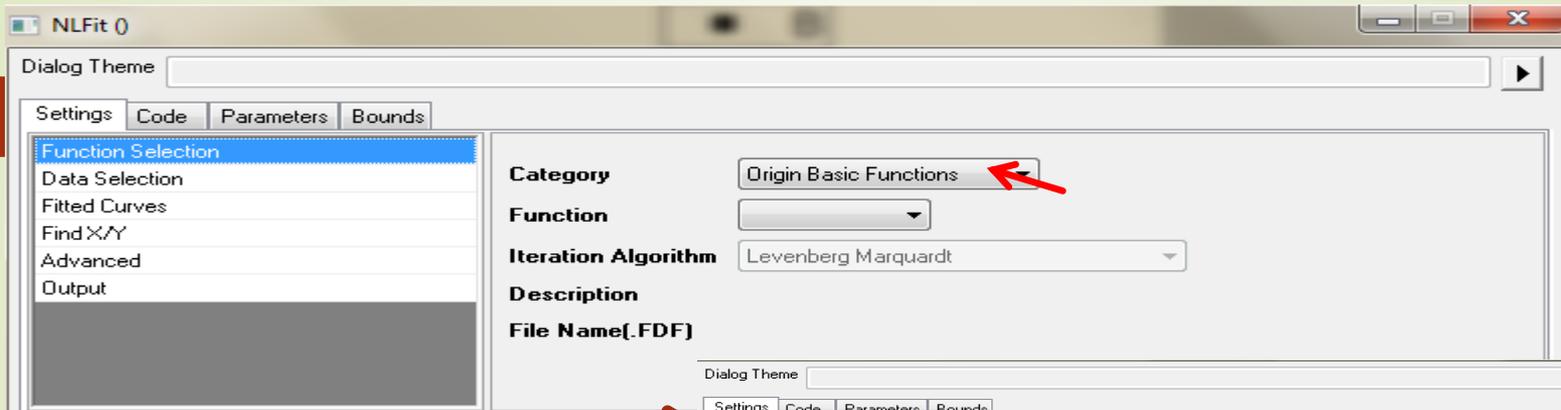
 Expression Equations Origin C LabTalk Script External DLL-based Function Include Integration During Fitting

Cancel

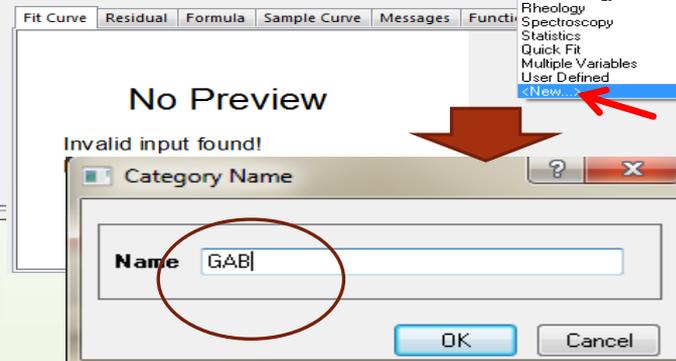
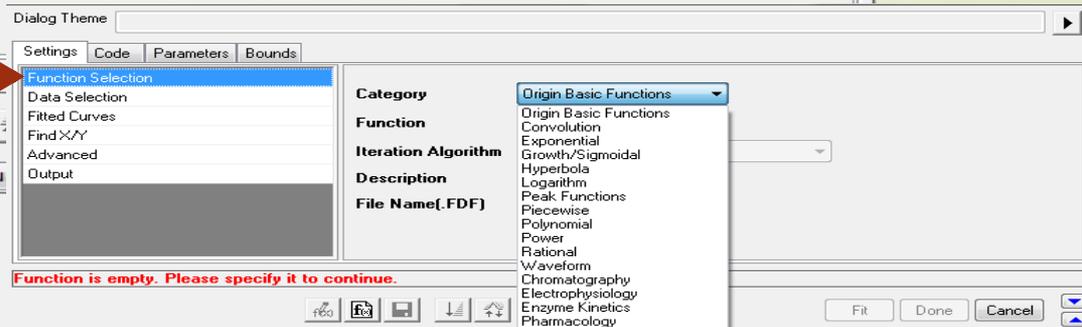
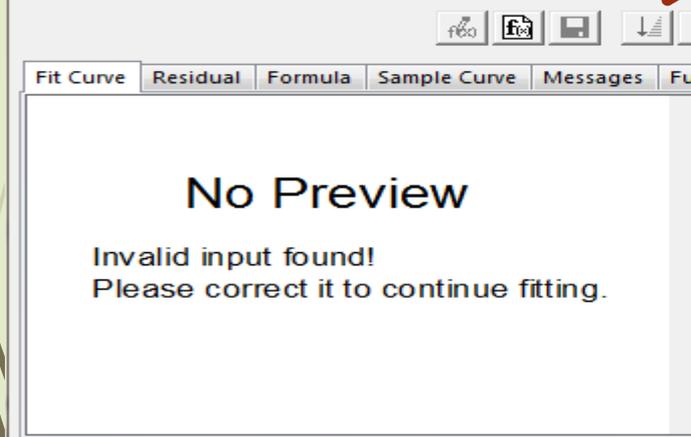
&lt;&lt; Back

Next &gt;&gt;

Finish



Function is empty. Please specify it to continue.



Adicionar o modelo de GAB

Fitting Function Builder - Name and Type - GAB

Hints

Function Type

Select this option if you need multiple lines or you have more than one dependent variable.

This option does not support control structures such as loops or if-else statements. You can however use the ternary operator.

This option provides faster performance than Origin C.

----- Example1: -----

```
temp = 10;
y1 = A + exp( (x1 - xc) / temp^2 );
y2 = A + temp / (x2 - xc)^2;
```

----- Example2: -----

```
B = A / (0.5 * (sig1+sig2) * sqrt(2*pi));
sig = ( x<xc ? sig1: sig2 );
y = y0 + B * exp(-0.5 * ((x-xc)/sig)^2);
```

Select or create a Category: GAB [New]

Function Name: GAB

File Name(.FDF): GAB.FDF

Description: Modelo de isoterma de adsorção

Function Model

Explicit  Implicit

Function Type

Expression

Equations

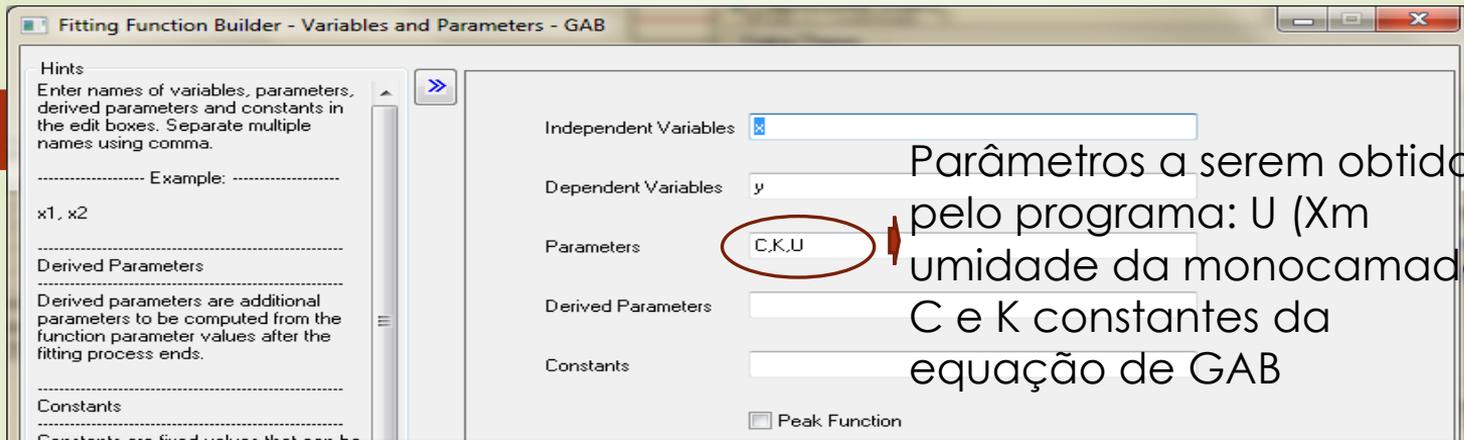
Origin C

LabTalk Script

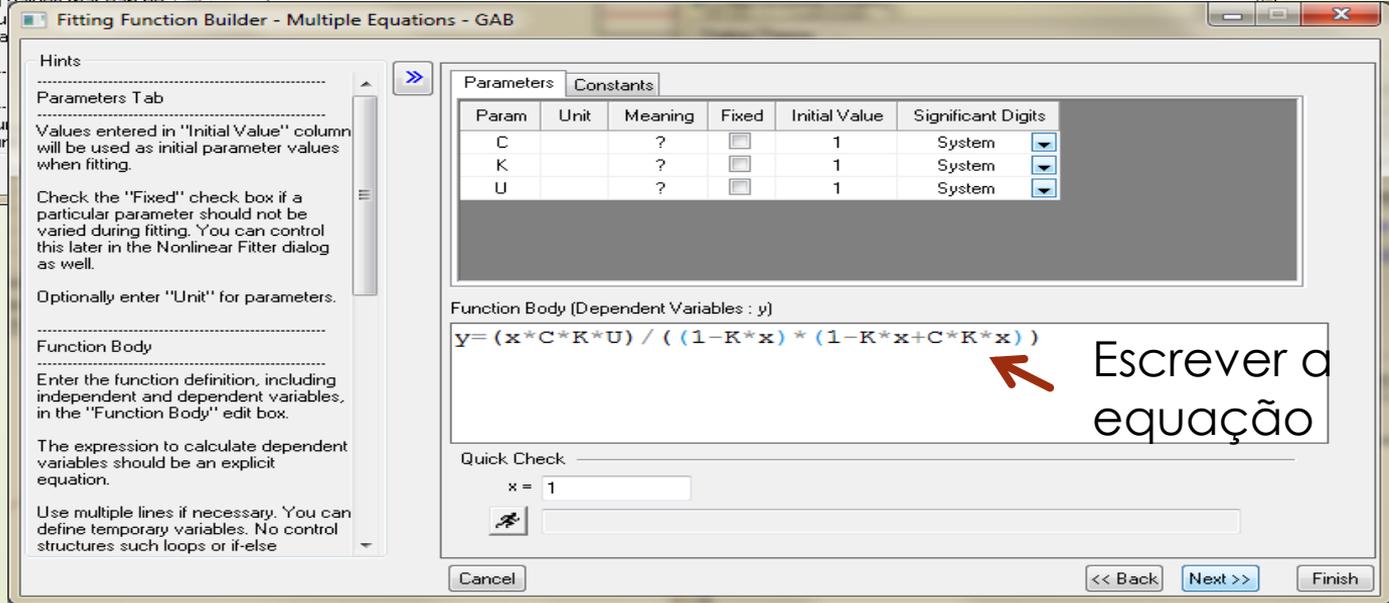
External DLL-based Function

Include Integration During Fitting

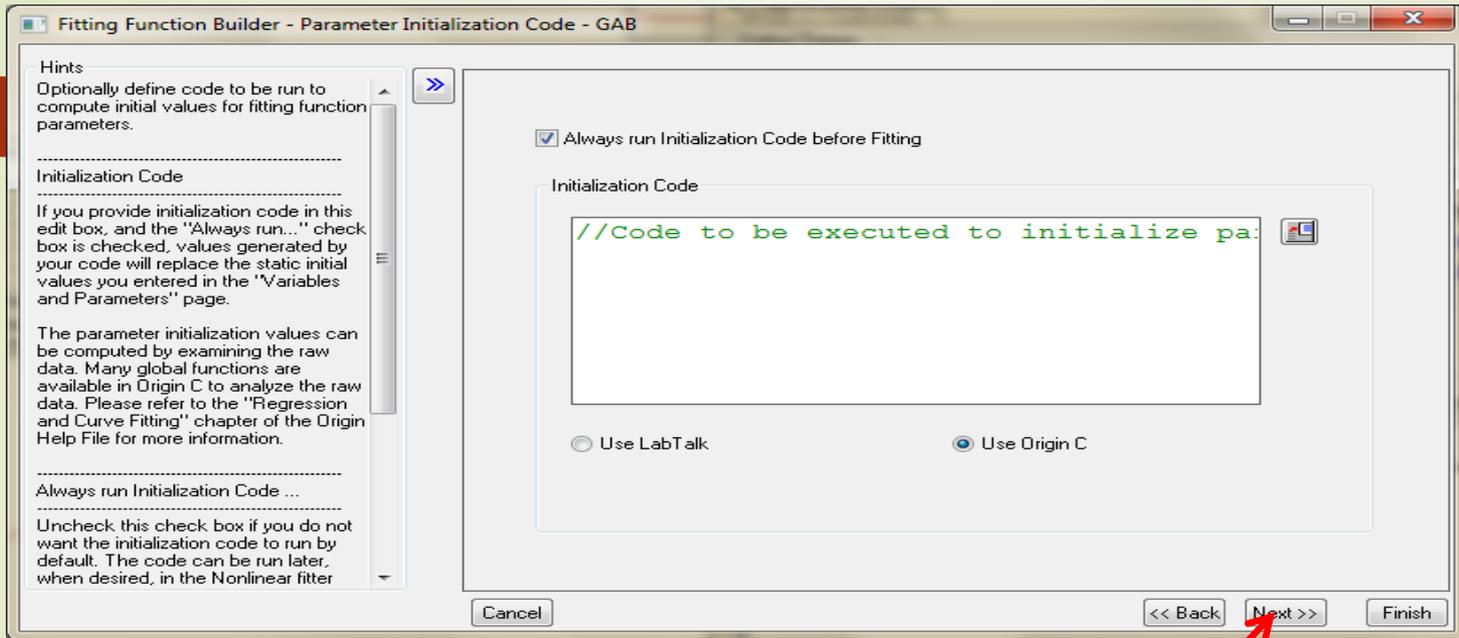
Cancel << Back Next >> Finish



Parâmetros a serem obtidos pelo programa: U (Xm umidade da monocamada), C e K constantes da equação de GAB



Escrever a equação



Dialog Theme \*

Settings Code Parameters Bounds

Function Selection  
Data Selection  
Fitted Curves  
Find X/Y  
Advanced  
Output

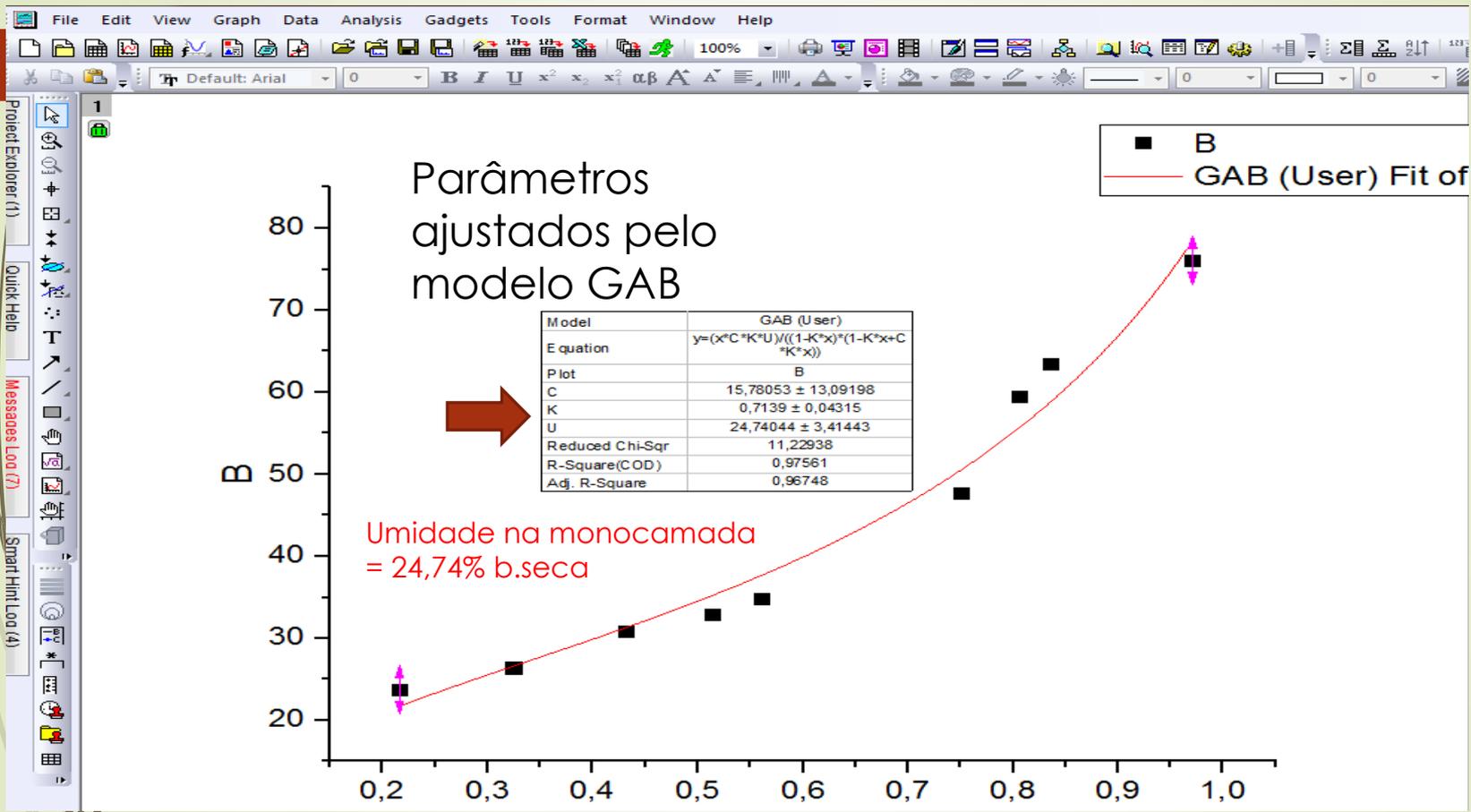
Category: GAB  
Function: GAB (User)  
Iteration Algorithm: Levenberg Marquardt  
Description: Modelo de isoterma de adsor o  
File Name(.FDF): C:\Users\Delia\Documents\OriginLab\2016\User Files\fitfunc\GAB.fdf

Fit Done Cancel

Residual Formula Sample Curve Messages Function File Hints

Evaluated 163 simplex vertices.  
Chi-sqr is reduced  
Reduced Chi-sqr = 11,2293846145  
(4) -----Simplex Fit-----  
Evaluated 1 simplex vertices.  
Chi-sqr is reduced  
Reduced Chi-sqr = 11,2293846142  
(5) -----Simplex Fit-----  
Evaluated 0 simplex vertices.  
Chi-sqr is not reduced  
Reduced Chi-sqr = 11,2293846142

Clicar várias vezes até os valores ficarem constantes





Obter os valores da umidade na monocamada ( $X_m$ ) e a constante de BET ( $C$ )

## Modelo de BET

$$\frac{A_a}{(1 - A_a) \cdot X} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot A_a}{X_m \cdot C} \quad (1)$$