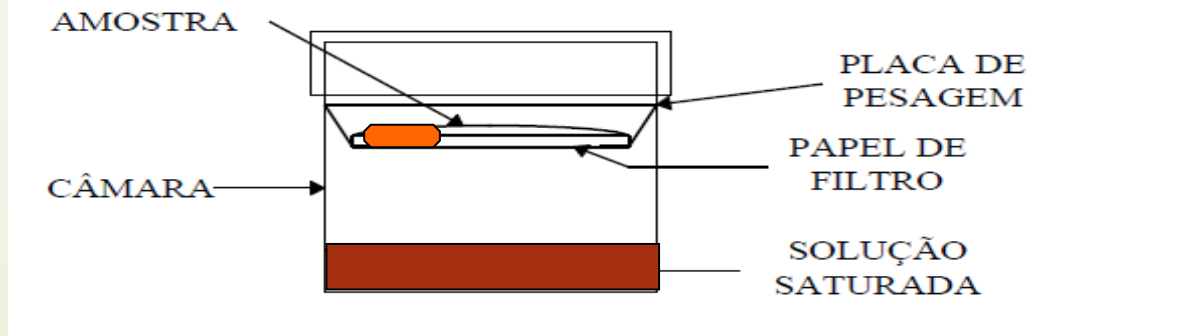


Atividade de água e isotermas de sorção

Profa. Dra. Delia Rita Tapia Blácido

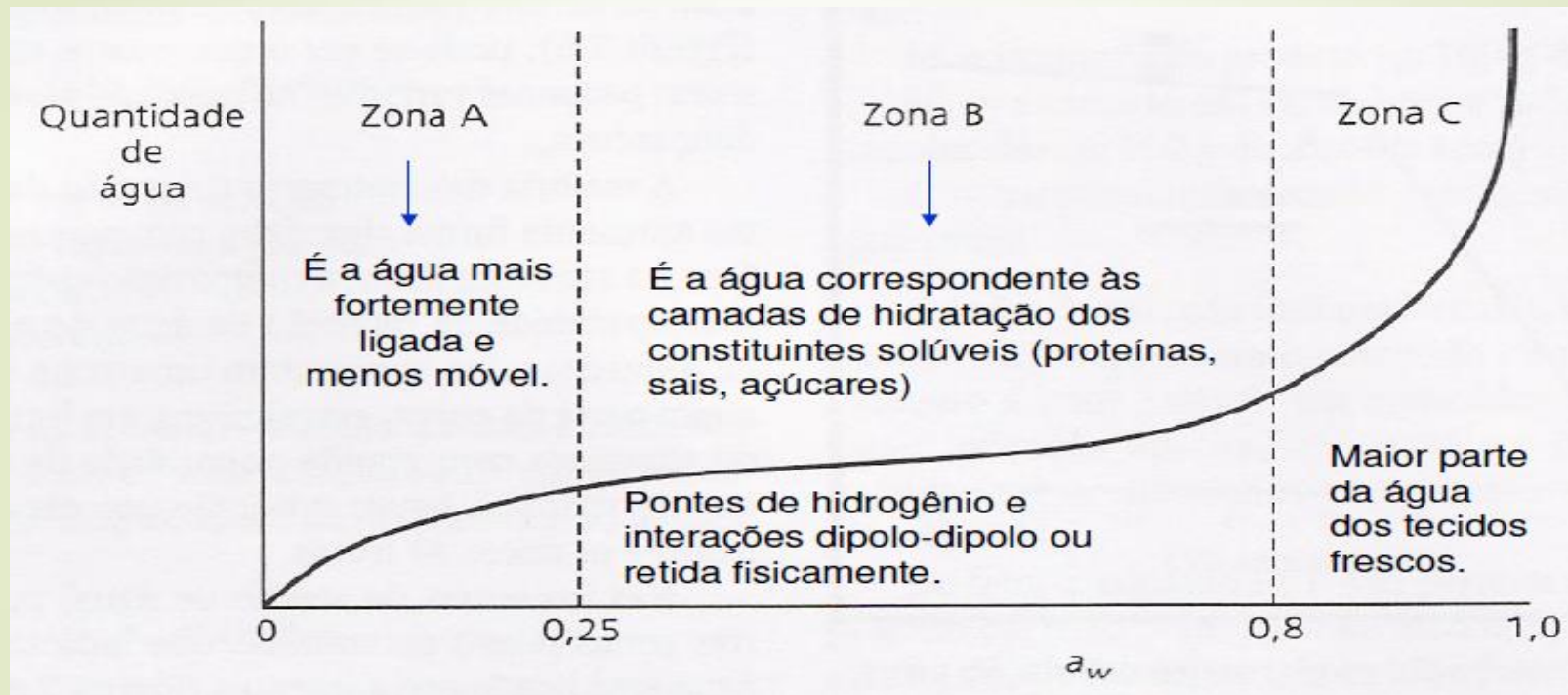
Isotermas de sorção

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 ₃ COOK	0,2338	0,2311	0,2161	0,2040
MgCl ₂	0,3347	0,3307	0,3244	0,3160
K ₂ CO ₃	0,4314	0,4316	0,4317	0,4320
Mg (NO ₃) ₂	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 ₄) ₂ SO ₄	0,8206	0,8134	0,8063	0,7991
KCl	0,8677	0,8511	0,8362	0,8232
K ₂ CrO ₄	-	-	0,9708	0,9589

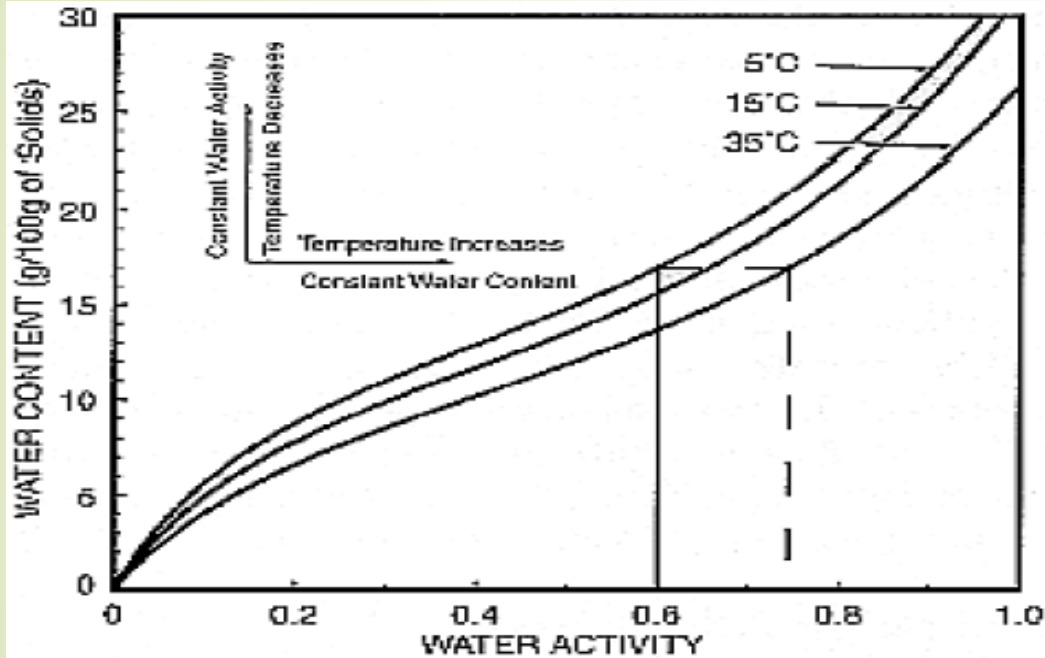
Fonte: GREENSPAN (1977)

Determinação da isoterma de sorção

Tempo da análise → massa constante (umidade no equilíbrio)



Efeito da temperatura sobre a A_w



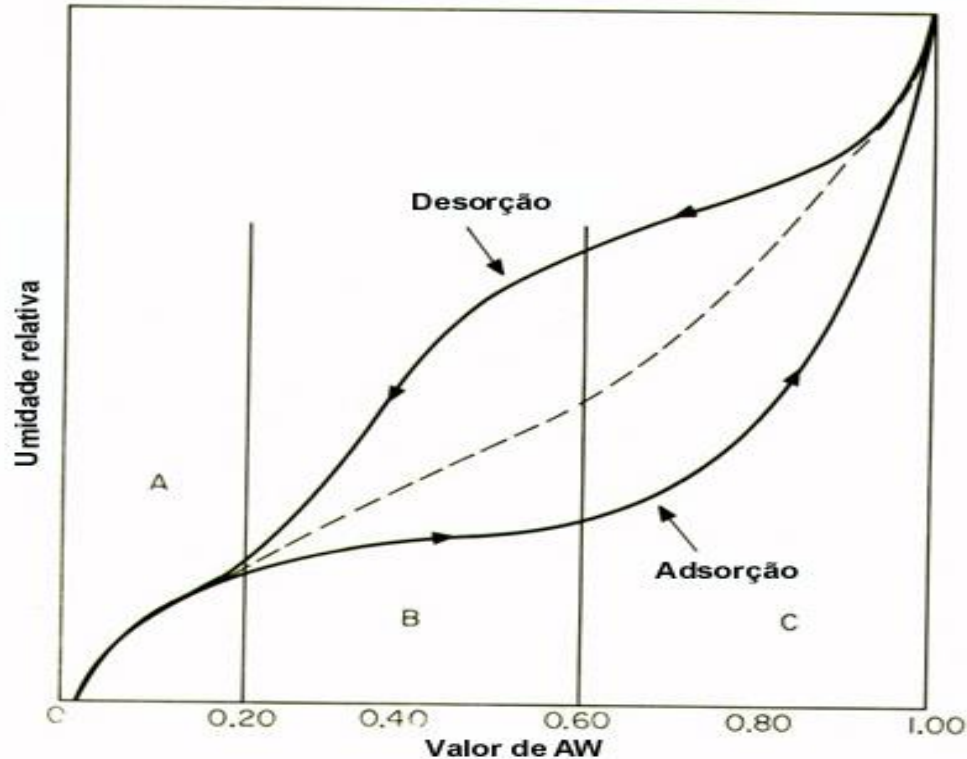
Temperatura modifica A_w devido a alteração:

- 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

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

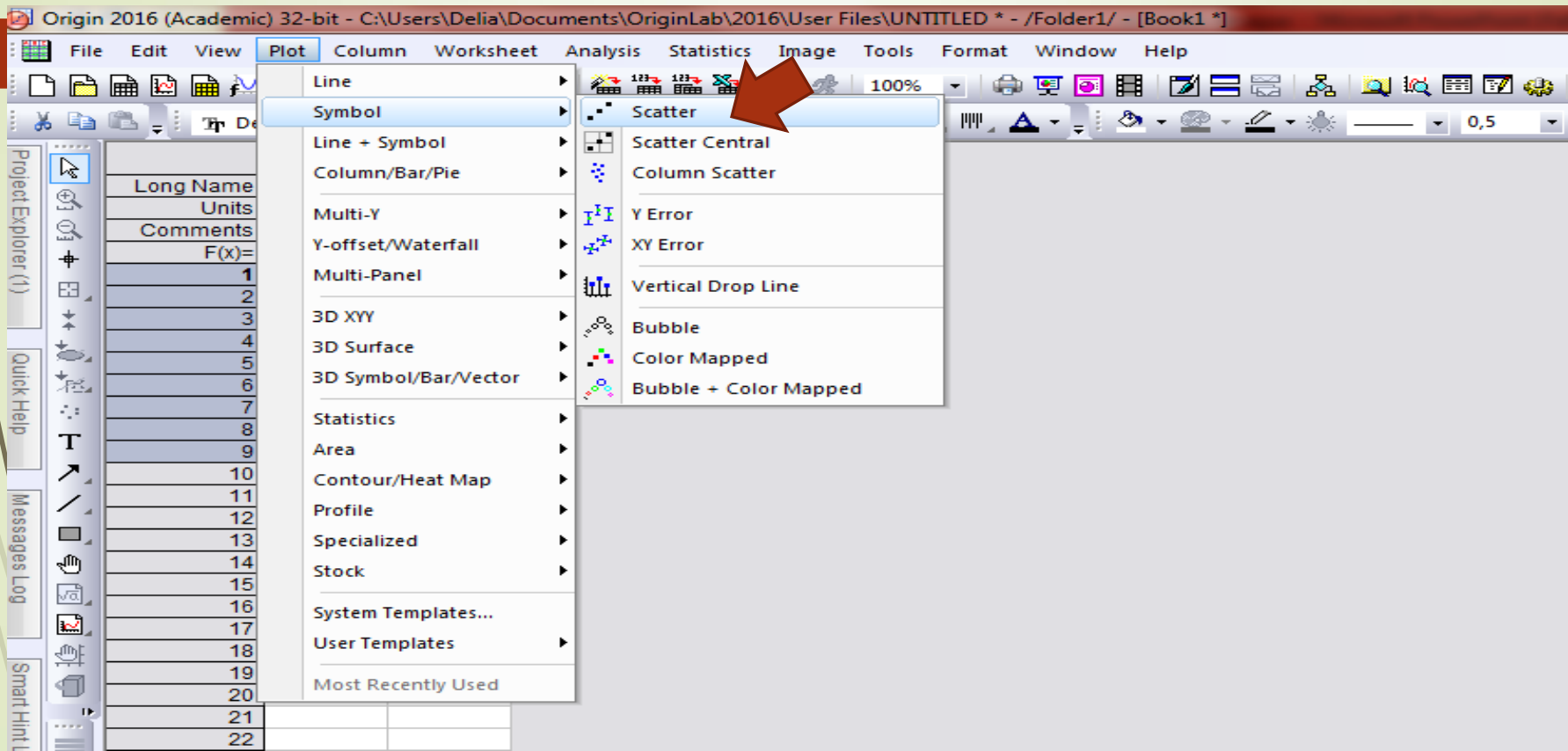
	A(X)	B(Y)
Long Name		
Units		
Comments		
F(x)=		
1	0,2161	23,76
2	0,3244	26,41
3	0,4317	30,89
4	0,514	32,89
5	0,5603	34,84
6	0,7509	47,75
7	0,8063	59,53
8	0,8362	63,51
9	0,9708	76,07
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		

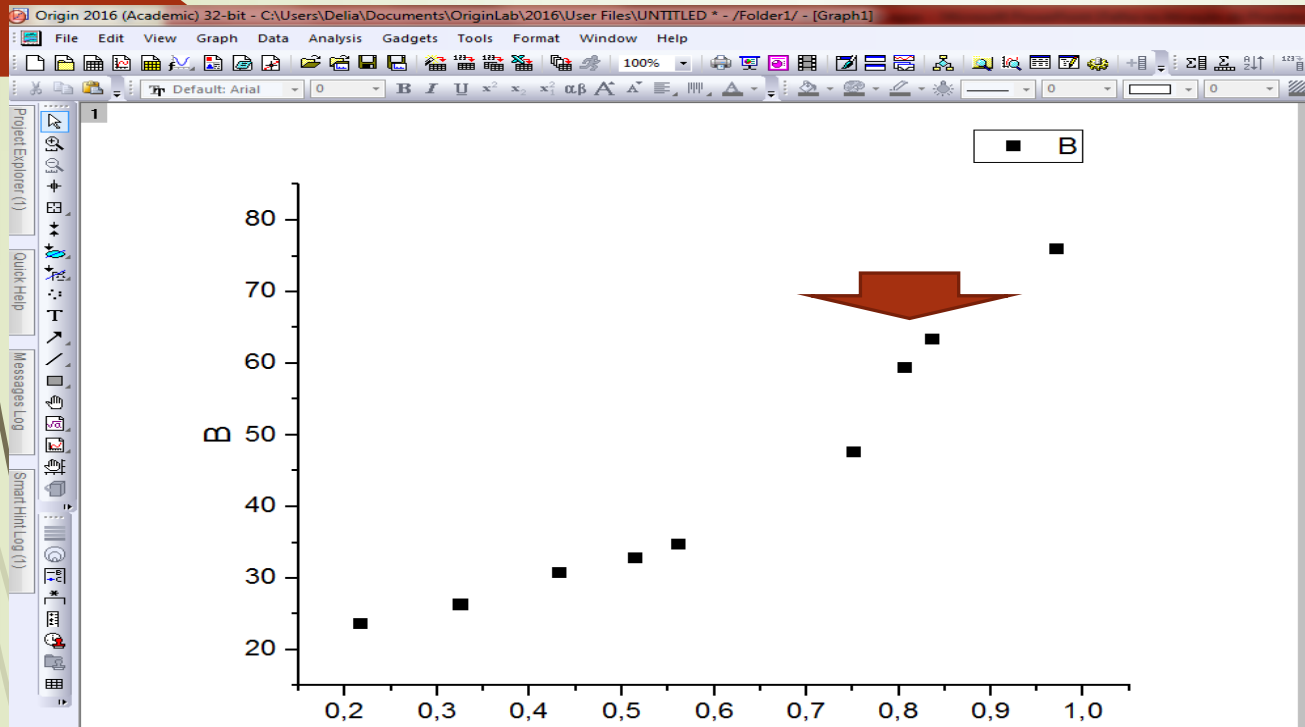
Project Explorer (1)

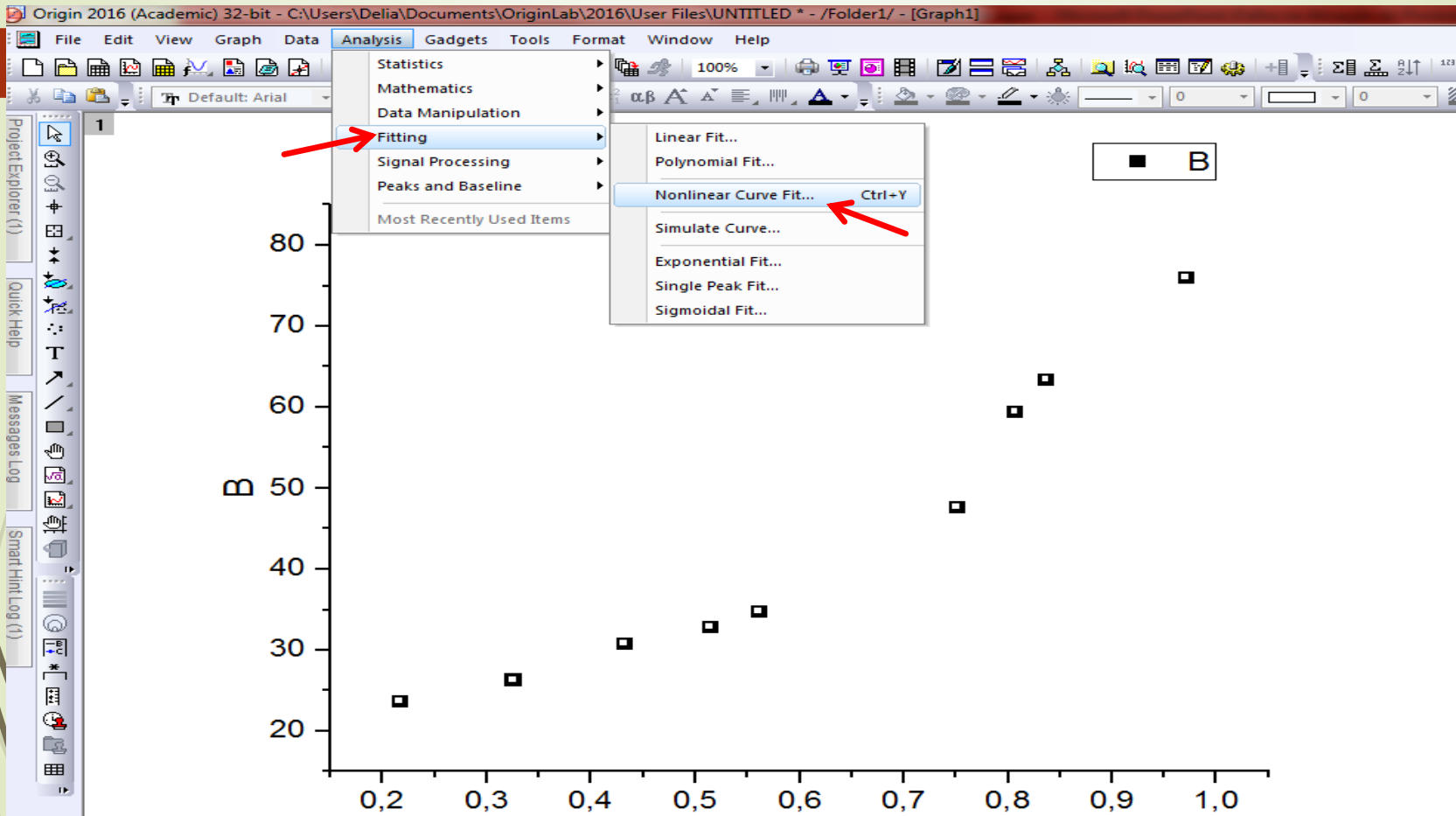
Quick Help

Messages Log

Smart







NLFit ()

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

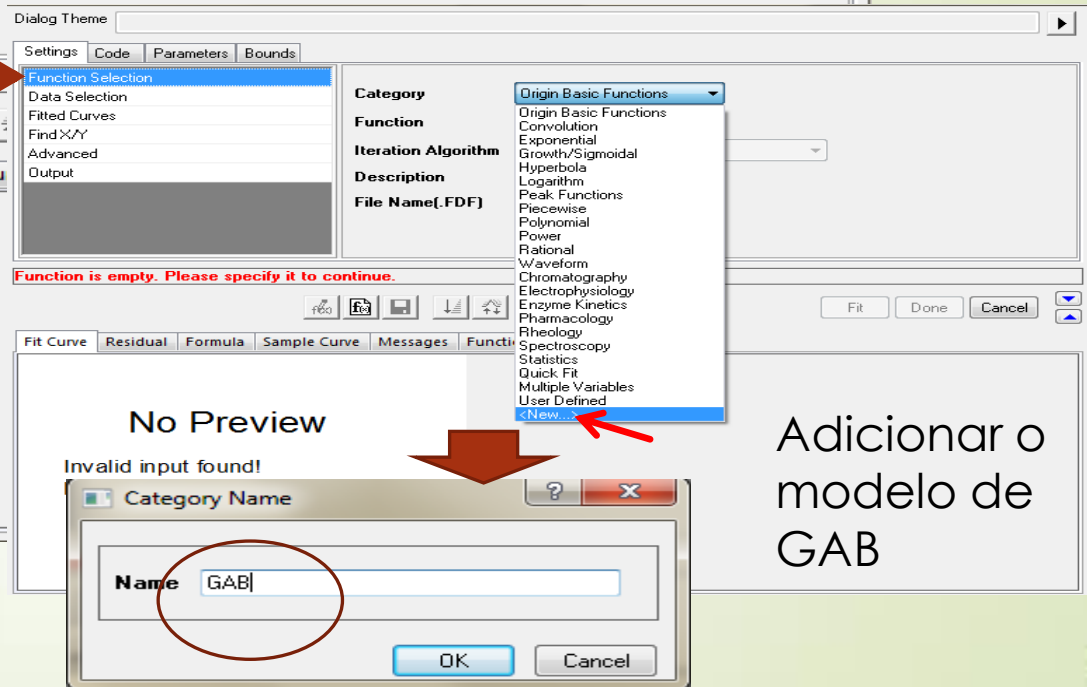
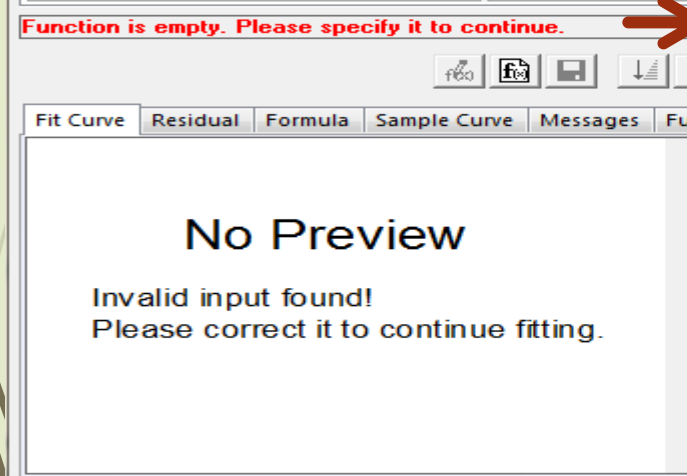
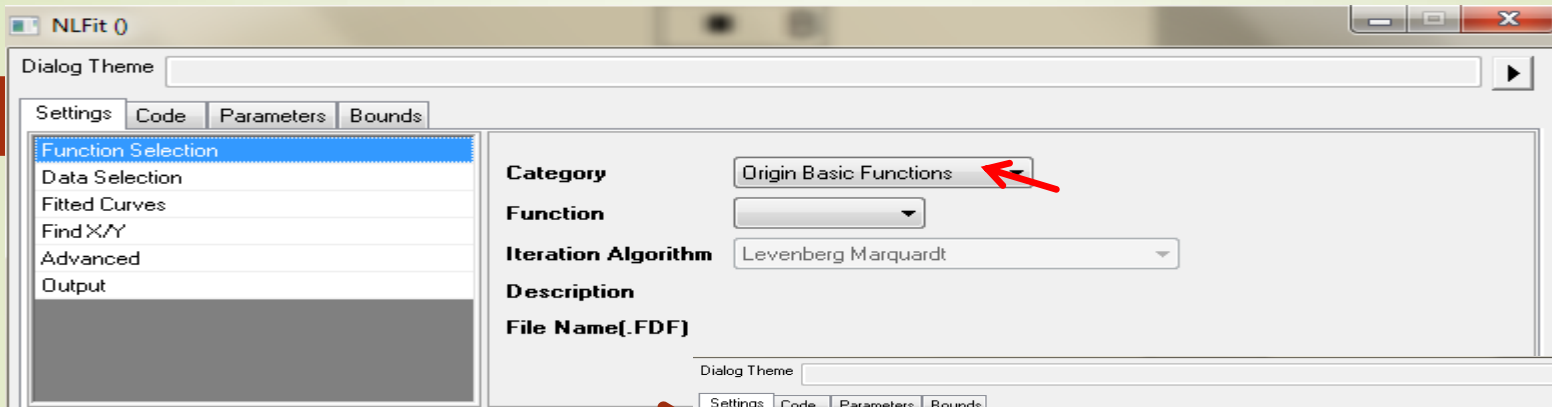
 Expression Equations Origin C LabTalk Script External DLL-based Function Include Integration During Fitting

Cancel

<< Back

Next >>

Finish



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

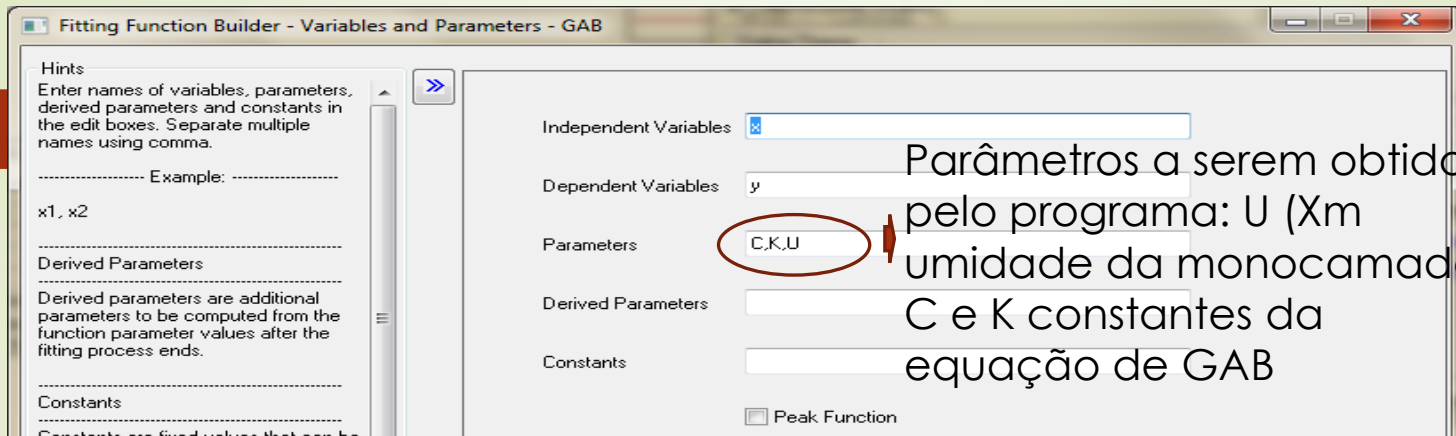
LabTalk Script

External DLL-based Function

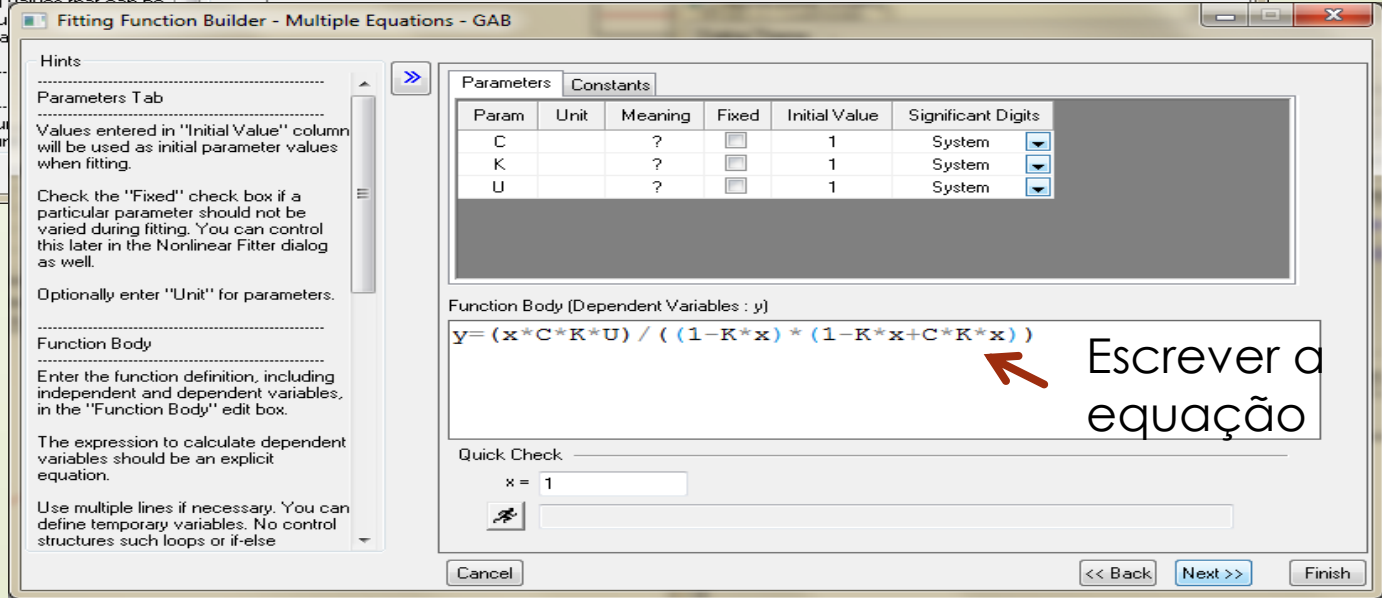
Include Integration During Fitting

Cancel << Back Next >> Finish

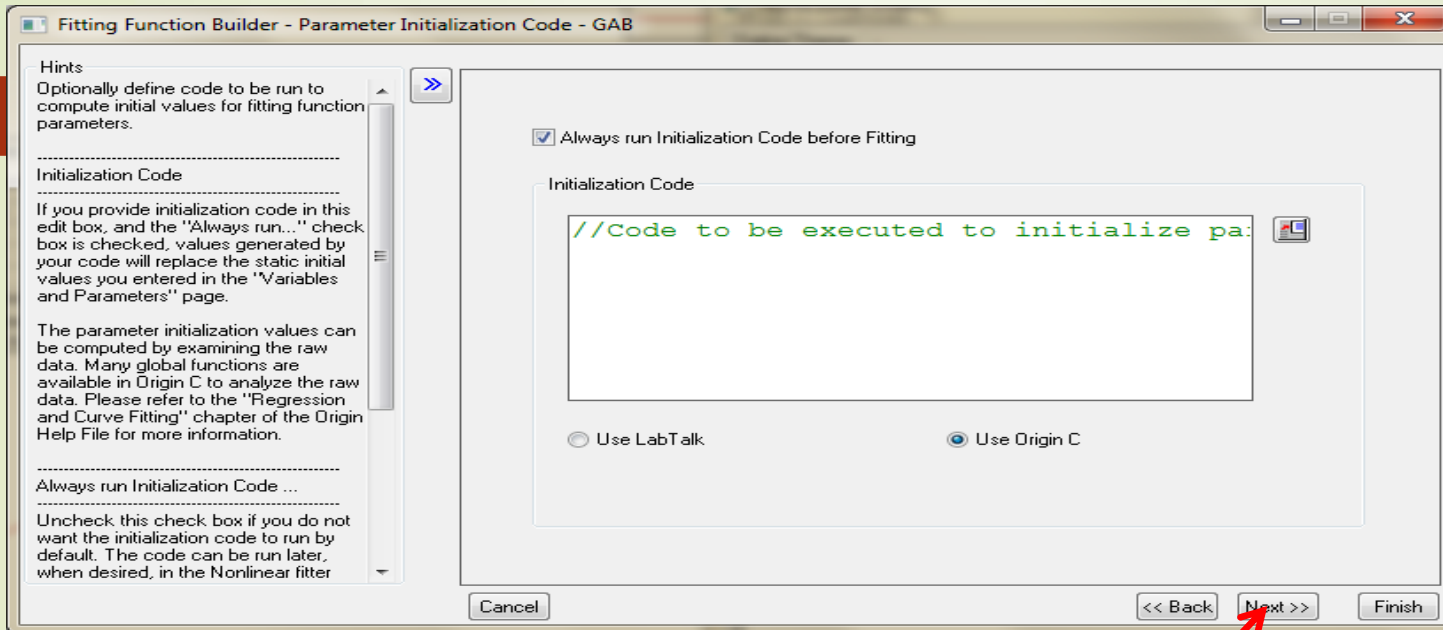




Parâmetros a serem obtidos pelo programa: U (Xm umidade da monocamada), C e K constantes da equação de GAB



Escrever a equação



Dialog Theme *

Settings Code Parameters Bounds

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

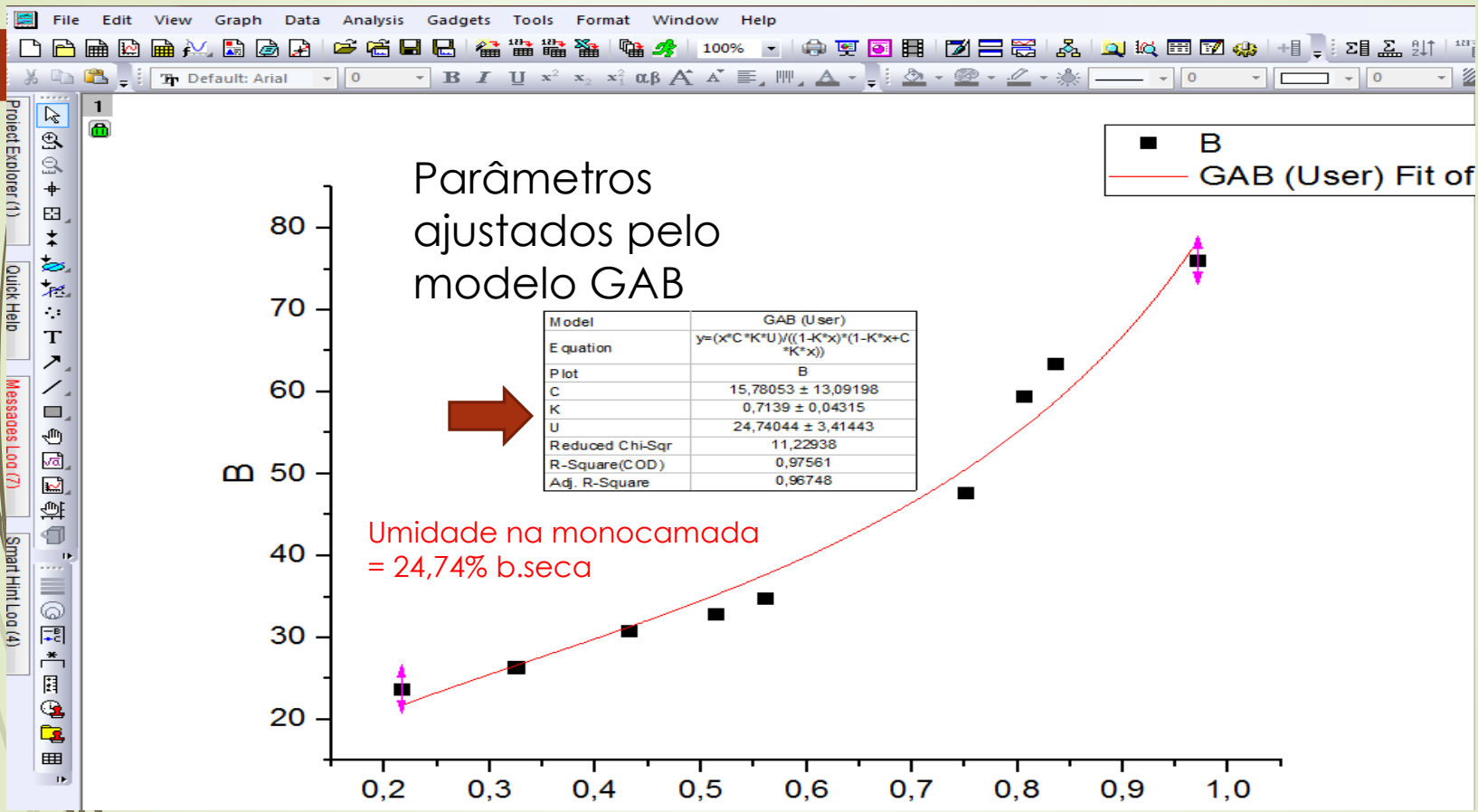
Category: GAB
Function: GAB (User)
Iteration Algorithm: Levenberg Marquardt
Description: Modelo de isoterma de adsor o
File Name(.FDF): C:\Users\Delia\Documents\OriginLab\2016\User Files\fitfunc\GAB.fdf

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



A decorative red arrow points to the right at the top left. Below it, several thin, curved lines in shades of brown and grey sweep across the left side of the slide.

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

Modelo de BET

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