



**METER**

# ATIVIDADE DE ÁGUA ANTES E APÓS O CONGELAMENTO

*Tânia M. M. Shibata*

# ATIVIDADE DE ÁGUA

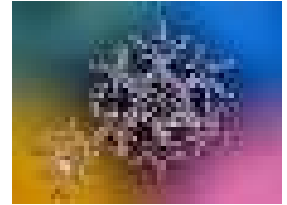
## Atividade de água

Medida do estado da *energia da água* em um sistema. (Qualitativa).

Uma qualidade interna que não depende da quantidade de amostra.



# DEFINIÇÃO DE $a_w$



Potencial químico

Constante Gases

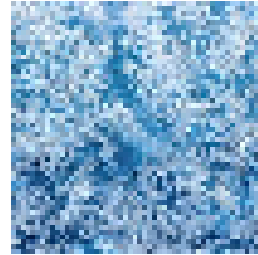
Temperatura

Potencial químico de uma substância pura

Fugacidade

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (f/f_0)$$

# DEFINIÇÃO DE $a_w$



Lewis e Randall (1961): conceito de atividade.  
A fugacidade é igual a pressão vapor

$$(f = p)$$

$$a_w = f/f_o = p/p_o$$

Pressão de vapor da água na amostra a °C

$$a_w = \frac{\text{Pressão de vapor da água na amostra a } ^\circ\text{C}}{\text{Pressão de vapor da água pura } ^\circ\text{C}}$$

Pressão de vapor da água pura °C

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

# DEFINIÇÃO DE $a_w$

$$a_w = p/p_o$$



Produto



Água pura

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

1. Equilíbrio
2. Constantes T & P



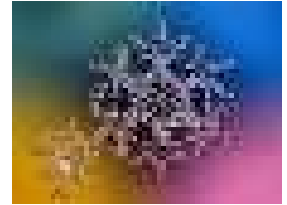
# Water Activity

- “ Since water activity describes the continuum of energy states in a system, it is improper to divide water into categories defined as free, bound or available water”

Theodore P. Labuza, Professor of Food Science and Engineering, University of Minnesota



# EFEITO DA TEMPERATURA



**Atividade de água é dependente da temperatura**

$a_w$  altera com a temperatura

Alteração na temperatura pode causar migração da água entre os componentes

**Temperatura altera a  $a_w$  devido a mudanças em:**

Ligação da água

Dissociação da água

Solubilidade dos solutos na água

Estado da matriz (vítreo vs. emborrachado)





# EFEITO DA TEMPERATURA



$a_w$  muda com a temperatura, portanto para uma boa medição:

- É necessário o controle da temperatura
- Compensar a diferença de temperatura entre a amostra e o sensor
- Aguardar o equilíbrio térmico



# EFEITO DA TEMPERATURA



## Propósitos de pesquisas para controle de temperatura:

- Temperatura vs. estudos de  $a_w$
- Estudo acelerado de vida de prateleira, condições de armazenamento e transporte
- Geração de isotermas
- Comparação de resultados entre laboratórios
- Conformidade com regulamentações governamentais ou internas para produtos específicos
- Eliminar flutuações extremas da temperatura ambiente



# EFEITO DA TEMPERATURA

A dependência da pressão de vapor da água à temperatura segue a relação Clausius-Clapeyron.

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Onde a  $a_w$  é  $a_{w1}$  e  $a_{w2}$  nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  respectivamente,  $\Delta H$  é o calor de sorção, e  $R$  é a constante dos gases.



# EFEITO DA TEMPERATURA



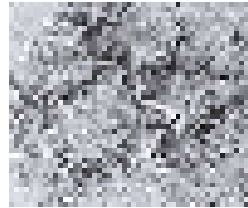
Atividade de água no estado congelado

$$a_w = \frac{p_{\text{gelo}}}{p_{\text{água superresfriada}}}$$

Quando está presente uma fase com gelo, a  $a_w$  independe da composição da amostra e depende somente da temperatura



# EFEITO DA TEMPERATURA



Atividade de água no estado congelado\*

Temperatura °C	$P_{ice}$ (kPa)	$p_{SCW}$ (kPa)	$a_w$
0	0,6104	0,6104	1,00
-5	0,4016	0,4216	0,953
-10	0,2599	0,2865	0,907
-20	0,1034	0,1254	0,824
-25	0,0635	0,0806	0,788
-30	0,0381	0,0509	0,748
-40	0,0129	0,0189	0,682
-50	0,0039	0,0064	0,609





# Produtos congelados



# BAIXA TEMPERATURA

A migração da água, é a principal alteração que ocorre nos alimentos congelados e tem maior efeito nas propriedades químicas e bioquímicas dos alimentos congelados.

Isto se manifesta de várias formas:

- perda da água por sublimação,
- absorção e redistribuição da água no alimento ou nos componentes do alimento,
- recristalização do gelo
- perda por gotejamento durante o descongelamento.



Quality in Frozen Foods – M.C. Erickson et al (ed.) Springer Science + Business Media Dordrecht 1997  
Capítulo 5 – Moisture Migration and Ice Recrystallization ion Frozen Foods. Q.T. Pham and R.F. Mawson  
Pham Q.T., Mawson R.F. (1997) Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. In: Erickson M.C., Hung YC.  
(eds) Quality in Frozen Food. Springer, Boston, MA

# BAIXA TEMPERATURA



## Perda da água por sublimação:

- Importância econômica (carne pode perder de 1 a 2% do peso durante o resfriamento devido a migração da água)
  - 1% durante o congelamento
  - 0,5% por mês durante a armazenagem (embalagem inapropriada)
- Winger (1984): carne de ovelhas congeladas sofrem dessecação e produz odores desagradáveis durante o cozimento.
- Perda da água por queimadura no congelamento, aparência vítrea devido a pequenas cavidades deixadas pela sublimação

Quality in Frozen Foods – M.C. Erickson et al (ed.) Springer Science + Business Media Dordrecht 1997  
Capítulo 5 – Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. Q.T. Pham and R.F. Mawson  
Pham Q.T., Mawson R.F. (1997) Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. In: Erickson M.C., Hung YC. (eds) Quality in Frozen Food. Springer, Boston, MA





# BAIXA TEMPERATURA

Absorção de água e redistribuição entre os componentes do alimento, principalmente com grande diferenças de  $a_w$



Quality in Frozen Foods – M.C. Erickson et al (ed.) Springer Science + Business Media Dordrecht 1997  
Capitulo 5 – Moisture Migration and Ice Recrystallization ion Frozen Foods. Q.T. Pham and R.F. Mawson  
Pham Q.T., Mawson R.F. (1997) Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. In: Erickson M.C., Hung YC. (eds) Quality in Frozen Food. Springer, Boston, MA



# BAIXA TEMPERATURA

Recristalização: processo no qual os cristais de gelo aumentam em tamanho e diminuem em número através da redistribuição da água dos cristais pequenos para os maiores.

- Sorvete que permanece por muito tempo no congelador
- Na carne a recristalização causará o gotejamento no descongelamento. (Perda da suculência e textura)
- Síntese de inibidores de crescimento de cristais (proteínas anticongelantes)



Quality in Frozen Foods – M.C. Erickson et al (ed.) Springer Science + Business Media Dordrecht 1997  
Capítulo 5 – Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. Q.T. Pham and R.F. Mawson  
Pham Q.T., Mawson R.F. (1997) Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. In: Erickson M.C., Hung YC. (eds) Quality in Frozen Food. Springer, Boston, MA



# BAIXA TEMPERATURA

A oscilação da temperatura na câmara fria / freezer é um dos problemas da diminuição da vida de prateleira em produtos congelados.

A embalagem de pouca barreira ao vapor de água, ou não específica para congelamento, permite a desidratação do produto e formação de cristais.





Bacteria, plants, insects, or even fish use antifreeze proteins to protect themselves from the cold. The proteins block the growth of ice crystals. In a new study, researchers have confirmed that these proteins also possess an unusual second property: at low temperatures, they can promote rather than inhibit the growth of ice crystals.

[sciencedaily.com](http://sciencedaily.com)

# BAIXA TEMPERATURA

## A água em alimentos (alta $a_w$ ) à baixa temperatura

- Alimento com 2 ou 3 componentes: água, soluto e matriz sólida inerte.
- Gelo puro separa-se da solução causando aumento da concentração de soluto e decréscimo da temperatura - Temperatura eutética – solidificação.
- Lei de Gibbs: coexistência de gelo, soluto cristalizado e solução não congelada, a temperatura da mistura permanece constante. Uma vez que a fase não congelada desaparece completamente a temperatura cai.
- Nucleação, gelo dendrítico, super resfriamento.



Quality in Frozen Foods – M.C. Erickson et al (ed.) Springer Science + Business Media Dordrecht 1997  
Capítulo 5 – Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. Q.T. Pham and R.F. Mawson  
Pham Q.T., Mawson R.F. (1997) Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. In: Erickson M.C., Hung YC. (eds) Quality in Frozen Food. Springer, Boston, MA

# BAIXA TEMPERATURA

## Alguns aspectos gerais do fundamento da termodinâmica da atividade de água e especialmente da atividade de água em um meio congelado.

- A atividade de água em um estado congelado, em que o sistema tem 3 fases, sólido – líquido-gás, depende somente da temperatura.
- Isto significa que as substâncias dissolvidas não tem influência sobre a atividade de água, mas sim, pela limitação que a água cristaliza como gelo puro.

International Journal of Refrigeration  
Vol 1, Issue 4, Nov. 1978, Pag. 201-206  
Activity of water in frozen systems  
Rschnewberger AVoilley H. Weisser



# CONGELAMENTO

## Atividade de água

A  $a_w$  é uma ferramenta útil para monitorar a qualidade e segurança de produtos alimentícios no estado não congelado.

Entretanto, no estado congelado, onde a água está no estado de gelo, a atividade de água é completamente determinada pela temperatura e não necessita ser medida com um instrumento.

O estado de congelamento diminui drasticamente a velocidade das reações de degradação, promovendo um controle similar a atividade de água em estado não congelado.



# CONGELAMENTO



## Atividade de água

Sendo que a  $a_w$  não precisa ser medida em estado congelado, há muitos produtos que durante o transporte ou armazenamento são congelados e então descongelados antes de serem consumidos.

A METER conduziu um estudo se a  $a_w$  do alimento antes de ser congelado é o mesmo após o descongelamento.





# CONGELAMENTO

## Amostras

Bolo para lanche

Creme amarelo

Bolo para lanche

Creme de chocolate

Glacê

Uvas passas com diferentes umidades



# CONGELAMENTO

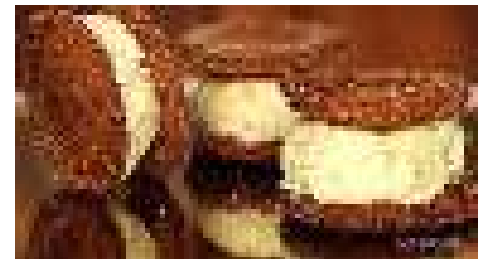
## Preparo

Medida de atividade de água a 25°C e umidade de cada amostra antes do congelamento.

Congelamento a -15°C, com monitoramento da temperatura da câmara e não de cada amostra.

As amostras foram retiradas após 2 dias, 1 semana e 1 mês de congelamento, descongeladas e medida a atividade de água a 25°C

Amostras em duplicata



# RESULTADO DE AW

	Bolo com recheio amarelo		Bolo com recheio chocolate			Uva passa		
Tempo de congelamento	Bolo (U=27,8%)	Creme (U=21,2%)	Bolo (U=17,8%)	Creme (U=12,2%)	Glacê (U=5,5%)	U=11%	U= 18%	U=23%
Antes congelar	0,7891	0,7873	0,7311	0,7212	0,7137	0,4337	0,6154	0,7113
2 dias	0,7902	0,7894	0,7385	0,7359	0,7375	0,4326	0,6179	0,7034
1 semana	0,8191	0,8039	0,7356	0,7248	0,7277	0,4348	0,6190	0,7073
1 mês	0,7916	0,7895	0,7468	0,7367	0,7415	0,4228	0,6164	0,7087



Medida realizada com AquaLab 4TE com a temperatura ajustada para 25°C

# EFEITO DA TEMPERATURA

Dependência da Temperatura de soluções salinas saturadas



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

$k_1$  e  $k_2$  são constantes para cada sal  
 $T$  é a temperatura em Kelvin



	<b>Oxone Thiourea</b>	<b>Urea Thiourea</b>	<b>Zinc Thiourea</b>	<b>Traceability Between Hydroxide</b>	<b>Sulfur Hydroxide</b>	<b>Urea Chloride</b>	<b>Urea Thiourea</b>
10	1.030 ± 0.015	1.071 ± 0.007	1.065 ± 0.007	1.114 ± 0.011	1.084 ± 0.020	1.111 ± 0.010	1.076 ± 0.010
12	1.042 ± 0.014	1.058 ± 0.005	1.062 ± 0.005	1.107 ± 0.001	1.084 ± 0.020	1.113 ± 0.004	1.082 ± 0.020
20	1.050 ± 0.011	1.056 ± 0.005	1.075 ± 0.005	1.094 ± 0.009	1.084 ± 0.020	1.111 ± 0.010	1.076 ± 0.010
25	1.034 ± 0.009	1.054 ± 0.005	1.078 ± 0.004	1.102 ± 0.007	1.082 ± 0.021	1.113 ± 0.002	1.068 ± 0.002
30	1.040 ± 0.008	1.057 ± 0.005	1.076 ± 0.005	1.114 ± 0.006	1.100 ± 0.017	1.111 ± 0.010	—
32	1.037 ± 0.005	1.050 ± 0.004	1.075 ± 0.005	1.107 ± 0.006	1.104 ± 0.015	1.115 ± 0.005	—
35	1.030 ± 0.005	1.049 ± 0.004	1.075 ± 0.007	1.101 ± 0.005	1.101 ± 0.011	1.112 ± 0.010	—
	<b>Urea Isolate</b>	<b>Retention Acidity</b>	<b>Retention Thiourea</b>	<b>Retention Chloride</b>	<b>Sulfur Isolate</b>	<b>Retention Carbonate</b>	<b>Retention Nitrate</b>
10	1.030 ± 0.004	1.034 ± 0.005	—	1.045 ± 0.007	1.110 ± 0.020	1.071 ± 0.010	1.071 ± 0.010
12	1.030 ± 0.002	1.034 ± 0.005	—	1.022 ± 0.002	1.069 ± 0.007	1.022 ± 0.002	1.022 ± 0.002
20	1.030 ± 0.002	1.031 ± 0.004	—	1.041 ± 0.007	1.071 ± 0.006	1.022 ± 0.002	1.022 ± 0.002
25	1.020 ± 0.001	1.022 ± 0.005	1.008 ± 0.002	1.028 ± 0.002	1.022 ± 0.002	1.022 ± 0.004	1.022 ± 0.002
30	1.030 ± 0.001	1.016 ± 0.005	1.023 ± 0.011	1.034 ± 0.001	1.030 ± 0.002	1.022 ± 0.007	1.011 ± 0.010
32	1.030 ± 0.001	—	1.024 ± 0.009	1.021 ± 0.001	1.017 ± 0.002	—	1.022 ± 0.002
35	1.030 ± 0.001	—	1.021 ± 0.004	1.016 ± 0.001	1.014 ± 0.001	—	1.021 ± 0.010
	<b>Sulfur Isolate</b>	<b>Urea Chloride</b>	<b>Retention Isolate</b>	<b>Retention Chloride</b>	<b>Sulfur Nitrate</b>	<b>Sulfur Carbonate</b>	<b>Retention Chloride</b>
10	1.020 ± 0.005	—	1.021 ± 0.005	1.027 ± 0.001	1.025 ± 0.001	1.022 ± 0.001	1.020 ± 0.010
12	1.020 ± 0.002	—	1.018 ± 0.005	1.041 ± 0.001	1.030 ± 0.004	1.020 ± 0.002	1.022 ± 0.006
20	1.020 ± 0.001	—	1.025 ± 0.004	1.025 ± 0.001	1.024 ± 0.001	1.025 ± 0.001	1.022 ± 0.001
25	1.020 ± 0.004	1.048 ± 0.005	1.028 ± 0.002	1.020 ± 0.001	1.042 ± 0.002	1.022 ± 0.001	1.020 ± 0.004
30	1.020 ± 0.001	1.015 ± 0.003	1.024 ± 0.001	1.001 ± 0.001	1.021 ± 0.002	1.021 ± 0.001	1.020 ± 0.001
32	1.020 ± 0.004	1.020 ± 0.002	1.028 ± 0.002	—	1.021 ± 0.001	1.042 ± 0.001	—
35	1.020 ± 0.001	1.020 ± 0.004	1.020 ± 0.002	—	1.020 ± 0.002	1.042 ± 0.001	—



	Potassium Bromide	Ammonium Sulfate	Potassium Chloride	Strontium Nitrate	Potassium Nitrate	Potassium Sulfate	Potassium Chromate
10	0.838 ± 0.002	0.821 ± 0.005	0.868 ± 0.004	0.906 ± 0.004	0.960 ± 0.014	0.982 ± 0.008	—
15	0.826 ± 0.002	0.817 ± 0.004	0.859 ± 0.003	0.887 ± 0.003	0.954 ± 0.010	0.979 ± 0.006	—
20	0.817 ± 0.002	0.813 ± 0.003	0.851 ± 0.003	0.869 ± 0.003	0.946 ± 0.007	0.976 ± 0.005	—
25	0.809 ± 0.002	0.810 ± 0.003	0.843 ± 0.003	0.851 ± 0.004	0.936 ± 0.006	0.973 ± 0.005	0.979 ± 0.005
30	0.803 ± 0.002	0.806 ± 0.003	0.836 ± 0.003	—	0.923 ± 0.008	0.970 ± 0.004	0.971 ± 0.004
35	0.798 ± 0.002	0.803 ± 0.004	0.830 ± 0.003	—	0.908 ± 0.008	0.967 ± 0.004	0.964 ± 0.004
40	0.794 ± 0.002	0.799 ± 0.005	0.821 ± 0.003	—	0.896 ± 0.012	0.964 ± 0.004	0.959 ± 0.004

Source: Adapted from Christian, L. (1975). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Annals of Research of the National Bureau of Standards*, 77(No. 4), 373-385.



Molal Conc.	Water Activity							
	Magnesium Chloride	Sodium Iodide	Magnesium Nitrate	Sodium Bromide	Cobalt Chloride	Potassium Iodide	Silver Chloride	Sodium Nitrate
0.1	0.995	0.997	0.995	0.997	0.995	0.997	0.999	0.997
0.5	0.975	0.983	0.975	0.983	0.975	0.984	0.976	0.984
1.0	0.942	0.965	0.944	0.964	0.944	0.967	0.947	0.970
1.5	0.900	0.946	0.906	0.948	0.904	0.951	0.911	0.956
2.0	0.848	0.929	0.862	0.929	0.859	0.937	0.870	0.942
2.5	0.798	0.903	0.813	0.908	0.810	0.916	0.852	0.929
3.0	0.722	0.889	0.758	0.897	0.758	0.899	0.768	0.916
3.5	0.652	0.855	0.701	0.865	0.709	0.881	0.711	0.904
4.0	0.599		0.642	0.841	0.664	0.863	0.654	0.892
4.5	0.569		0.585			0.846		0.880
5.0	0.459		0.526					0.868
5.5								0.856
6.0								0.843

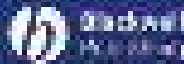
	Sodium Chloride	Ammonium Chloride	Potassium Bromide	Ammonium Sulfate	Potassium Chloride	Silver Nitrate	Potassium Nitrate	Potassium Sulfate
0.1	0.997	0.997	0.997	0.996	0.997	0.996	0.997	0.996
0.5	0.984	0.984	0.984	0.982	0.984	0.979	0.985	0.982
1.0	0.967	0.968	0.968	0.966	0.968	0.960	0.973	
1.5	0.950	0.952	0.952	0.951	0.952	0.941	0.962	
2.0	0.932	0.937	0.936	0.935	0.936	0.921	0.955	
2.5	0.913	0.921	0.920	0.919	0.920	0.902	0.920	
3.0	0.893	0.908	0.903	0.902	0.904	0.881	0.937	
3.5	0.873	0.889	0.887	0.885	0.887	0.860	0.910	
4.0	0.852	0.873	0.870	0.867	0.870	0.838		
4.5	0.830	0.857	0.853	0.849	0.853			
5.0	0.807	0.842	0.835	0.831				
5.5	0.784	0.826	0.818	0.813				
6.0	0.760	0.811	0.801					



# Water Activity in Foods

## Fundamentals and Applications

Edited by **William N. Szybko** and **Robert T. Ross**  
with **Contributions by** **Richard W. Peck**



**Editor in Chief:** **William N. Szybko**, *Food Safety and Inspection Service, National Center for Food Safety and Inspection*

**Editor:** **Richard W. Peck**, *Food Safety and Inspection Service*

**Text & Illustrations:** **William N. Szybko**, *Food Safety and Inspection Service, National Center for Food Safety and Inspection*

**Illustrations:** **Richard W. Peck**, *Food Safety and Inspection Service, National Center for Food Safety and Inspection*

**Copyright:** **Blackwell Publishing, Ltd.**, 2005

**Blackwell Publishing, Inc.**  
108 River Street, New York, NY 10038

**ISBN:** 0-88541-511-2  
**ISBN:** 0-88541-512-0  
**ISBN:** 0-88541-513-8  
**Web:** [www.blackwell.com](http://www.blackwell.com)

**Blackwell Publishing Ltd**  
9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK  
UK: 01865 206206

**Blackwell Publishing Inc**  
350 Main Street, Malden, MA 02148, USA  
USA: 617 451 7000

**Publication of this book was made possible in part by the support of the Food Safety and Inspection Service, National Center for Food Safety and Inspection, and the Food Safety and Inspection Service, National Center for Food Safety and Inspection. The authors also wish to thank the following individuals for their assistance in the preparation of this book: William N. Szybko, Richard W. Peck, and the staff of the Food Safety and Inspection Service, National Center for Food Safety and Inspection.**

**Printed in USA**

**Copyright © 2005 by Blackwell Publishing, Inc.**  
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or by any information storage and retrieval system, without permission in writing from Blackwell Publishing, Inc.

**Blackwell Publishing, Inc.**  
108 River Street, New York, NY 10038  
USA: 212 850 6641  
UK: 01865 206206

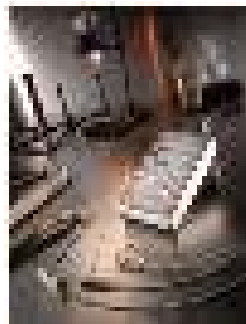
**Blackwell Publishing Ltd**  
9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK  
UK: 01865 206206

**0885415112**

**Blackwell Publishing, Inc.**



# INSTRUMENTOS AQUALAB



# AGRADECEMOS A SUA PARTICIPAÇÃO

## METER Group LatAm

Avenida Andromeda, 693  
Sala 204 Floradas de S. José  
12.230-000  
S.J dos Campos – SP  
Fone: (12) 3307-1016



[tania@metergroup.com](mailto:tania@metergroup.com)