

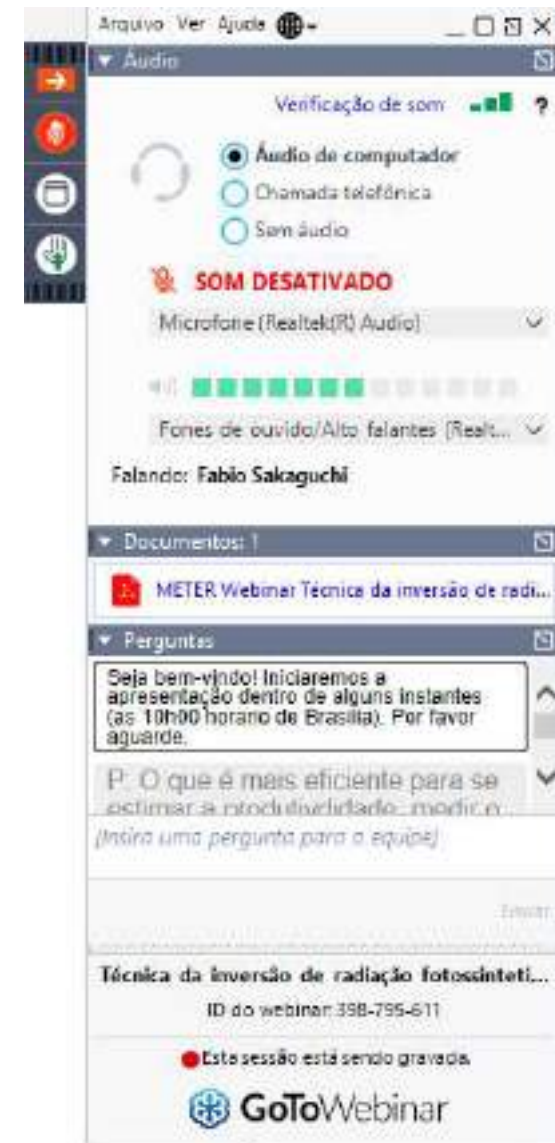


METER

Tânia M. M. Shibata

METER Group Latam.

**UTILIZE A
FERRAMENTA
PARA BAIXAR A
APRESENTAÇÃO,
ENVIAR AS SUAS
PERGUNTAS E
SUGESTÕES**



1 - O que é isoterma de sorção de água? 14/04/2022

2 - Como construir uma isoterma de sorção de água? 26/05/2022

3 - O que a isoterma de sorção de água diz sobre o meu
produto? 30/06/2022



ÁGUA

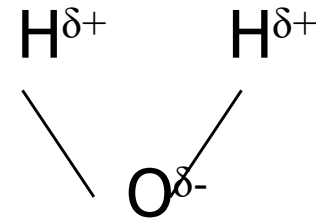
PROPRIEDADES DA ÁGUA

Composição:

- 2 átomos de Hidrogênios e 1 átomo de Oxigênio

Estrutura:

- líquida H₂O ângulo de ligação 104,5°
- O—H energia de ligação $4,614 \times 10^2$ kJ/mol
- O—H distância internuclear 0,96Å°



Ligação

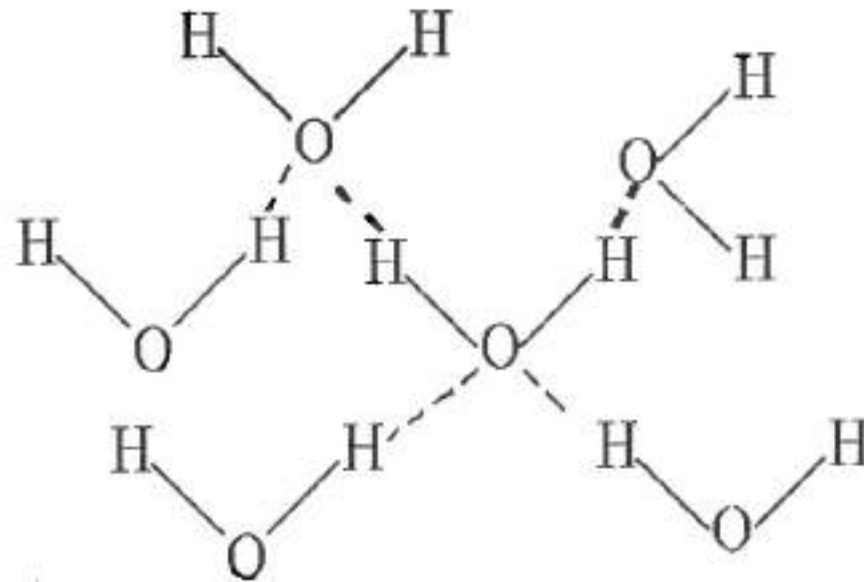
habilidade do Hidrogênio de ligação
3D tetraédrica com Oxigênio

O...H H-ligação energia 13-25 kJ/mol



PROPRIEDADES DA ÁGUA

Estrutura da água líquida



PROPRIEDADES DA ÁGUA

Altos valores (incomum):

- Constante dielétrica
- Capacidade calorífica
- Calor de transição de fases (fusão, evaporação & sublimação)
- Tensão superficial
- Condutividade térmica
- Difusividade térmica

Valores moderados a baixo

- Densidade
- Expansão após solidificação
- Viscosidade



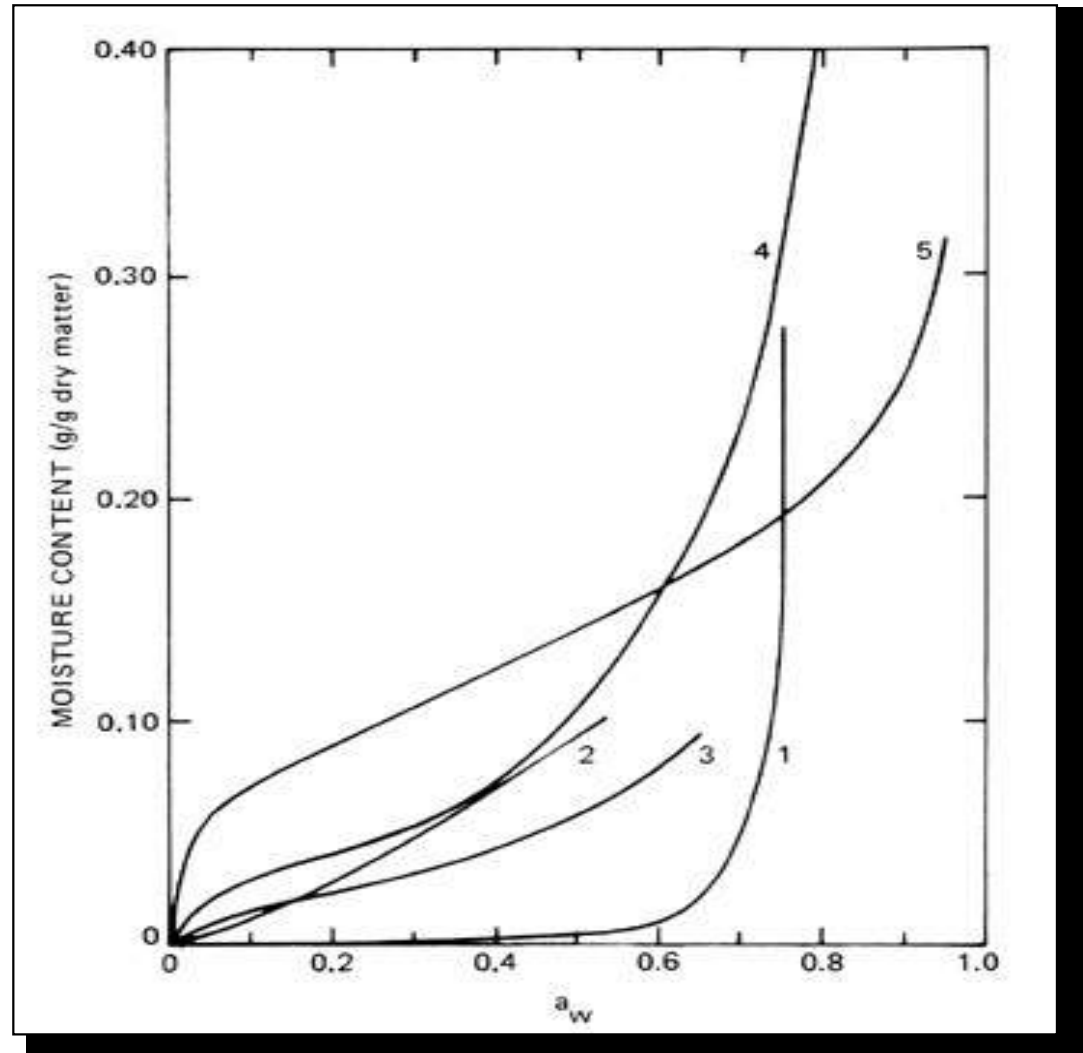
PROPRIEDADES DE LIGAÇÃO DA ÁGUA

- Iônica
- Ponte de hidrogênio
- Dipolar
- van der Waals



O QUE É ISOTERMA DE SORÇÃO DE ÁGUA?

**RELAÇÃO ENTRE A
ATIVIDADE DE ÁGUA E
A UMIDADE EM UMA
DADA TEMPERATURA**



DEFINIÇÕES

Umidade (Moisture Content): É a porcentagem de água em um sólido ou líquido que pode ser retirada sem alterar suas propriedades químicas.

Umidade Relativa (Relative Humidity): Conteúdo de vapor de água no ar (gases)

Umidade Relativa de Equilíbrio (ERH): Umidade relativa do ar no qual não há troca de umidade com as substâncias ao redor. Expressa em % e relacionada a aw.

Atividade de água (Water Activity): Medida do estado da *energia da água* em um sistema. (Qualitativa).



DEFINIÇÕES

Umidade absoluta: Massa do vapor de água presente em uma unidade volumétrica de ar em uma dada temperatura e pressão. (No SI *g de água / m³ de ar*)

Absorção (do vapor de água): É a retenção de “vapor de água” por penetração na estrutura do material.

Adsorção (do vapor de água): É a retenção do vapor de água na camada superficial do material.

Dessorção: Liberação da água absorvida ou adsorvida.



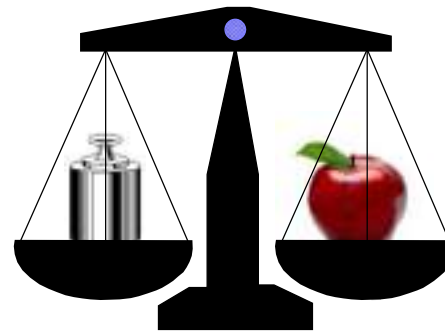
The background consists of several overlapping triangles in various shades of blue, creating a geometric pattern. The text 'DEFININDO UMIDADE' is positioned in the lower right area of the image.

DEFININDO UMIDADE

DEFINIÇÕES DE UMIDADE

Quantidade de água presente em uma amostra quantificada pelo peso inicial menos o peso seco do produto comparado ao seu peso seco ou úmido.

Uma propriedade extensiva que depende da quantidade de amostra.



Porcentagem de umidade em base úmida (% b.u., g/100 g total)

$$\% \text{ UMIDADE} = \frac{\textit{Peso inicial} - \textit{Peso final}}{\textit{Peso inicial}} \times 100 = \frac{\textit{gramas de agua}}{100 \textit{ gramas total}}$$

Porcentagem de umidade em base seca (% b.s., g/100 g total)

$$\% \text{ UMIDADE} = \frac{\textit{Peso inicial} - \textit{Peso final}}{\textit{Peso final}} \times 100 = \frac{\textit{gramas de agua}}{100 \textit{ gramas total}}$$

Conversão de base úmida em base seca

$$\%B.S. = \frac{\% \textit{base umida}}{100 - \% \textit{base umida}} \times 100$$

Conversão de base seca em base úmida

$$\%B.U. = \frac{\% \textit{base seca}}{100 - \% \textit{base seca}} \times 100$$

MÉTODOS PARA DETERMINAR UMIDADE

Método	Tempo	Exatidão	Observação
Secagem em estufa	2-24 h	0,1-0,5	Evaporação de voláteis, reação de Maillard
Secagem Infravermelho	5	0,1-0,5	Lento no aquecimento
Secagem Halogênio	5 m	0,1-0,5	
Secagem Micro-ondas	5 m	0,1-0,5	Aquecimento não preciso, indicado para amostras com > 15%U
Destilação	30-60 m	1	
<u>Karl Fischer</u>	5 m*	0,05-0,5	* Após preparo da amostra.
<u>Infrared Spec</u>	6-30 s	0,3-1	
<u>Microwave Spec</u>	6-30 s	0,3-1	
<u>NMR Spec</u>	6-30 s	0,1	
<u>Cromatografia gasosa</u>	5 m	0,01-0,1	

DEFININDO ATIVIDADE DE ÁGUA - a_w

DEFINIÇÃO DE a_w

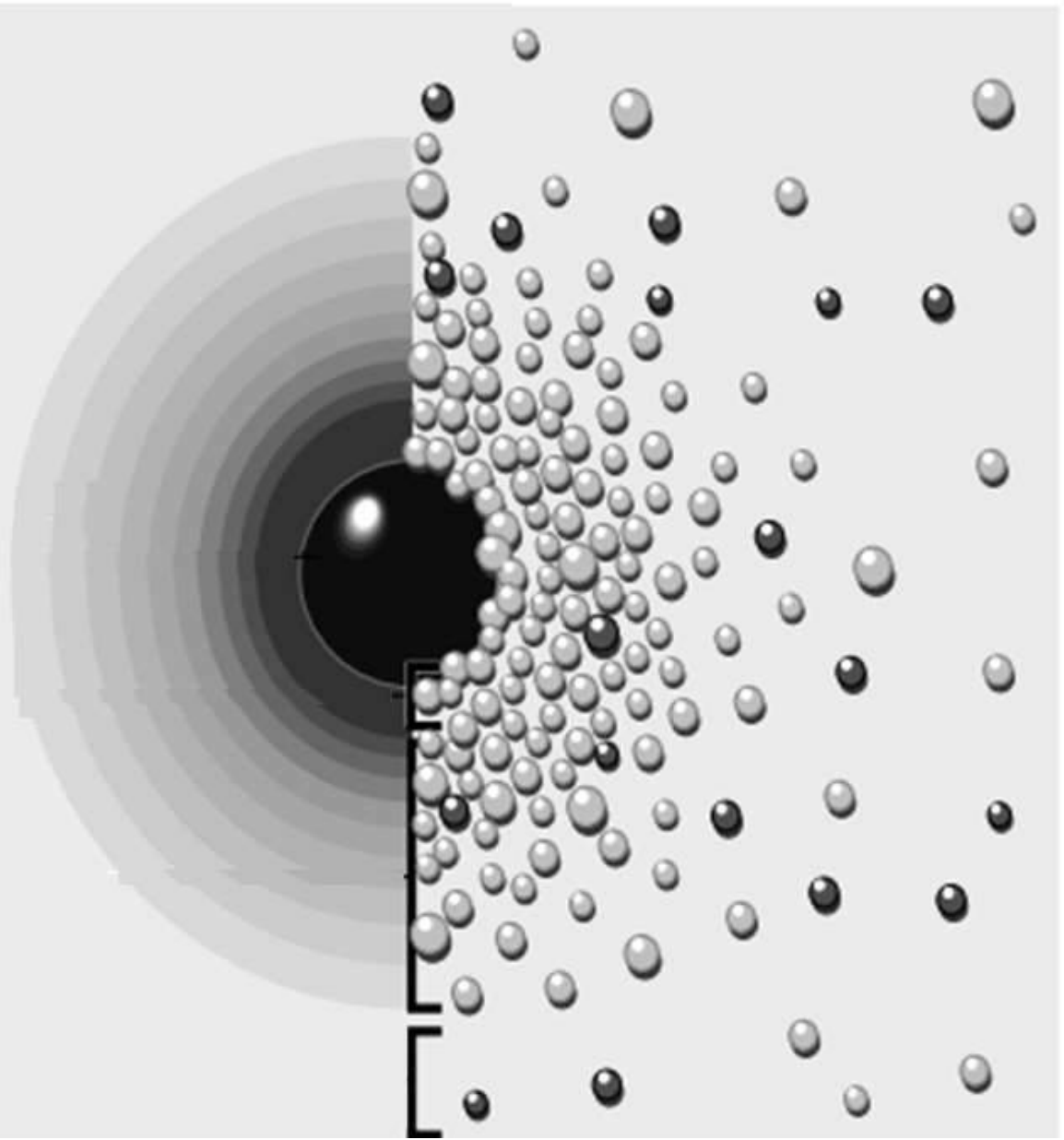


Atividade de água

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

Uma qualidade interna que não depende da quantidade de amostra.





Louis Ravina
President at Zeta-Meter, Inc.

A região A representa a água fortemente ligada com entalpia de vaporização consideravelmente mais elevada do que a da água pura.

A região inclui água ligada estrutural (H-ligado água) e água da monocamada, que é sorvida por grupos hidrófilos e polares dos componentes alimentares (polissacarídeos, proteínas, etc.). Essa água ligada é não congelável e não está disponível para reações químicas ou como plastificante.

Na região B, as moléculas de água se ligam menos firmemente do que na primeira zona. A entalpia de vaporização é ligeiramente maior do que para a água pura. Esta classe de água constituinte pode ser encarada como a transição contínua do limite para a água “livre”.

Propriedades da água na região C são próximos aos da água pura que está em vazios (buracos), capilares, fendas e vagamente se liga aos materiais de alimentos.



DEFINIÇÃO DE a_w

MATRIZ POLIMÉRICA: REGIÕES POLARES E HIDROFÍLICAS

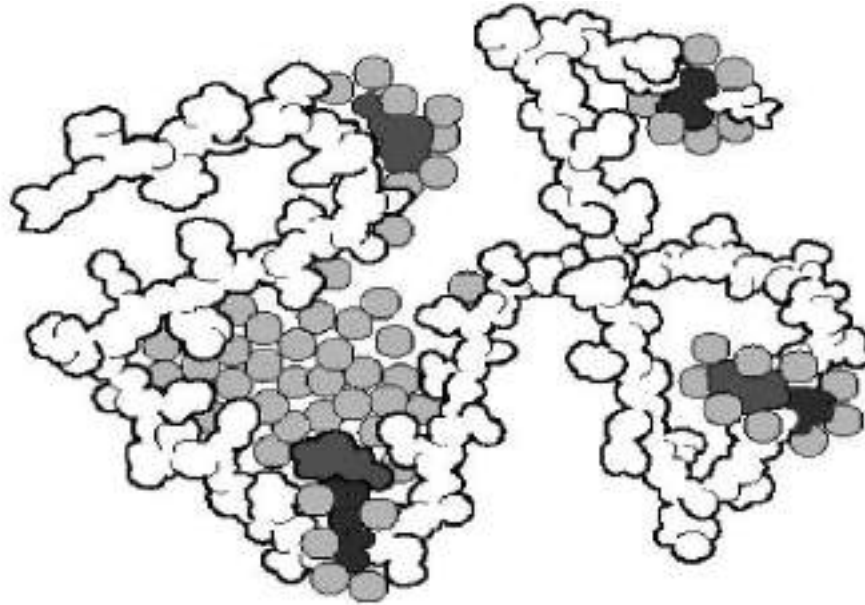


FIGURE 20.1

Heterogeneous distribution of water molecules about a polymer chain. Reactive species are shaded as an illustration of the hydration state of chemical reactants. *Illustration by Cynthia Gresham.*



DEFINIÇÃO DE a_w



Potencial
químico

Constante
Gases

Temperatura

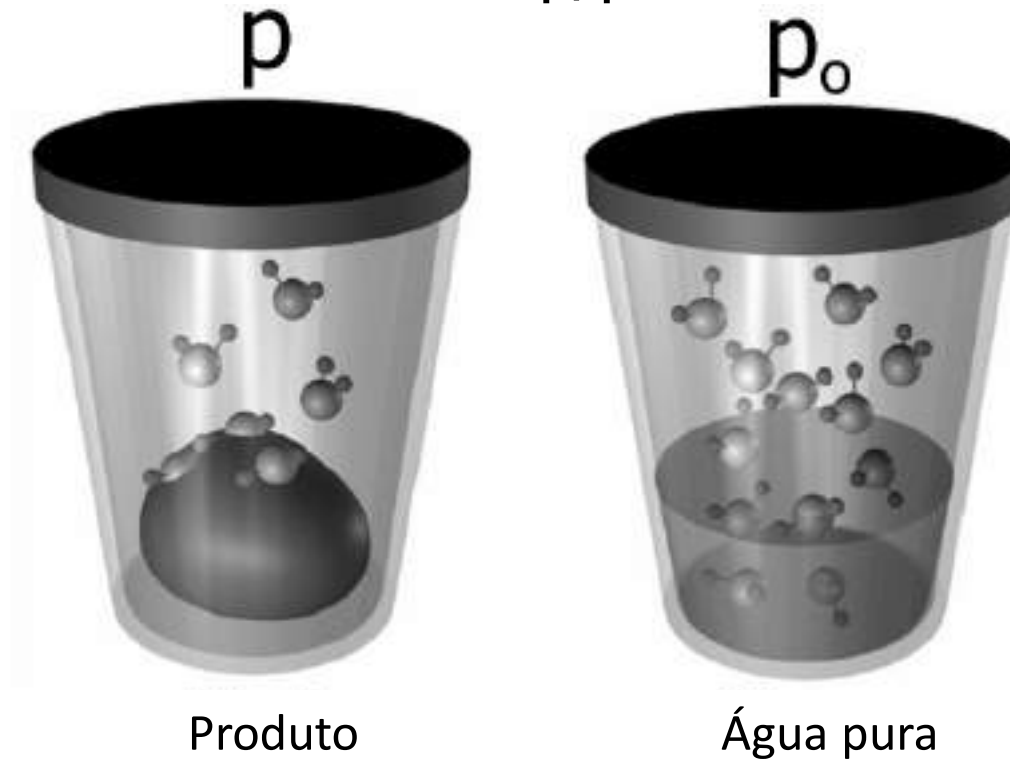
$$\mu = \mu_0 + RT \ln (f/f_0)$$

Potencial químico
de uma substância pura

Fugacidade

DEFINIÇÃO DE a_w

$$a_w = p/p_o$$



1. Equilíbrio

2. Constantes T & P



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

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

ALGUNS PRINCÍPIOS DE MEDIÇÃO DE AW

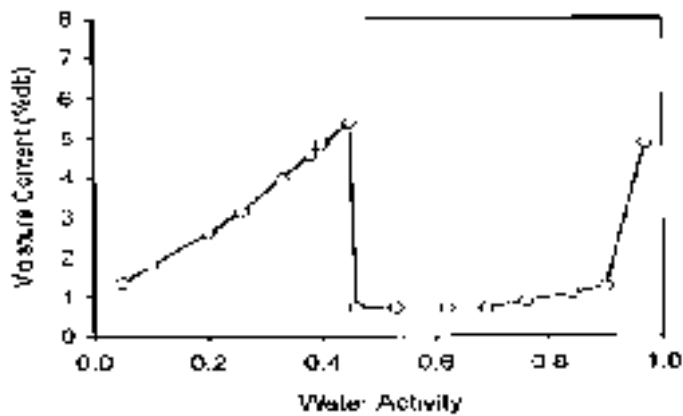
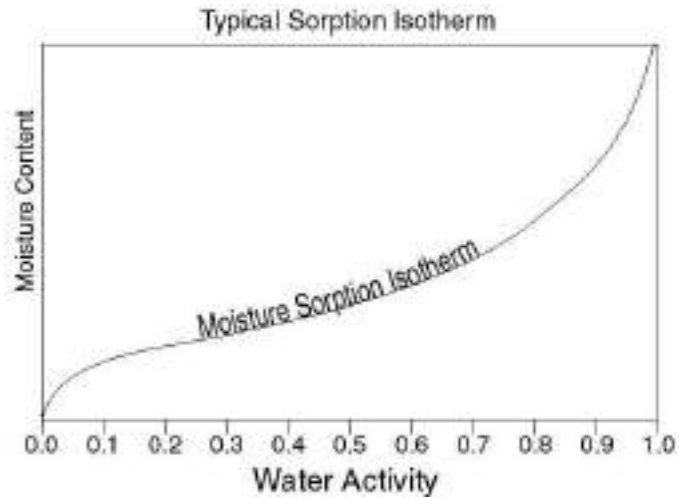
Mede-se a **Atividade de água** equilibrando a amostra com a fase de vapor e medindo a umidade relativa dessa fase de vapor

- Ponto de orvalho – espelho resfriado
- Higrômetro eletrônico
 - Capacitivo
 - Resistivo
- Higrômetro óptico – TDL
- Espectrofotômetro - IV Próximo
- Higrômetro capilar
- Depressão do Ponto de congelamento
- Isopiéstico

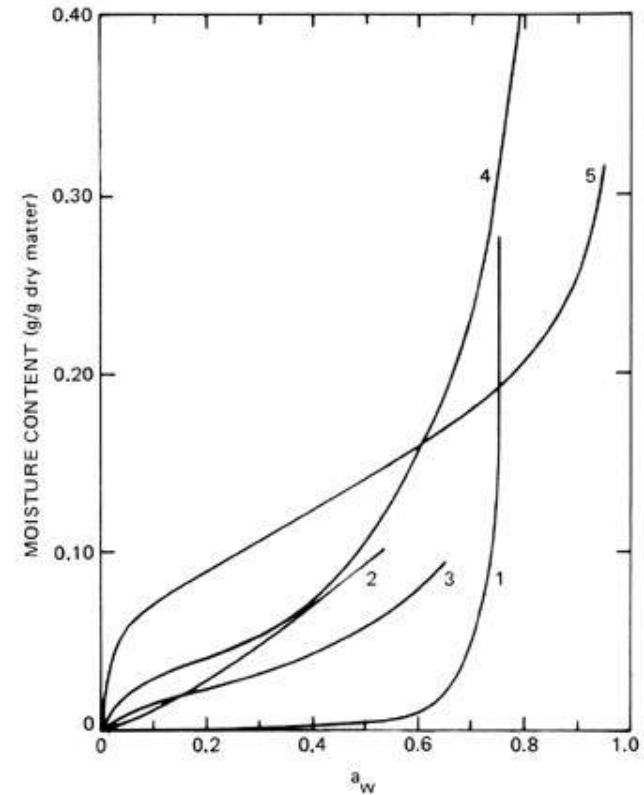


O QUE É ISOTERMA DE SORÇÃO?

QUAL A RELAÇÃO ENTRE A a_w E UMIDADE?



McBain et al., 1970 J. Dairy Sci. 53:146-149



ISOTERMA DE SORÇÃO DE ÁGUA

Cada produto tem sua isoterma de sorção própria e única

A água dentro do produto interage diferentemente com os diversos componentes (proteína, carboidratos, sais, ácidos, etc.) e assim se tem os formatos das isotermas.

Diferenças na composição química, estado físico-químico (sólido, líquido ou gás) dos ingredientes e estrutura física (rede, matriz) influenciam no formato da isoterma.

As diferentes interações (coligativa, capilaridade e efeito de superfície) entre a água e os componentes proporcionam curvas de isotermas com diferentes formatos.



POR QUE TRAÇAR UMA ISOTERMA

Produtos desidratados, em pó, liofilizado, ou seja com redução de a_w são convenientes economicamente tendo a vida de prateleira aumentada, diminuição de custos com a redução de embalagens, melhora nas propriedades para manuseio, transporte.

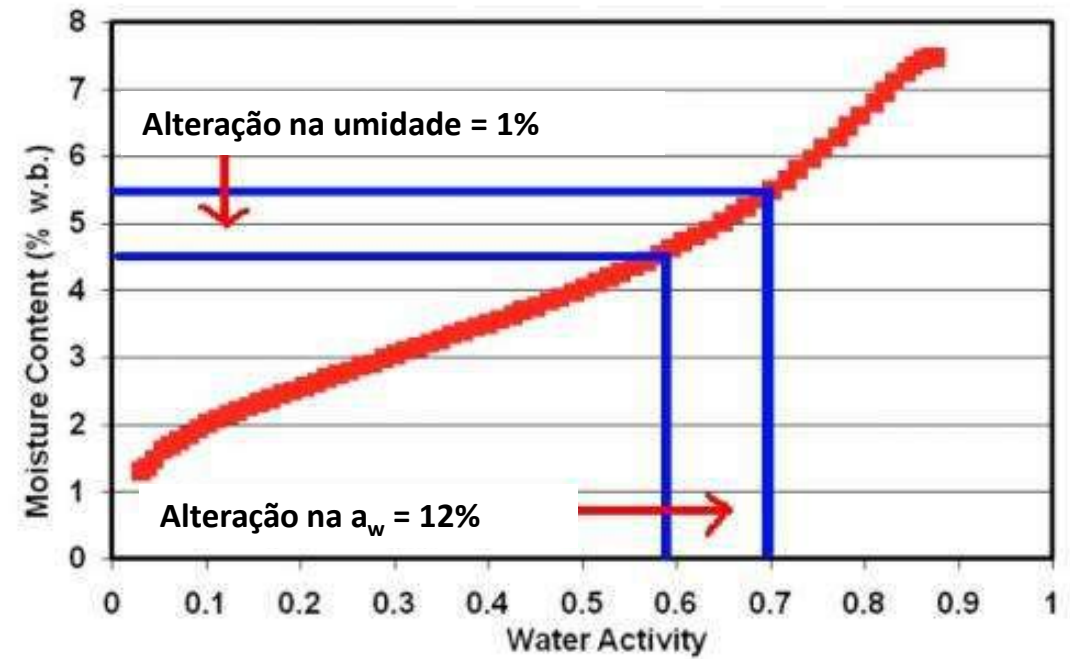
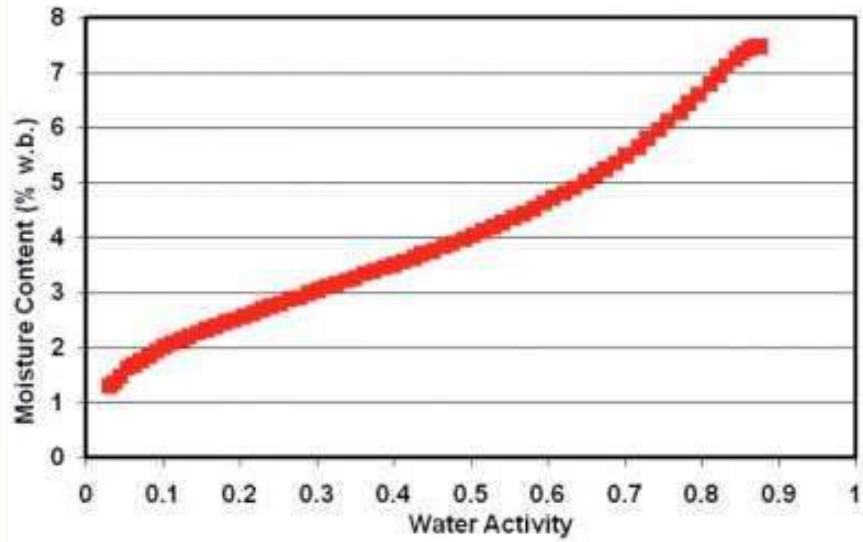
Produtos minimamente processados podem ter a a_w reduzida com adição mínima de umectantes.

Isotermas fornecem informações detalhadas da interação entre a atividade de água e a umidade de um produto.

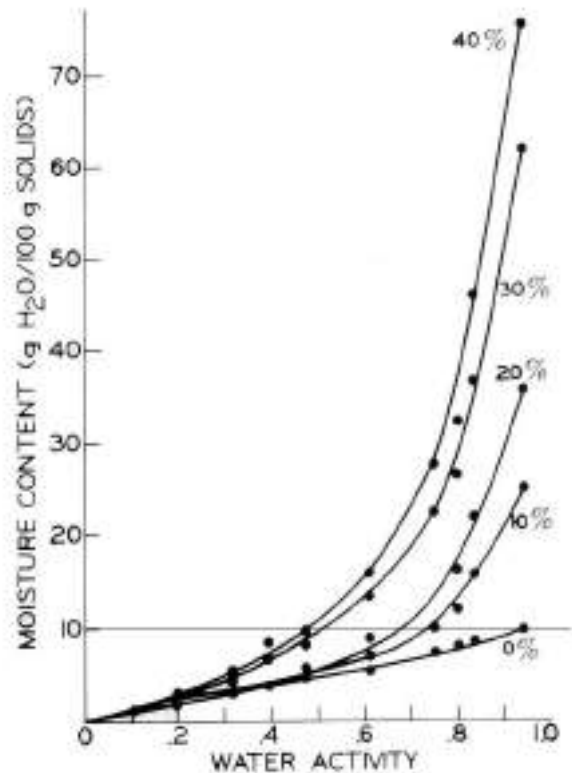
A qualidade dos produtos industrializados depende da atividade de água, umidade, migração da água, absorção e perda da água durante a estocagem.



POR QUE TRAÇAR UMA ISOTERMA



POR QUE TRAÇAR UMA ISOTERMA



AÇÕES DO GLICEROL NA A_w

Isoterma de sorção de CMC contendo diferentes quantidades de glicerol a 37°C.

Labuza, T. P., Heidelbaugh, N. D., Silver, M., and Karel, M. (1971). Oxidation at intermediate moisture contents. *Journal of American Oil Chemists Society*. 48:86-90.



POR QUE TRAÇAR UMA ISOTERMA



JERKED BEEF - MGI

Formulação	Umidade (%)	a_w	Textura
Normal	15	0,785	Macia
Adição de 10% glicerol	15	0,585*	Macia

*Predição de Ross e Norish $a_w = 0,684$



ISOTERMA DE SORÇÃO

Quantidade
de água



Energia da água



DESAFIOS DE P&D QUE PODEM SER RESOLVIDOS COM ISOTERMA DE SORÇÃO

Indústria de alimentos

- Maximizar o rendimento com U%.
- Evitar alterações na textura
- Calcular a vida de prateleira.
- Entender os impactos das flutuações na temperatura.
- Acelerar os processos de formulações

Indústria farmacêutica

- Predizer a formação de hidratos.
- Modelo de migração de umidade.
- Escolher excipientes.

Aplicações em solos

- Capacidade de expansão / retração.
- Comparar composição do solo.
- Criar curvas de retenção de água.



ISOTERMA DE SORÇÃO

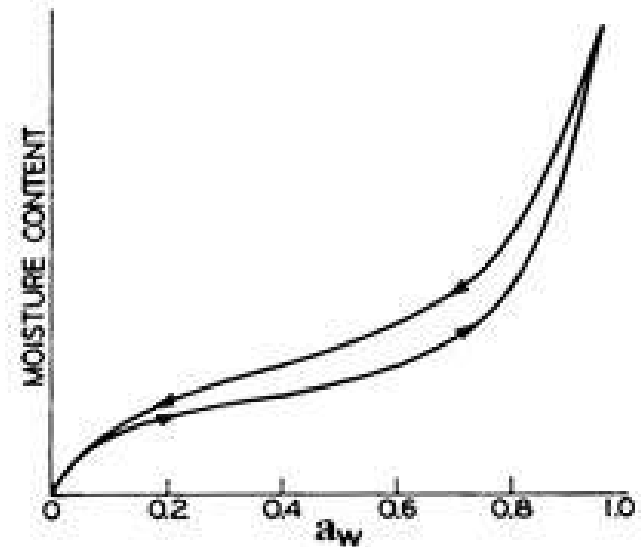
Curva de Isoterma pode ser gerada de 3 formas

Adsorção

Inicia em estado seco, $a_w \approx 0$
e o produto absorve água.

Dessorção

Inicia em estado úmido, $a_w \approx 1$
e remove a água do produto.

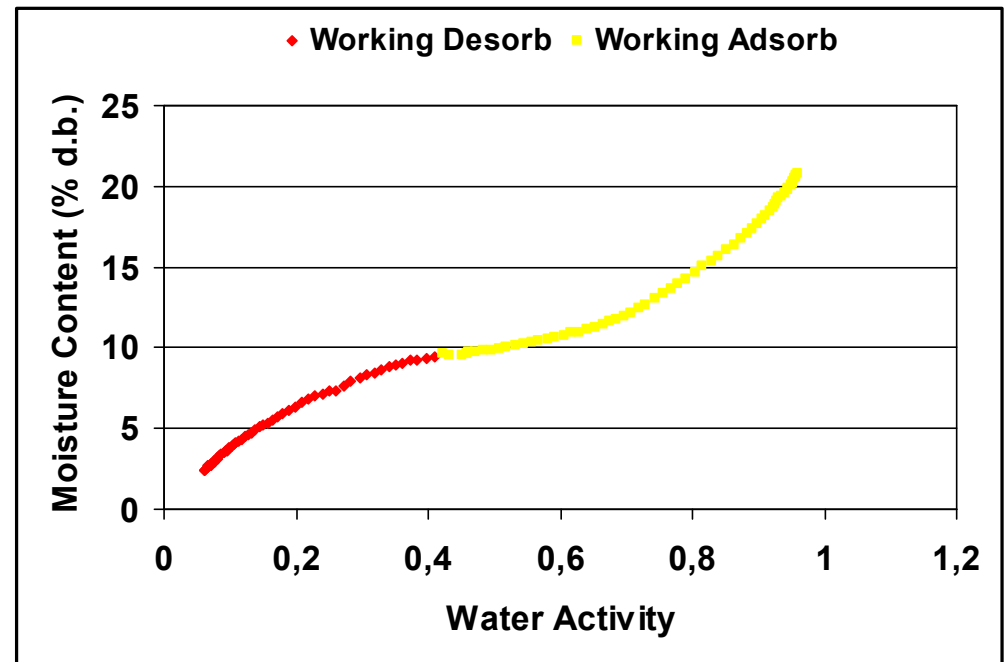


ISOTERMA DE SORÇÃO

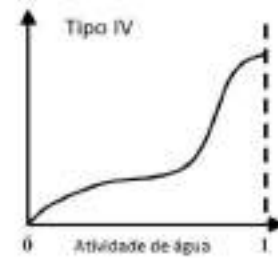
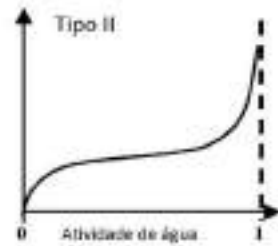
Trabalho

Inicia em estado nativo do produto e cria-se curvas de adsorção e dessorção.

As curvas de adsorção e dessorção se cruzam



TIPOS DE ISOTERMAS

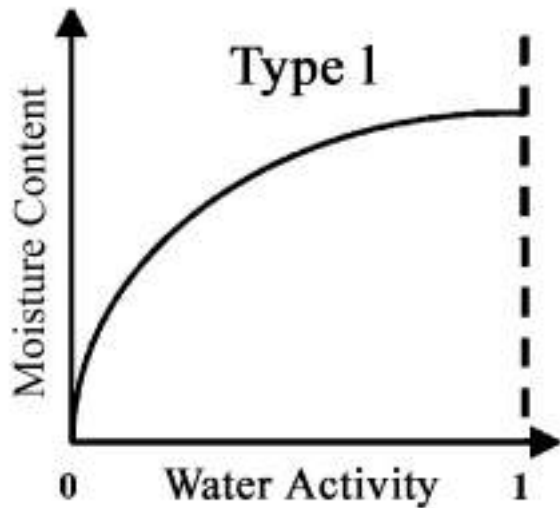


5 tipos de isoterma estão descritas em:

Brunauer, S., Deming, L.S., & Teller, E., 1940. Journal of the American Chemical Society. 62:1723-1732.



TIPOS DE ISOTERMAS



Tipo I – Isotherma de Langmuir

Obtido supondo a adsorção monomolecular de gás pelos sólidos porosos em um volume finito de vazios.

Típico de agentes anti-aglomerantes.

Detém grande quantidades de água em baixa atividade de água.

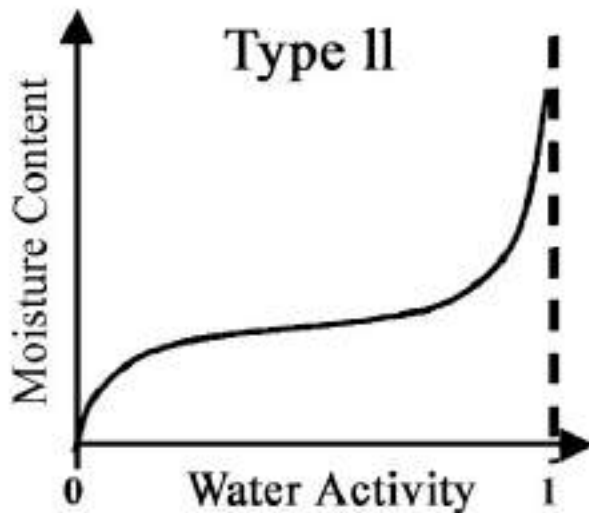
A água é absorvida através de quimiossorção em sítios específicos.

Uma vez que todos os sítios estiverem ocupados, há um pequeno aumento da umidade com aumento de atividade de água em função de:

- Todos os poros estarem preenchidos
- Não há inchaço
- Sem presença de solutos que podem dissolver



TIPOS DE ISOTERMAS



Tipo II – Isotherma Sigmoidal

Obtido para produtos solúveis e mostra tendência assintótica conforme a_w aumenta.

A forma é causada devido aos efeitos aditivos de:

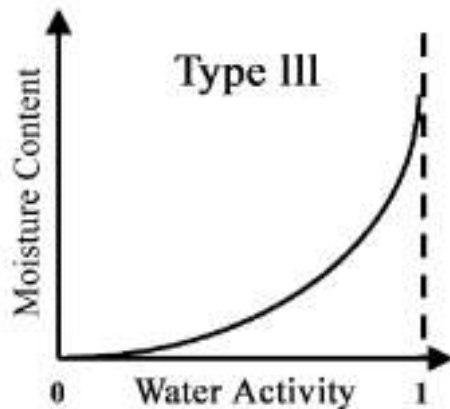
- Lei de Raoult
- Efeito de capilaridade
- Interação da água superficial

Duas zonas de flexão, devido a alterações na magnitude dos efeitos químicos e físicos

- a_w de 0,2 – 0,4
 - Acumulação de multi-camadas de água
 - Enchimento de pequenos poros
- a_w de 0,6 – 0,7
 - Inchamento
 - Enchimento de grandes poros
 - Dissolução de solutos



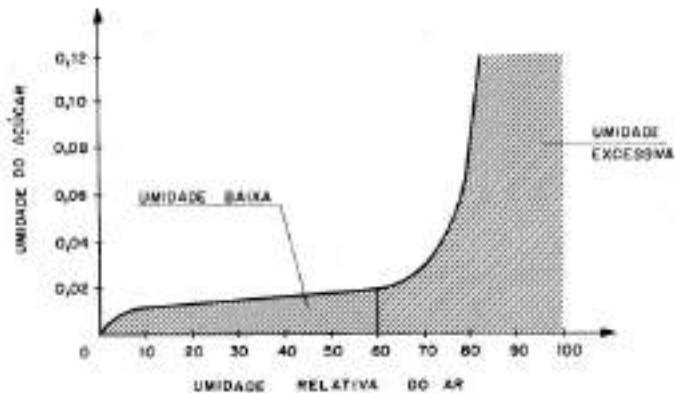
TIPOS DE ISOTERMAS



Tipo III – Isotherma em forma de “J”

Representa a isoterma de material cristalino como açúcares e sais.

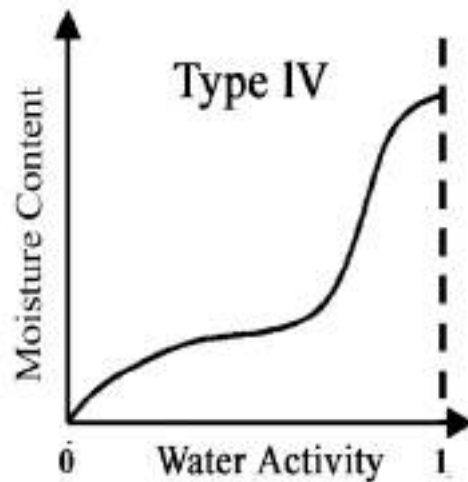
Flory-Huggins – representa a adsorção de um solvente acima da temperatura de transição vítrea



Ganho de umidade é muito baixo até que o cristal comece a dissolver-se na água absorvida na superfície do cristal (ponto de deliquescência).



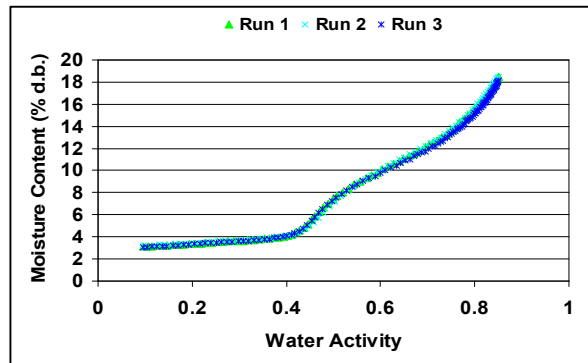
TIPOS DE ISOTERMAS



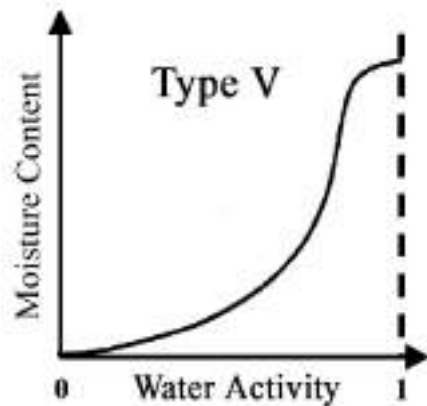
Tipo IV

Descreve a adsorção de um sólido hidrofílico que incha até que o máximo de sítios de hidratação sejam alcançados.

Os 2 tipos de isotermas mais comumente encontrados em produtos alimentícios são o Tipo II e IV.



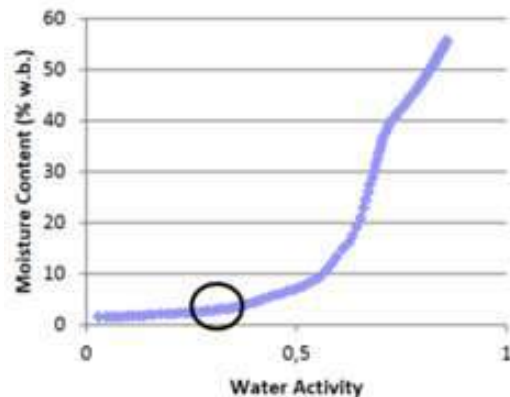
TIPOS DE ISOTERMAS



Tipo V – BET Isotherma de multicamadas de adsorção

Observado na adsorção de vapor de água pelo carvão.

Relacionado as isothermas de tipo II & III.

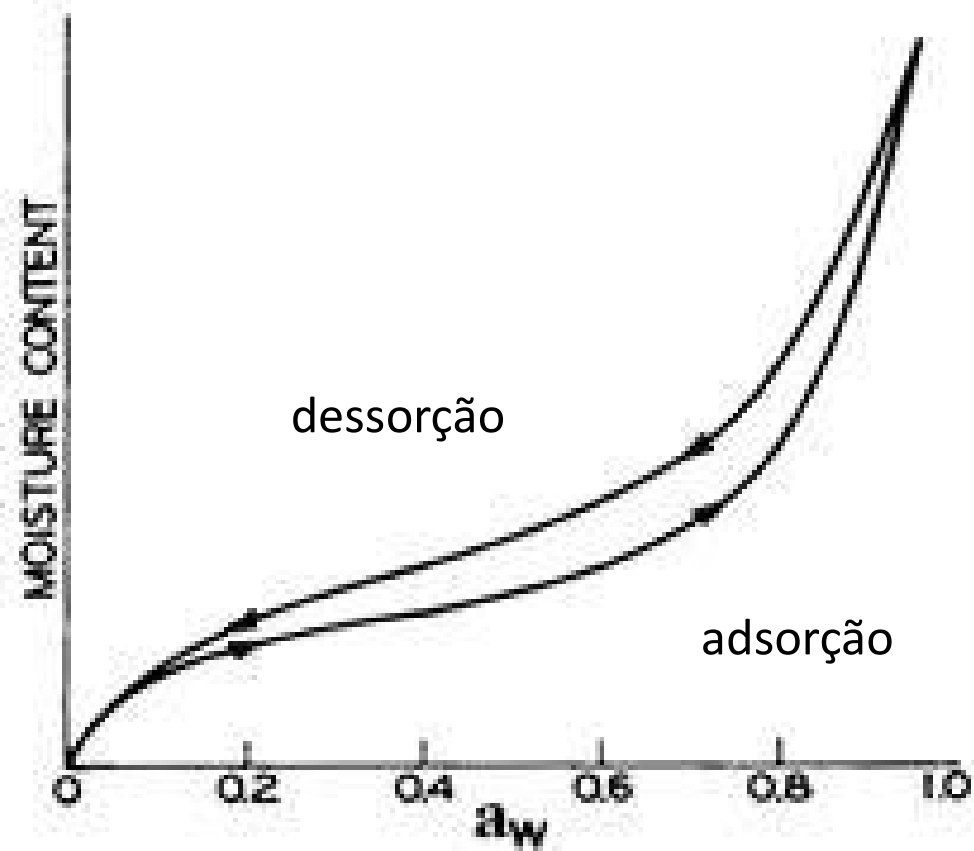


Mistura seca de sopa a 25°C

—Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Journal of the American Chemical Society. 60:309-319.



ISOTERMA DE SORÇÃO - HISTERESE



ISOTERMA DE SORÇÃO - HISTERESE

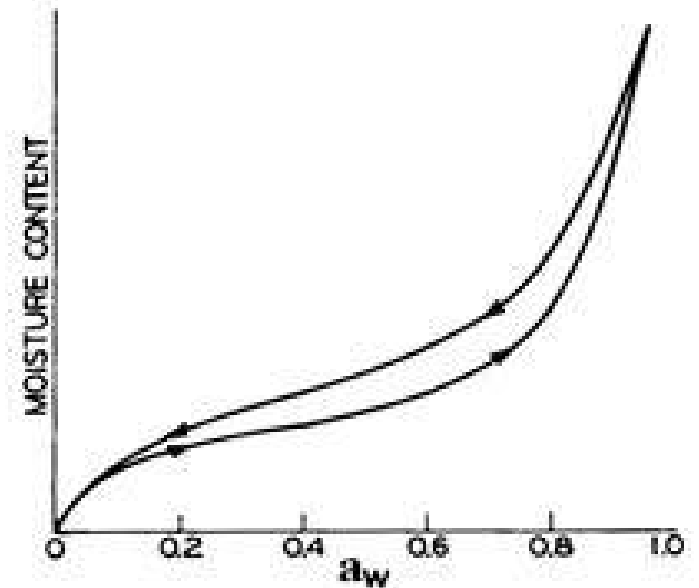
A palavra histerese deriva de um termo grego que significa retardo.

Fenômeno onde se tem diferentes a_w contra uma umidade na adsorção e dessorção

Indica algum tipo de não-equilíbrio

Impossibilidade termodinâmica porque μ_{H_2O} ou a_w é uma função de estado de energia – assim a mesma umidade deveria sempre ocorrer em dada a_w .

- Condensação capilar em sólidos porosos
- Mudança de fase em sólidos não porosos
- Mudança estrutural na matriz sólida
- Supersaturação de alguns solutos durante a dessorção



TEORIA DA HISTERESE DE SORÇÃO

Condensação capilar em sólidos porosos

Poros e capilares enchem e esvaziam de modos diferentes

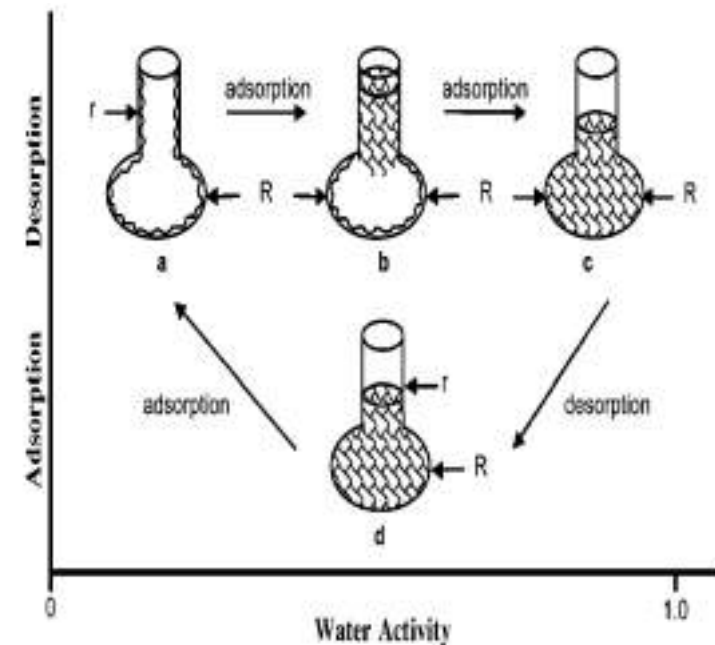
Teoria do frasco de tinta

a) Condensação na superfície de ambas as cavidades, grandes e pequenas

b) Conforme a_w aumenta os capilares pequenos enchem primeiro

c) Em alta a_w a água enche todo o sistema.

d) dessorção – o fator de controle é o pequeno raio r



Labuza, TP & B. Altunakar, 2007. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: *Water Activity in Foods Fundamentals and Applications*. (eds.) Barbosa, GV, AJ Fontana, SJ Schmidt & TP Labuza. Blackwell Publishing, Iowa, pp. 109-154.



TEORIA DA HISTERESE DE SORÇÃO

Mudanças de fase de sólidos não porosos

Transição entre um estado vítreo e emborrachado pode levar a histerese.

Na dessorção, o estado de “borracha” pode alcançar o equilíbrio mais rapidamente devido ao aumento da mobilidade molecular.

A adsorção em um material vítreo pode ser lenta, devido a restrições na mobilidade molecular.

Açúcares podem cristalizar e colapsar.

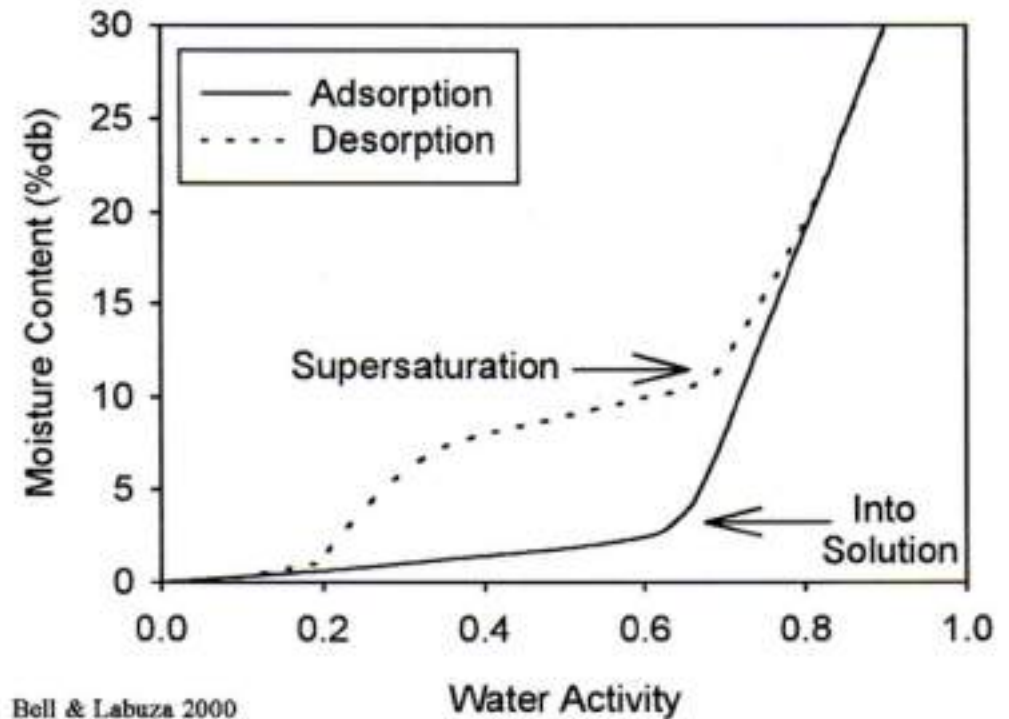


TEORIA DA HISTERESE DE SORÇÃO

Supersaturação de alguns solutos durante a dessorção

Alguns solutos podem supersaturar antes da a_w de cristalização. (condição de não-equilíbrio).

Alimentos com alta teor de açúcares frequentemente exibem esse fenômeno.



Bell, L.N., and T.P. Labuza. 2000. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN



EFEITO DA TEMPERATURA NA ISOTERMA DE SORÇÃO

Temperatura tem que ser especificada.

Temperatura deve ser mantida constante.

Temperatura tem efeito sobre a atividade de água (equilíbrio entre a fase de vapor e condensada).

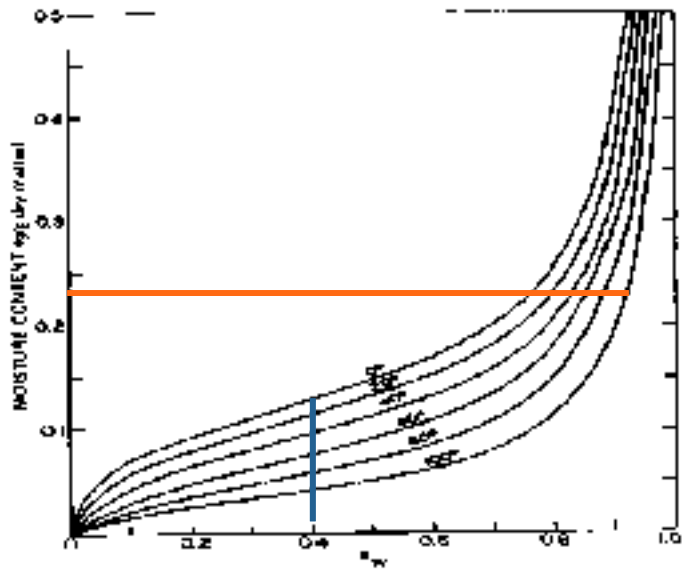
Temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água.

Ao alterar a temperatura, modifica-se a isoterma.

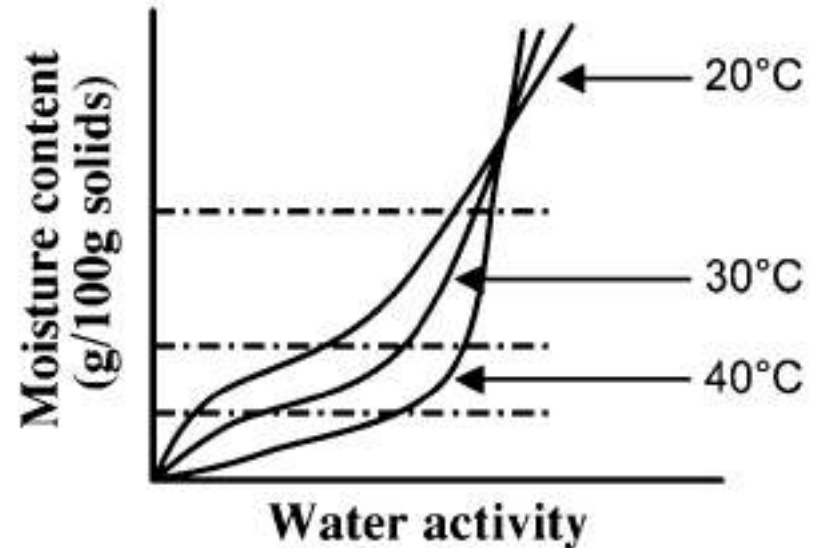


EFEITO DA TEMPERATURA NA ISOTERMA DE SORÇÃO

O efeito da temperatura na curva de isoterma de sorção segue a equação de Clausius-Clapeyron



Desorption isotherms of potato slices at various temperatures. From Gorling, P. (1958) in *Fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuffs*. Society of Chemical Industry, London, pp 42-53.



Labuza & Altunakar, 2007

Labuza, TP & B. Altunakar, 2007. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: *Water Activity in Foods Fundamentals and Applications*. (eds.) GV Barbosa, AJ Fontana, SJ Schmidt & TP Labuza. Blackwell Publishing, Iowa, pp. 109-154.



EFEITO DA TEMPERATURA NA ISOTERMA DE SORÇÃO

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

Onde a_w é a_{w1} e a_{w2} nas temperaturas T_1 e T_2 respectivamente, ΔH é o calor de adsorção, e R a constante dos gases.

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



EFEITO DA TEMPERATURA NA ISOTERMA DE SORÇÃO

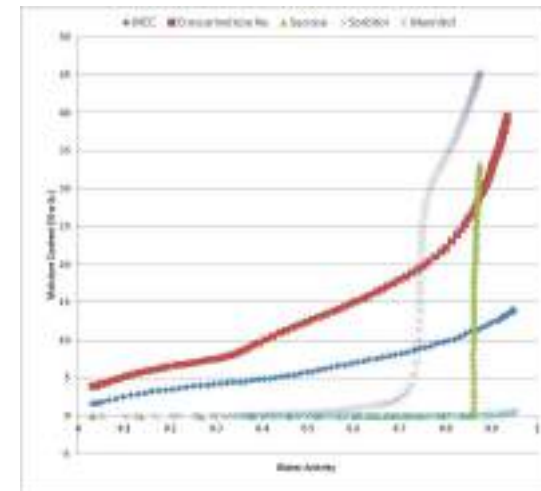
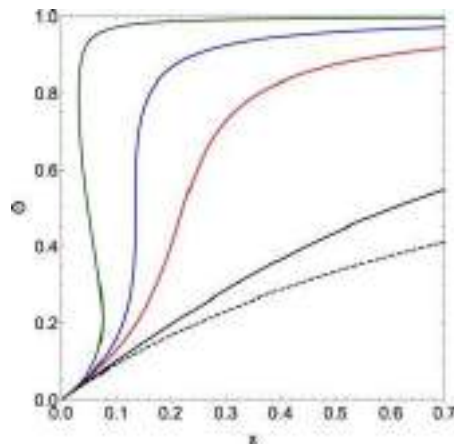
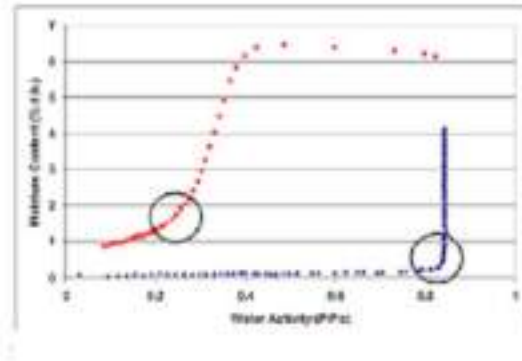
Para prever a a_w de um alimento em qualquer temperatura – a isoterma tem que ser traçada em pelo menos 2 temperaturas.

Então plotar $\ln(a_w)$ vs $1/T$ para se conseguir uma linha reta em umidade constante

A a_w em qualquer temperatura para dada umidade poderá ser encontrada.



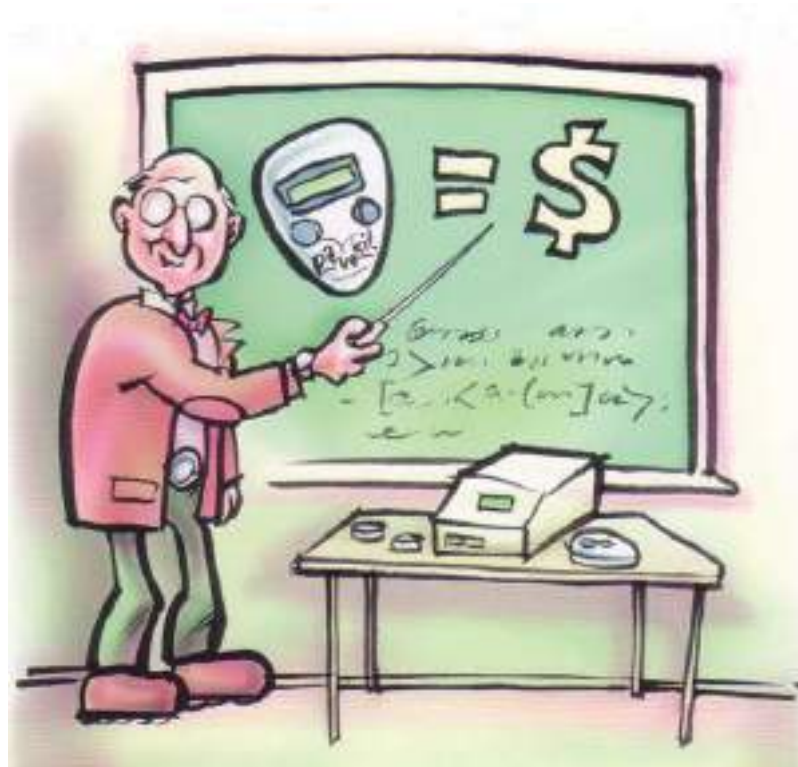
COMO GERAR ISOTERMA DE SORÇÃO DE ÁGUA



**ESTE SEMINÁRIO
LHE FOI ÚTIL? DEIXE
OS SEUS
COMENTÁRIOS E
SUGESTÕES.**



PERGUNTAS?



ENCONTRE-NOS



<https://www.facebook.com/metergroupbr/>



<https://www.metergroup.com.br/>



<https://twitter.com/metergrouplatam>



<https://www.youtube.com/metergrouplatam>



<https://www.instagram.com/metergrouplatam/>



<http://linkedin.com/company/metergrouplatam>

MUITO OBRIGADA

***CONTINUEM SE
CUIDANDO!***



tania@metergroup.com

