

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**MODELAGEM DA ATIVIDADE DE ÁGUA USANDO
MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS**

LUCIANA NINNI
ENGENHEIRA DE ALIMENTOS

PROF. DR. ANTONIO JOSÉ DE A. MEIRELLES
ORIENTADOR

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de
Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

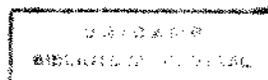
PARECER

Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
por Luciana Ninni aprovada pela
Comissão Julgadora em 18 de
fevereiro de 1999.

Campinas, 18 de fevereiro de
1999

Prof. Dr. Antonio José de A. Meirelles
Presidente da Banca

CAMPINAS - SP
FEVEREIRO/1999



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

N622m Ninni, Luciana
Modelagem da atividade de água usando métodos de
contribuição de grupos. / Luciana Ninni. -- Campinas,
SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Antonio José de A. Meirelles.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

I. Equilíbrio líquido-vapor. I. Meirelles, Antonio José
de A. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia de Alimentos. III. Título.

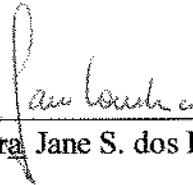
UNIDADE	BC
N.º CHAMADA :	
Ex.	
	7/37369
	229/99
	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/04/99
N.º CPO	

CM-00122590-1

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. António José de Almeida Meirelles
(Orientador)



Prof.ª Dra. Jane S. dos Reis Coimbra
(Membro)



Prof. Dr. Martín Aznar
(Membro)

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(Suplente)

**Aos meus pais,
minhas irmãs e
minha avó Euclídia**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles pela orientação durante o trabalho.

Aos professores da banca examinadora pelas correções e sugestões à redação final da tese.

Ao CNPq pelo suporte financeiro ao desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos de Campinas e de Viçosa pelo companheirismo e carinho.

Em especial, ao Elias pela paciência e ajuda na realização deste trabalho.

Índice Geral

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	iv
Resumo	vi
Abstract	viii
Objetivos	x
Capítulo 1	1
Atividade de Água em Alimentos	1
Introdução	1
1.1 Conceitos	1
1.2 Importância do controle da a_w	3
1.3 Medidas da atividade de água	5
1.3.1 Medidas baseadas em propriedades coligativas	5
1.3.2 Medidas baseadas em psicrometria	6
1.3.3 Medidas baseadas em transferência de massa	7
1.4 Modelagem de coeficientes de atividade de água por métodos de contribuição de grupos	8
Notação	14
Referências	15
Capítulo 2	18
Metodologia Experimental	18
2.1 Equipamentos utilizados	18
2.2 Reagentes	18
2.2.1 Reagentes usados no preparo das soluções experimentais para medidas de a_w , pH e densidade	18
2.2.2 Reagentes para o preparo das soluções tampão	19
2.2.3 Reagentes para as soluções saturadas	19
2.2.4 Reagentes para a análise de água (método Karl Fischer)	20
2.3 Preparo das soluções experimentais	20
2.4 Preparo das soluções tampão	20
2.5 Preparo das soluções saturadas de sais	21
2.6 Medidas da atividade de água	21

2.7	Medidas do pH.....	22
2.8	Medidas de densidade.....	22
2.9	Determinação do peso molecular dos polímeros.....	23
2.10	Determinação do teor de água.....	24
	Referências.....	26
	Capítulo 3	27
	Modelagem da Atividade de Água em Misturas Contendo	
	Poli(etileno)glicóis (PEGs)	27
	Introdução.....	27
3.1	Propriedades físicas e químicas das soluções contendo PEGs.....	27
3.2	Equilíbrio líquido-vapor em soluções de polímeros.....	29
3.3	Análise do peso molecular de PEGs.....	31
3.4	Parte experimental.....	33
3.5	Parâmetros de área e volume de grupos.....	33
3.5.1	Parâmetros de interação de grupos.....	36
3.6	Resultados e discussão.....	37
3.7	Conclusões.....	42
	Notação.....	43
	Referências.....	44
	ANEXO 3-1.....	47
	ANEXO 3-2.....	50
	ANEXO 3-3.....	53
	Capítulo 4	54
	Modelagem e Predição da a_w em Sistemas Contendo Polióis	54
	Introdução.....	54
4.1	Características químicas e físicas dos polióis.....	54
4.2	Antecedentes no tratamento termodinâmico de soluções contendo polióis.....	57
4.3	Modelagem da atividade de água.....	58
4.4	Parte experimental.....	60
4.5	Resultados e discussão.....	61
4.5.1	Atividade de água.....	61
4.5.2	Solubilidade do sorbitol.....	66

4.6 Conclusões.....	71
Notação.....	72
Referências.....	73
ANEXO 4-1.....	75
ANEXO 4-2.....	78
ANEXO 4-3.....	79
ANEXO 4-4.....	80
ANEXO 4-5.....	85
Capítulo 5	86
Predição da Atividade de Água e pH em Misturas	
Contendo Aminoácidos	86
Introdução.....	86
5.1 Modelagem de soluções contendo aminoácidos.....	86
5.2 Química dos aminoácidos.....	88
5.3 Dissociação dos aminoácidos.....	89
5.4 Parte experimental.....	90
5.5 Análise termodinâmica.....	92
5.6 Aminoácido em água.....	94
5.7 Aminoácido em tampão ácido (ácido cítrico/citrato de sódio).....	100
5.8 Aminoácido em tampão básico (glicina/NaOH).....	102
5.9 Resultados e discussão.....	103
5.10 Conclusões.....	111
Notação.....	112
Referências.....	113
ANEXO 5-1.....	116
ANEXO 5-2.....	118
Capítulo 6	119
Atividade de Água em Soluções de Maltodextrinas	119
Introdução.....	119
6.1 Parâmetros de volume e área superficial.....	120
6.2 Parte experimental.....	120
6.3 Resultados e discussão.....	121
6.4 Conclusões.....	124

Referências.....	124
ANEXO 6-1.....	125
CONCLUSÕES FINAIS.....	126
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	128

Índice de Figuras

Figura 1-1	Taxas de reações químicas, enzimáticas e crescimento microbiológico em função da a_w	4
Figura 1-2	Divisão de grupos funcionais de uma molécula de anilina.....	8
Figura 2-1	Esquemática do aparelho AquaLab CX-2.....	22
Figura 3-1	Volume livre para polímeros, água e outros solventes orgânicos.....	30
Figura 3-2	Volume de exclusão para um dímero.....	34
Figura 3-3	Atividade de água calculada e experimental para PEG 200 a quatro temperaturas.....	37
Figura 3-4	Atividades de água experimentais de PEGs de vários pesos moleculares a 25°C e correlação obtida com o modelo UNIFAC.....	38
Figura 3-5	Predição da a_w pelo método ASOG e UNIFAC na mistura ternária PEG200/PEG 1450/água.....	39
Figura 3-6	Curva de calibração com padrões de PEG.....	47
Figura 3-7	Cromatograma de GPC para PEG 200.....	47
Figura 3-8	Cromatograma de GPC para PEG 400.....	47
Figura 3-9	Cromatograma de GPC para PEG 600.....	48
Figura 3-10	Cromatograma de GPC para PEG 1000.....	48
Figura 3-11	Cromatograma de GPC para PEG 1450.....	48
Figura 3-12	Cromatograma de GPC para PEG 6000.....	48
Figura 3-13	Cromatograma de GPC para PEG 8000.....	48
Figura 3-14	Cromatograma de GPC para PEG 10000.....	48
Figura 3-15	Cromatograma de GPC para PEG 20000.....	49
Figura 4-1	Fórmulas estruturais de alguns polióis.....	55
Figura 4-2	Solubilidade de polióis em função da temperatura.....	56
Figura 4-3	Correlação obtida pelo modelo UNIFAC com parâmetros propostos por Wu & Sandler para os polióis estudados a 25°C.....	64

Figura 4-4	Resultado da regressão entre a a_w e sua fração molar.....	69
Figura 4-5	Predição da atividade do sorbitol a 25°C pelo modelo UNIFAC	70
Figura 4-6	Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o sorbitol a 25°C.....	80
Figura 4-7	Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o xilitol a 25°C.....	80
Figura 4-8	Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o manitol a 25°C.....	81
Figura 4-9	Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o eritritol a 25°C.....	81
Figura 4-10	Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o glicerol a 25°C.....	82
Figura 4-11	Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura xilitol+sorbitol a 25°C.....	82
Figura 4-12	Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura manitol+glicerol a 25°C.....	83
Figura 4-13	Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura sorbitol+glicerol a 25°C.....	83
Figura 4-14	Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura xilitol+glicerol a 25°C.....	84
Figura 5-1	Estrutura geral dos α -aminoácidos.....	88
Figura 5-2	Forma eletricamente neutra de um α -aminoácido.....	88
Figura 5-3	Titulação com NaOH do aminoácido glicina.....	90
Figura 5-4	Estruturas químicas dos aminoácidos utilizados neste trabalho.....	91
Figura 5-5	Predição da atividade de água para DL-alanina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs	106
Figura 5-6	Dados experimentais e preditos de pH para DL-alanina em água e soluções tampão, a 25°C.....	106
Figura 5-7	Predição da atividade de água para glicina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs.....	107

Figura 5-8	Dados experimentais e preditos de pH para glicina em água e soluções tampão, a 25°C.....	107
Figura 5-9	Predição da atividade de água para L-arginina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs	108
Figura 5-10	Dados experimentais e preditos de pH para L-arginina em água e soluções tampão, a 25°C.....	108
Figura 5-11	Predição da atividade de água para L-prolina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs.....	109
Figura 5-12	Dados experimentais e preditos de pH para L-prolina em água e soluções tampão, a 25°C.....	109
Figura 6-1	Representação da molécula de maltodextrina.....	119
Figura 6-2	Cromatograma de GPC da maltodextrina 2030 associado ao histograma de distribuição de peso molecular	121
Figura 6-3	Cromatograma de GPC da maltodextrina 2001 associado ao histograma de distribuição de peso molecular	122
Figura 6-4	Atividade de água experimental e predita pelo modelo UNIFAC para a maltodextrina Loremalt 2030	123
Figura 6-5	Atividade de água experimental e predita pelo modelo UNIFAC para a maltodextrina Loremalt 2001	123

Índice de Tabelas

Tabela 2-1	Reagentes utilizados neste trabalho para as determinações experimentais	18
Tabela 2-2	Atividade de água de algumas soluções saturadas de sais	21
Tabela 3-1	Distribuição de peso molecular nos PEGs	32
Tabela 3-2	Teor de água nos PEGs	33
Tabela 3-3	Valores dos parâmetros de área e volume	34
Tabela 3-4	Desvios médios entre dados de a_w experimentais e calculados pelos modelos ASOG e UNIFAC para misturas binárias	40
Tabela 3-5	Predição da a_w em soluções ternárias de PEG a 25°C	41
Tabela 3-6	Predição da a_w em soluções binárias de PEGs de dados da literatura a 25°C	41
Tabela 3-7	Atividades de água experimentais em soluções binárias de PEG a 25°C	50
Tabela 3-8	Atividades de água experimentais em soluções ternárias de PEG a 25°C	51
Tabela 3-9	Parâmetros de interação de grupos para o modelo UNIFAC	53
Tabela 3-10	Parâmetros de interação de grupos para o modelo ASOG	53
Tabela 4-1	Divisão de grupos dos polióis para os modelos UNIFAC e ASOG	59
Tabela 4-2	Grupos funcionais usados na correlação de dados experimentais e calculados	60
Tabela 4-3	Teor de água nos polióis	61
Tabela 4-4	Desvios médios obtidos na correlação dos dados experimentais e calculados	62
Tabela 4-5	Desvios relativos encontrados na predição da a_w	65
Tabela 4-6	Solubilidades calculadas e experimentais para o sorbitol	71
Tabela 4-7	Dados experimentais de a_w a 10, 25 e 35°C para o sorbitol	75
Tabela 4-8	Dados experimentais de a_w a 25°C e 35°C para manitol	76
Tabela 4-9	Dados experimentais de a_w a 10, 25 e 35°C para xilitol	76
Tabela 4-10	Dados experimentais de a_w a 25 e 30°C para eritritol	77
Tabela 4-11	Dados experimentais de misturas ternárias de polióis a 25°C	78
Tabela 4-12	Dados experimentais de misturas binárias contendo glicerol	79

Tabela 4-13	Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC com grupos POH, CH ₂ , CH e H ₂ O.....	85
Tabela 4-14	Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC com grupos CH ₂ OH, CHOH e H ₂ O.....	85
Tabela 4-15	Parâmetros de interação de grupos do modelo ASOG com grupos POH, CH ₂ e H ₂ O.....	85
Tabela 5-1	Valores das constantes de equilíbrio dos aminoácidos a 25°C	95
Tabela 5-2	Grupos e subgrupos do modelo UNIFAC e seus respectivos parâmetros de volume e área.....	104
Tabela 5-3	Divisão de grupos para os aminoácidos estudados	105
Tabela 5-4	Desvios médios observados nas predições de a _w e pH em soluções de aminoácidos a 25°C	110
Tabela 5-5	Dados experimentais de concentração mássica (p/p), a _w , pH e densidade para as soluções de prolina e glicina a 25°C.....	116
Tabela 5-6	Dados experimentais de concentração mássica (p/p), a _w , pH e densidade para as soluções de arginina e alanina a 25°C	117
Tabela 5-7	Parâmetros de interação energética entre grupos constituintes de aminoácidos	118
Tabela 6-1	Valores dos parâmetros de volume e área superficial dos grupos que formam a glicose.....	120
Tabela 6-2	Teor de água nas maltodextrinas.....	120
Tabela 6-3	Desvios médios obtidos na predição da atividade de água nas soluções de maltodextrinas	122
Tabela 6-4	Atividades de água experimentais para as maltodextrinas.....	125
Tabela 6-5	Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC.....	125

RESUMO

A atividade de água (a_w) é uma propriedade físico-química definida como a razão entre a pressão parcial da água numa amostra e a pressão de vapor da água na mesma temperatura. É importante na área de alimentos, já que muitas das reações químicas, enzimáticas e microbiológicas que influenciam a estabilidade do alimento são dependentes da quantidade de água disponível no meio. Modelos termodinâmicos de contribuição de grupos têm sido usados para correlacionar e prever a atividade de água em soluções contendo compostos bioquímicos de interesse. Entretanto, poucos dados estão disponíveis na literatura para esses sistemas.

Neste trabalho, as atividades de água de algumas soluções binárias e ternárias relacionadas com alimentos foram medidas com um higrômetro elétrico e modeladas usando os métodos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC. Os solutos utilizados foram: polietilenoglicóis, polióis, aminoácidos e maltodextrinas. Usando dados experimentais medidos neste trabalho e dados da literatura, os parâmetros de interação entre os grupos característicos de cada soluto foram estimados. Para os sistemas contendo maltodextrinas e aminoácidos, apenas predições foram realizadas com valores de parâmetros da literatura.

Nas soluções contendo aminoácidos, o fenômeno de dissociação parcial foi considerado e o modelo UNIFAC, combinado com equações de solvatação, foi empregado nas predições de a_w e pH. A validade do método foi testada para os aminoácidos em água e dois sistemas tampão. Desvios médios de 0,62% para a atividade de água e 2,49% para o pH foram obtidos.

Para os sistemas contendo polietilenoglicóis, um novo grupo específico [CH₂CH₂O] dessas moléculas foi incluído no conjunto de parâmetros dos modelos ASOG e UNIFAC. As correlações com os modelos UNIFAC e ASOG forneceram, respectivamente, um desvio médio de 0,545% e 1,499% entre as atividades de água calculadas e as experimentais. Por outro lado, as predições de a_w para as soluções poliméricas de maltodextrinas usando parâmetros da literatura ajustados para soluções de açúcares em água, não foram satisfatórias.

As correlações obtidas para os polióis apresentaram boa concordância com os dados experimentais quando a divisão de grupos CH_nOH ($n=1$ ou 2) proposta na literatura foi empregada no modelo UNIFAC. O modelo ASOG, por outro lado, apresentou desvios mais altos nesses sistemas se comparados com os do modelo UNIFAC quando os parâmetros dos grupos POH foram reajustados.

Os resultados obtidos foram satisfatórios e indicam que ajustes de alguns parâmetros de interação dos modelos termodinâmicos estudados melhoram as correlações assim como as previsões da atividade de água em sistemas contendo solutos da área de alimentos.

ABSTRACT

Water activity (a_w) is a physicochemical property defined as the ratio between partial pressure of water in a sample and the vapor pressure of pure water at the same temperature. It is important in food engineering since many chemical, enzymatic and microbiological reactions which influence food stability are dependent on the availability of water. Thermodynamical models of group-contribution have been used to correlate and predict the water activity in solutions containing biochemical solutes of interest in food engineering. However, few data are available in the literature for these kinds of systems.

In this work, the water activities of some binary and ternary food-related solutions were measured with an electric hygrometer and modeled using the group-contribution methods ASOG and UNIFAC. The solutes used were poly (ethylene glycol)s, polyols, amino acids and maltodextrins. Using own experimental data and some data obtained from literature sources, the interaction parameters between characteristic groups of these solutes were estimated. For the maltodextrins and amino acids systems, only predictions were attempted with parameters from literature.

In the solutions containing amino acids, the partial dissociation phenomenon was considered and the UNIFAC model, combined with solvation equations, was used for the water activity and pH predictions. The validity of the method was tested for the aminoacids in water and two buffer solutions. Mean deviations of 0.62% for the water activity and 2.49% for pH were obtained.

For the poly (ethylene glycol)s systems, a new specific group $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ was included in the set of parameters for the ASOG and UNIFAC models. The correlations with the UNIFAC and ASOG models provided, respectively, a 0.545% and 1.499% mean deviation between experimental and calculated a_w values. Otherwise, the a_w predictions for the maltodextrin systems using literature parameters fitted for sugar solutions, were not good to represent the a_w lowering behavior of these polymers.

The correlations obtained for polyols were in good agreement with experimental data when the groups CH_nOH ($n=1$ ou 2) proposed in the literature were used for the correlations in the UNIFAC model. The ASOG method provided higher deviations in these systems than the UNIFAC model when the groups POH (OH bounded to consecutive carbon atoms) were fitted.

The results obtained were satisfactory and they indicate that the adjustments of some interaction parameters for the thermodynamical models, improve the correlations as well as prediction capability of water activity in the food-related systems studied.

OBJETIVOS

1. fazer determinações experimentais da atividade de água (a_w) com higrômetro elétrico em soluções binárias (soluto-água) e ternárias (soluto-soluto-água) de polietilenoglicóis, polióis, aminoácidos e maltodextrinas, os quais são compostos de interesse no processamento e produção de alimentos.
2. empregar os métodos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC com valores de parâmetros de interação de grupos da literatura para verificar a capacidade preditiva desses modelos no cálculo da atividade de água nos sistemas estudados.
3. reajustar alguns parâmetros de interação, empregando dados experimentais para os sistemas binários, no caso em que os desvios obtidos na etapa 2 não se mostrem satisfatórios.
4. utilizar as a_w dos sistemas ternários para verificar a eficiência dos modelos no cálculo dessa propriedade após o reajuste dos parâmetros.
5. no caso particular dos sistemas contendo aminoácidos, testar um método iterativo proposto na literatura para o cálculo simultâneo dos coeficientes de atividade das espécies resultantes da dissociação desses compostos e suas verdadeiras concentrações em solução, em três diferentes condições de pH.
6. empregando o modelo UNIFAC, testar a predição das a_w em soluções contendo maltodextrinas, usando parâmetros da literatura ajustados para soluções de açúcares.

Capítulo 1 - Atividade de Água em Alimentos

Introdução

A água, que é o principal componente dos alimentos e materiais biológicos, tem papel determinante na forma, estrutura e propriedades físicas e químicas desses materiais. Uma forma usual de expressar a quantidade de água disponível em sistemas biológicos é denominada atividade de água (a_w). É uma propriedade física importante nas áreas de alimentos e biotecnológica pois, quando combinada com outros fatores como pH e temperatura, pode proporcionar aumento do tempo de vida útil no caso de alimentos, e aumento de produção bioquímica na área de biotecnologia.

1.1 Conceitos

O método físico mais comum e efetivo usado para avaliar a forma em que se encontra a água nos alimentos acondicionados a baixa pressão é a medida da razão entre a pressão parcial de vapor da água em equilíbrio com o alimento e a pressão da água pura à mesma temperatura. O termo atividade de água (a_w) é utilizado nesse caso.

Do ponto de vista termodinâmico, a atividade de água pode ser obtida a partir da consideração de equilíbrio entre as fases líquida (alimento) e a fase de vapor. A equação 1.1-1 descreve a igualdade de fugacidades da água nas fases vapor e líquida.

$$f_{(w \text{ vapor})} = f_{(w \text{ alimento})} \quad (1.1-1)$$

A baixas pressões a fase vapor aproxima-se de um gás ideal e, assim, a fugacidade da água na fase vapor é igual à sua pressão parcial $y_w P$ (PRAUSNITZ et al., 1986):

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_{(w \text{ vapor})}}{y_w P} = 1 \Leftrightarrow f_{(w \text{ vapor})} = y_w P \quad (1.1-2)$$

A fugacidade da água na fase líquida está relacionada com a fração molar da água no alimento (x_w) de acordo com a equação abaixo:

$$f_{(w \text{ alimento})} = \gamma_w x_w f_w^o \quad (1.1-3)$$

onde, γ_w é o coeficiente de atividade da água e f_w^o é a fugacidade da água no estado de referência. Em qualquer composição, o coeficiente de atividade depende da escolha do estado de referência, sendo que seu valor numérico não possui nenhum significado a menos que f_w^o seja especificado. Os coeficientes de atividade para a maioria das soluções são baseados em um estado de referência no qual, para um componente i , f_i^o é a fugacidade do líquido puro i à temperatura e pressão do sistema. Fazendo uma integração entre o ponto de saturação da água pura até um estado de referência que se encontra na temperatura (T) e pressão (P) do sistema, tem-se:

$$f_w^o = f_w^{sat} \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P^{vapor}}^P \underline{V}_w^L dP \right] \quad (1.1-4)$$

Quando o volume específico da água (\underline{V}_w^L) não for dependente da pressão, a equação 1.1-4 torna-se igual a:

$$f_w^o = f_w^{sat} \exp \left[\frac{1}{RT} \underline{V}_w^L (P - P^{vapor}) \right] \quad (1.1-5)$$

E, quando a pressão do sistema (P) não é muito maior que a pressão de vapor da água pura (P^{vapor}), então:

$$f_w^o = f_w^{sat} \quad (1.1-6)$$

Outra simplificação pode ser feita se a pressão de vapor da água, em determinada temperatura, não é muito elevada. Nesse caso, pode-se dizer que:

$$f_w^{sat} = P^{vapor} = f_w^o \quad (1.1-7)$$

Igualando as equações (1.1-2) e (1.1-3) de acordo com a equação (1.1-1) e substituindo $P^{\text{vapor}} = f_w^0$, tem-se:

$$y_w P = \gamma_w x_w P^{\text{vapor}} \quad (1.1-8)$$

que descreve o equilíbrio (para a água numa mistura) entre as fases líquida e vapor, a baixas pressões e temperaturas moderadas.

Desse modo, a atividade de água (a_w) é definida como o produto entre o coeficiente de atividade da água e a fração molar da água na fase líquida:

$$a_w = \gamma_w x_w \quad (1.1-9)$$

1.2 Importância do controle da a_w

O controle da a_w para a preservação da qualidade dos alimentos é um procedimento comum às indústrias de alimentos. Vários autores apresentaram a relação entre níveis de atividade de água em alimentos e o crescimento microbiano (FENNEMA, 1976; RIZVI, 1986). Reações químicas e enzimáticas podem também ser controladas de acordo com o teor de água disponível no alimento. Segundo RIZVI (1986), o escurecimento não-enzimático em produtos como leite em pó e alguns vegetais não é problema pois esses produtos possuem atividade de água muito baixa (em torno de 0,2). O aumento no teor de água, entretanto, aumenta a taxa de escurecimento. A oxidação de alimentos também é uma reação química que pode ter sua taxa alterada pelo nível de a_w do produto. O efeito da a_w nesse caso, indica que a taxa de oxidação é maior em valores muito baixos de a_w e atinge um mínimo numa faixa de a_w entre 0,2 e 0,4. Para valores maiores que 0,4, por outro lado, as espécies reagentes tornam-se solúveis e ganham mobilidade no solvente (água) aumentando a velocidade de oxidação. A Figura 1-1 abaixo mostra as relações entre as taxas de reações químicas, enzimáticas e crescimento microbiológico em função da atividade de água.

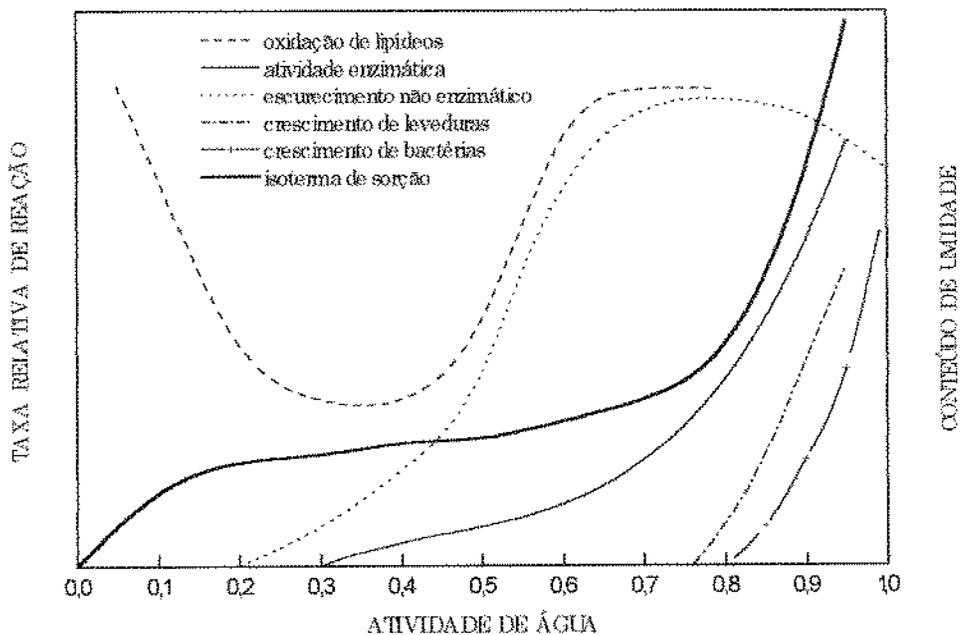


Figura 1-1 Taxas de reações químicas, enzimáticas e crescimento microbiológico em função da a_w (comportamento generalizado a 20°C). (FENNEMA, 1976)

Deve-se lembrar que outros fatores externos como, temperatura, pH, potencial de óxido-redução, presença de inibidores e tipo de soluto usado para o abaixamento da a_w influenciam o nível mínimo dessa propriedade para diminuição da velocidade de reações químicas, enzimáticas e inibição de microorganismos.

A área de biotecnologia também têm a a_w como uma variável física importante para o controle de processos de produção de materiais biológicos. O efeito combinado do abaixamento da a_w e a adição de glicose, em meio de fermentação, para a produção de pectinases extracelulares e proteases por *Aspergillus niger* foi estudado por TARAGANO et al. (1997). A atividade de água apareceu como sendo um fator determinante na síntese extracelular dessas enzimas.

1.3 Medidas da atividade de água

A medida da atividade de água em alimentos tem sido matéria de muitos estudos e uma variedade de métodos têm sido usados e descritos na literatura. A opção por uma técnica ou outra irá depender da precisão, rapidez, controle de temperatura e faixa de valores esperados na determinação da a_w . De acordo com o princípio, os métodos de medida da atividade de água podem ser classificados em três categorias (LEUNG, 1983) citado por RIZVI, 1986.

1.3.1 Medidas baseadas em propriedades coligativas

- medidas da pressão de vapor

A medida direta da pressão de vapor de uma amostra com o uso de um manômetro foi estudada por LABUZA et al. (1976). O método consiste na colocação da amostra num sistema isolado e evacuado no qual, após um período de equilíbrio de 30 a 50 minutos, a pressão de vapor exercida pela amostra é indicada pela diferença na altura do óleo no manômetro. Para materiais que contêm grande quantidade de compostos voláteis ou que ainda encontram-se em processo respiratório (como no caso de frutas e vegetais frescos) o método pode fornecer erros nos valores de atividade de água. Nesse caso, a pressão de vapor de outros gases que não são vapor de água estariam contribuindo também para a variação da altura do óleo no manômetro.

- medida da depressão do ponto de congelamento

A técnica de depressão do ponto de congelamento tem sido empregada para amostras com alta a_w ou que possuam compostos voláteis. FERRO-FONTAN & CHIRIFE (1981), LERICI et al. (1983) e MIYAWAKI et al. (1997) calcularam a a_w de várias soluções de eletrólitos e não eletrólitos a partir da depressão de seus pontos de congelamento considerando a relação existente entre eles e a a_w (equação 1.3.1-1).

$$\ln a_w = \frac{-\Delta H_f}{RT} \frac{(T_f - T)}{T_f} + \frac{\Delta c_p}{R} \left[\frac{(T_f - T)}{T} - \ln \frac{T_f}{T} \right] \quad (1.3.1-1)$$

onde, no sistema internacional de unidades (SI), T é a temperatura do ponto de congelamento da solução; T_f o ponto de congelamento da água pura; ΔH_f a entalpia de fusão da água; Δc_p é a variação do calor específico da água nos estados sólido e líquido; R a constante universal dos gases.

Esse método tem a vantagem de poder ser aplicado em sistemas contendo quantidades consideráveis de voláteis e também por fornecer medidas precisas em materiais com atividades de água maiores que 0,98. Por outro lado, os valores de a_w são dados à temperatura do ponto de congelamento da amostra.

1.3.2 Medidas baseadas em psicrometria

Medidas do ponto de orvalho com higrômetros elétricos são também empregados para a determinação da atividade de água em alimentos. Esses instrumentos são utilizados principalmente pela indústria alimentícia já que fornecem medidas rápidas e precisas.

Na temperatura do ponto de orvalho, uma corrente de ar com vapor d'água em equilíbrio com a amostra que está sendo medida condensa na superfície resfriada de um espelho. Com a temperatura do ponto de orvalho, a a_w é calculada usando parâmetros psicrométricos que relacionam essa temperatura com a pressão parcial de vapor da água em equilíbrio com o alimento. Um sensor de temperaturas bem próximo à amostra e outro na superfície do espelho fazem medidas simultâneas das temperaturas nesses dois locais até que a atividade de água calculada esteja dentro de um erro de 0,001 unidades.

As principais vantagens da medida da temperatura do ponto de orvalho com esses equipamentos são o tempo curto necessário para que o sistema atinja o equilíbrio resultando em medidas rápidas e também a precisão e exatidão das medidas de atividade de água.

ROA & DAZA (1991) realizaram uma avaliação estatística no higrômetro DECAGON CX-1 (DECAGON Devices Inc.) com relação à sua precisão, exatidão, estabilidade de calibração e efeito de histerese no sensor. Para isso, foram utilizadas soluções saturadas de sais oferecendo ampla faixa de a_w nas temperaturas de 30 e 40°C. Os resultados mostraram que, quando o aparelho é devidamente operado e calibrado, medidas precisas podem ser obtidas. Neste trabalho, um modelo atualizado do equipamento DECAGON CX-1, o Aqua-Lab CX-2, foi utilizado para as medidas de atividade de água. A diferença entre eles é a presença de um controle interno de temperatura no Aqua-Lab CX-2 obtido com o acoplamento do equipamento a um banho termostático. A escolha desse equipamento para o uso neste trabalho foi determinada pelas características de rapidez, precisão e praticidade nas medidas da a_w feitas pelo aparelho.

1.3.3 Medidas baseadas em transferência de massa

Chamado de método isopiéstico, essa medida baseia-se no equilíbrio das a_w entre dois materiais num sistema fechado, a uma temperatura fixa. A transferência de massa (nesse caso, água) se dá pelo contato, no espaço comum, da fase de vapor entre a amostra e um material de referência como celulose microcristalina. A análise da concentração de água no material de referência permite a determinação da atividade de água na amostra a partir de uma curva de calibração. A curva de calibração é feita para essa referência, quando em presença de diversas soluções saturadas de sais, proporcionando diferentes a_w . Segundo TROLLER (1983) essa técnica não é precisa para níveis de a_w menores que 0,5 e maiores que 0,90.

1.4 Modelagem de coeficientes de atividade de água por métodos de contribuição de grupos

Métodos de contribuição de grupos têm sido empregados em sistemas em equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido para o cálculo de coeficientes de atividade. Nesses métodos a molécula de um composto é dividida em grupos funcionais conforme a Figura 1-2, a seguir:

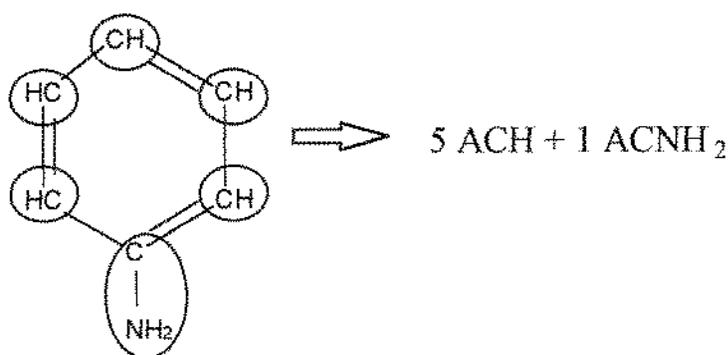


Figura 1-2 Divisão de grupos funcionais de uma molécula de anilina (a letra A refere-se aos grupos aromáticos da molécula)

A idéia básica é que, enquanto existem centenas de compostos químicos de interesse tecnológico, o número de grupos funcionais que constituem esses compostos é bem menor. Dessa forma, se for assumido que uma propriedade física de um fluido é a soma das contribuições feitas pelos grupos funcionais das moléculas deste, pode-se obter uma técnica que correlacione um grande número de fluidos com um número pequeno de parâmetros que caracterizam a contribuição de grupos individualmente (FREDENSLUND et al., 1975).

Dentre os modelos de contribuição de grupos formulados para calcular o coeficiente de atividade de um componente numa mistura pode-se citar o modelo UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficient) e o ASOG (Analytical Solution Of Groups). Eles relacionam o coeficiente de atividade com concentração das espécies em solução e temperatura. Em sistemas contendo compostos biológicos, vários autores vêm adicionando grupos a esses modelos e ajustando parâmetros com o propósito de ampliar o seu uso em outras áreas tecnológicas.

UNIFAC

O método de contribuição de grupos UNIFAC combina o conceito de solução de grupos funcionais com um modelo para coeficientes de atividade baseado em uma extensão do modelo UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical equation). A principal suposição de um método de contribuição de grupos é a sua aditividade: a contribuição feita por um grupo é considerada como sendo independente daquela feita por outro grupo. Essa consideração só é válida quando a influência de qualquer grupo na molécula não é afetada pela natureza de outros grupos da mesma molécula.

O coeficiente de atividade de um componente é dividido em duas partes, como no modelo UNIQUAC: uma parte fornece a contribuição devido a diferenças de tamanho e forma molecular e outra relacionada à interação energética entre grupos (FREDENSLUND et al., 1975):

$$\ln \gamma_i = \underbrace{\ln \gamma_i^C}_{\text{combinatorial}} + \underbrace{\ln \gamma_i^R}_{\text{residual}} \quad (1.4-1)$$

I. Parte combinatorial

No modelo UNIFAC, o termo combinatorial da equação UNIQUAC é usado diretamente. Apenas propriedades dos compostos puros entram nesta parte da equação:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.4-2)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z=10 \quad (1.4-3)$$

onde z é chamado de número de coordenação e representa o número de locais nos quais pode haver interação entre moléculas. Geralmente, para líquidos em condições moderadas, o valor de z é próximo de 10.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (1.4-4, 5)$$

onde θ_i e ϕ_i são frações de área e volume do componente i , respectivamente.

Os parâmetros r_i e q_i do componente puro são calculados como a soma dos parâmetros de volume (R_k) e de área (Q_k) do grupo k na molécula i . Estes, por sua vez, são obtidos a partir do volume e área de van der Waals V_k e A_k , dados por BONDI (1968):

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (1.4-6, 7)$$

$$R_k = V_k / 15,17 \quad Q_k = A_k / 2,5 \times 10^9 \quad (1.4-8, 9)$$

onde v_k^i é um inteiro que representa o número de grupos do tipo k na molécula i . Os fatores de normalização 15,17 e $2,5 \times 10^9$ são dados por ABRAMS & PRAUSNITZ (1975).

II. Parte Residual

A parte residual do modelo UNIQUAC é substituída no modelo UNIFAC pelo conceito de solução de grupos. A solução é tratada como uma mistura de grupos funcionais com interações energéticas entre si:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (1.4-10)$$

Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k e Γ_k^i o coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução referência contendo apenas moléculas do tipo i . Γ_k pode ser calculado como:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\theta_m \psi_{km} / \sum_n \theta_m \psi_{nm} \right) \right] \quad (1.4-11)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad X_m = \frac{\sum_i v_m^i X_i}{\sum_i \sum_k v_k^i X_i} \quad (1.4-12, 13)$$

onde θ_m é a fração de área do grupo m , X_m é a fração do grupo m na mistura e ψ_{mn} é o parâmetro de interação entre os grupos m e n e é dado por:

$$\psi_{mn} = \exp\left[-\left(\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right)\right] = \exp[-a_{nm}/T] \quad (1.4-14)$$

onde U_{mn} é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n , e a_{nm} representa os parâmetros binários de interação de grupos com unidades em Kelvin e $a_{mn} \neq a_{nm}$.

LARSEN et al. (1987) desenvolveram o modelo UNIFAC-Lyngby que se diferencia do modelo original pois possui alterações na parte combinatorial e parâmetros de interação de grupos dependentes da temperatura. Essas mudanças foram introduzidas para generalizar o modelo com respeito às predições de entalpia de excesso e dados binários de equilíbrio líquido-vapor.

Também GMEHLING et al. (1993) propuseram modificações para o modelo UNIFAC nas partes combinatorial e residual. Uma grande base de dados foi empregada para o ajuste dos parâmetros de interação com uso de dados de equilíbrio líquido-vapor, entalpia de excesso e coeficientes de atividade à diluição infinita. Em alguns casos, dados de equilíbrio líquido-líquido e capacidade calorífica foram também usados na minimização da função objetivo no processo de avaliação dos parâmetros. Parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) para o grupo k de uma molécula também foram ajustados. As principais vantagens do método em comparação ao UNIFAC original é que uma boa descrição do comportamento real nas regiões de maior diluição com a variação da temperatura foi encontrada. O modelo também pode descrever bem o comportamento de sistemas envolvendo moléculas com tamanhos diversos devido à modificação na sua parte combinatorial.

No trabalho de ACHARD et al. (1994) o modelo UNIFAC foi associado a equações de solvatação para descrever o fenômeno em soluções contendo eletrólitos e calcular o pH nas mesmas. Também foi adicionado o termo de Debye-Hückel como proposto por PITZER (1980) a fim de estender o modelo e considerar as forças eletrostáticas entre os íons presentes na solução.

ASOG

No modelo ASOG, o coeficiente de atividade de um componente i na solução é calculado como a soma da contribuição devido às diferenças nos tamanhos moleculares (γ_i^{FH}) e da contribuição de interação entre grupos (γ_i^G) que descreve as diferenças de forças intermoleculares (KOJIMA & TOCHIGI, 1979):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad (1.4-15)$$

A contribuição devido às diferenças nos tamanhos das moléculas é calculada aplicando-se a equação 1.4-16, a qual é similar à equação de FLORY & HUGGINS (1941) citados por PRAUSNITZ et al. (1986).

$$\ln \gamma_i^{FH} = 1 + \ln \left(\frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^n x_j v_j^{FH}} \right) - \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^n x_j v_j^{FH}} \quad (1.4-16)$$

A fração residual, que também contribui para o cálculo do coeficiente de atividade, é dada por:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_k^i [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (1.4-17)$$

O coeficiente de atividade do grupo k (Γ_k) é função da temperatura e da fração de cada grupo na solução; ele é dado analiticamente pela equação de WILSON (1964), como a seguir:

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_n X_n a_{kn} + 1 - \sum_n \frac{X_n a_{nk}}{\sum_m X_m a_{nm}} \quad (1.4-18)$$

$$X_n = \frac{\sum_j x_j v_n^j}{\sum_j x_j \sum_k v_k^j} \quad (1.4-19)$$

$$\ln a_{kn} = m_{kn} + \frac{n_{kn}}{T} \quad (1.4-20)$$

onde v_i^{FH} é o número de átomos não hidrogênio na molécula i ; v_k^i o número de átomos não hidrogênio no grupo k da molécula i ; x_j a fração molar do componente j ; Γ_k e Γ_k^i são os coeficientes de atividade do grupo k no sistema e no estado padrão (componente i puro), respectivamente. O parâmetro a_{kn} representa as interações energéticas entre os grupos k e n ($a_{kn} \neq a_{nk}$); m_{kn} e n_{kn} são parâmetros independentes da temperatura característicos das interações entre os grupos k e n .

KAWAGUCHI et al. (1981) estenderam o uso do modelo ASOG para correlacionar atividades de água em soluções aquosas contendo eletrólitos fortes. O modelo de contribuição de grupos é associado a um modelo de hidratação, já que considerou-se que os íons dissociados possuíam moléculas de água quimicamente ligadas a eles.

Para estender a aplicação do modelo ASOG e melhorar sua capacidade preditiva, grupos adicionais para esse modelo foram incorporados no conjunto já existente (TOCHIGI et al., 1990). Para o ajuste dos novos parâmetros utilizaram-se dados de equilíbrio líquido-vapor e coeficientes de atividade à diluição infinita do banco de dados de Dortmund. Concluiu-se nesse trabalho que os novos parâmetros eram, em particular, úteis para a predição do coeficiente de atividade em sistemas em equilíbrio líquido-vapor.

Notação

ϕ	=	fração de volume
θ	=	fração de área
Γ	=	coeficiente de atividade residual de grupo
ψ	=	parâmetro de interação
γ	=	coeficiente de atividade
Δc_p	=	variação do calor específico (J/mol K)
ΔH	=	variação de entalpia (J/mol)
a	=	atividade
f	=	fugacidade
G	=	energia livre de Gibbs
P	=	pressão do sistema
q	=	parâmetro de área
r	=	parâmetro de volume
R	=	constante universal dos gases (J/mol K)
T	=	temperatura (K)
U	=	energia de interação entre grupos
\underline{V}	=	volume específico
x	=	fração molar na fase líquida
X	=	fração de grupo
y	=	fração molar na fase vapor
z	=	número de coordenação

Subscrito

1, 2	=	componentes
f	=	fusão
i	=	componente
k,m,n	=	grupos
vapor	=	fase vapor
w	=	água

Sobrescrito

C	=	combinatorial
FH	=	Flory-Huggins
L	=	líquido
o	=	estado de referência
R	=	residual
sat.	=	saturação
vapor	=	fase vapor

Referências

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* v.21, p.116-128, 1975.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C.G. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group contribution method. *AIChE J.* v.40, p.1210-1222, 1994.
- BONDI, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses.* Wiley, New York, 1968.
- FENNEMA, O. *Principles of food science - Part I: Food Chemistry.* Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.
- FERRO-FONTAN, C.; CHIRIFE, J. The evaluation of water activity in aqueous solutions from freezing point depression. *J. Food Technol.* v.16, p.21-26, 1981.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures. *AIChE J.* v.21, p.1086-1099, 1975.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.32, p.178-193, 1993.

- KAWAGUCHI, Y.; KANAI, H.; KAJIWARA, H.; ARAI, Y. Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model. *J. Chem. Eng. Japan* v.14, p.243-246, 1981.
- KOGIMA, K.; TOCHIGI, K. *Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method*. Elsevier, Tokyo, 1979.
- LABUZA, T.P.; ACOTT, K.; TATINI, S.R. Water activity determination: a collaborative study of different methods. *J. Food Sci.* v.41, p.910-915, 1976.
- LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.26, p.2274-2286, 1987.
- LERICI, C.R.; PIVA, M.; DALLA ROSA, M. Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods. *J. Food Science* v.48, p.1667-1669, 1983.
- MIYAWAKI, O.; SAITO, A.; MATSUO, T.; NAKAMURA, K. Activity and activity coefficient of water in aqueous solutions and their relationships with solution structure parameters. *Biosci. Biotech. Biochem.* v.61, p.466-469, 1997.
- PITZER, K.S. Electrolytes from diluted solutions to fused salts. *J. Am. Chem. Soc.* v.102, p.2902-2906, 1980.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. Prentice Hall Inc., New Jersey, 1986.
- RIZVI, S.S.H. *Thermodynamic properties of foods in dehydration*. In: *Engineering properties of foods*. Edit: Rao, M.A.; Rizvi, S.S.H., Marcel Dekker Inc., New York, 1986.

- ROA, V.; DAZA, M.S.T. Evaluation of water activity measurements with a dew point electronic humidity meter. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* v.24, p.208-213, 1991.
- TARAGANO, V.; SANCHEZ, V.E.; PILOSOF, A.M.R. Combined effect of water activity depression and glucose addition on pectinases and protease production by Aspergillus niger. *Biotechnology Letters* v.19, p.233-236, 1997.
- TOCHIGI, K.; TIEGS, D.; GMEHLING, J.; KOJIMA, K. Determination of new ASOG parameters. *J. Chem. Eng. Japan* v.23, p.453-463, 1990.
- TROLLER, J.A.; CHRISTIAN, J.H.B. *Water activity and food*. Academic Press, New York, 1978.
- WILSON, G.M. Vapor-liquid equilibrium XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* v.86, p.127-134, 1964.

Capítulo 2 - Metodologia Experimental

2.1 Equipamentos utilizados

1. higrômetro elétrico Aqua-Lab CX-2 (Decagon Device Inc., USA)
2. banho termostático ISOTEMP 1013D (Fisher Scientific, USA)
3. densímetro DMA-58 (Anton Paar, Austria)
4. balança analítica (Sartorius, Germany)
5. medidor de pH Chemcadet 5986-50 (Cole Parmer, USA)
6. titulador Karl Fischer (Metrohm, Swiss)

2.2 Reagentes

2.2.1 Reagentes usados no preparo das soluções experimentais para medidas de a_w , pH e densidade

Tabela 2-1 Reagentes utilizados neste trabalho para as determinações experimentais

Reagente	Empresa	Pureza
Polietilenoglicóis (PEGs)		
PEG 200	SIGMA	*
PEG 400	SIGMA	*
PEG 600	SIGMA	*
PEG 1000	SIGMA	*
PEG 1450	SIGMA	*
PEG 3350	SIGMA	*
PEG 6000	BAKER Chemical Co.	*
PEG 8000	SIGMA	*
PEG 10000	SIGMA	*
PEG 20000	MERCK	*
Polióis		
glicerol	SIGMA	> 99%
eritritol	SIGMA	> 99%
xilitol	SIGMA	> 99%
D-manitol	SIGMA	> 99%
D-sorbitol	SIGMA	> 98%

*a pureza para os PEGs está relacionada à dispersão de pesos moleculares desses compostos. Os resultados da análise de distribuição de pesos moleculares encontram-se no capítulo 3.

Tabela 2-1 (cont.)

Aminoácidos		
glicina	SIGMA	> 99%
DL-alanina	SIGMA	> 99%
L-arginina	SIGMA	> 98%
L-prolina	SIGMA	> 99%
Maltodextrinas		
Lozemalt 2030	Cia. Lorenz	cinzas máx. 0,4% SO ₂ máx. 80 ppm
Lozemalt 2001	Cia. Lorenz	cinzas máx. 0,4% SO ₂ máx. 80 ppm

2.2.2 Reagentes para o preparo das soluções tampão

Para o estudo da influência do pH na atividade de água de soluções contendo aminoácidos, soluções tampão com dois diferentes pHs foram preparadas com os reagentes, a seguir:

glicina - SIGMA (pureza >99%)

NaOH - MERCK (pureza >99%)

ácido cítrico monohidratado - MERCK (pureza > 99,5%)

citrato de sódio diidratado - MERCK (pureza >99%)

2.2.3 Reagentes para as soluções saturadas

Soluções saturadas de sais foram preparadas para a verificação da precisão do aparelho Aqua-Lab CX-2 (USA) nas medidas da atividade de água. Neste trabalho, os seguintes sais foram empregados:

sulfato de potássio (K₂SO₄)

cloreto de potássio (KCl)

cloreto de sódio (NaCl)

cloreto de magnésio (MgCl)

carbonato de potássio (K₂CO₃)

Todos reagentes de grau analítico fornecidos pela MERCK com purezas maiores que 99%.

2.2.4 Reagentes para a análise de água (método Karl Fischer)

Para as análises do teor de água nos compostos empregados para o preparo das soluções experimentais foram utilizados os seguintes reagentes:

reagente Karl Fischer - MERCK (isento de piridina)

metanol (puro para análise) - MERCK

O objetivo da análise da porcentagem de água nos compostos puros é a correção das concentrações finais das soluções experimentais.

2.3 Preparo das soluções experimentais

Todas as soluções binárias e ternárias usadas para as medidas de a_w , pH e densidade foram preparadas em diferentes concentrações, variando de um limite inferior de 2,5 ou 5% (p/p) até aproximadamente o limite de solubilidade de cada soluto. A água empregada para o preparo dessas soluções foi destilada e deionizada no aparelho Mili-Q da Milipore (USA).

Uma balança analítica Sartorius (USA) com precisão de 0,1 mg foi empregada para a pesagem dos reagentes e da água. As misturas foram homogeneizadas com agitador magnético.

2.4 Preparo das soluções tampão

As soluções tampão ácido cítrico/citrato de sódio e glicina/NaOH foram preparadas com os reagentes citados no item 2.2.2, de acordo com GOMORI (1955) citado por FERRIN & DEMPSEY (1979).

Para o tampão ácido cítrico/citrato de sódio 40 ml de uma solução 0,1 M de ácido cítrico monoidratado foram adicionados a 10 ml de uma solução 0,1 M de citrato de sódio diidratado e diluídos para 100ml. O pH resultante foi de 3,45.

Já no tampão básico, 6 ml de uma solução 0,2 M de NaOH foram misturados a 25 ml de uma solução 0,2 M de glicina e diluídos para 100 ml. Essa solução apresentou pH de 9,22.

2.5 Preparo das soluções saturadas de sais

Soluções saturadas dos sais citados no item 2.2.3 foram preparadas para verificar a curva de calibração do higrômetro elétrico Aqua-Lab CX-2 (USA). As soluções foram preparadas com excesso de soluto e agitadas por um período longo para se ter segurança da saturação das mesmas. Essas soluções possuem atividade de água (a_w) conhecida e por isso são usadas para verificar a precisão do aparelho que mede essa propriedade. A Tabela 2-2 abaixo apresenta os valores de a_w para as temperaturas de 10, 25, 30 e 35°C que são também as temperaturas empregadas nas medidas de a_w deste trabalho (GREENSPAN, 1977).

Tabela 2-2 Atividade de água de algumas soluções saturadas de sais

solução saturada	T (°C)			
	10	25	30	35
sulfato de potássio	0,982±0,008	0,973±0,005	0,970±0,004	0,967±0,004
cloreto de potássio	0,868±0,005	0,843±0,003	0,836±0,003	0,830±0,003
cloreto de sódio	0,757±0,002	0,753±0,001	0,751±0,001	0,749±0,001
carbonato de potássio	0,431±0,004	0,432±0,004	0,432±0,005	0,432±0,005
cloreto de magnésio	0,335±0,002	0,328±0,002	0,324±0,001	0,321±0,001

2.6 Medidas da atividade de água

A atividade de água das soluções binárias e ternárias estudadas foram medidas no higrômetro elétrico Aqua-Lab CX-2 (DECAGON Devices Inc., USA, 1996). O princípio de medida do aparelho é a determinação da temperatura do ponto de orvalho. Quando uma solução ou alimento é colocada na câmara fechada do equipamento, um pequeno ventilador é acionado para acelerar o equilíbrio entre o ambiente e a amostra. O vapor de água entra então em contato com um espelho localizado na parte superior da câmara. Este espelho é continuamente resfriado e aquecido até uma determinação precisa do ponto de orvalho do vapor em equilíbrio com a amostra.

Conhecendo-se a temperatura do ponto de orvalho pode-se então relacioná-la à pressão parcial de vapor da água em equilíbrio com a amostra e assim, determinar sua atividade de água. Um desenho esquemático do aparelho é apresentado na Figura 2-1 abaixo.

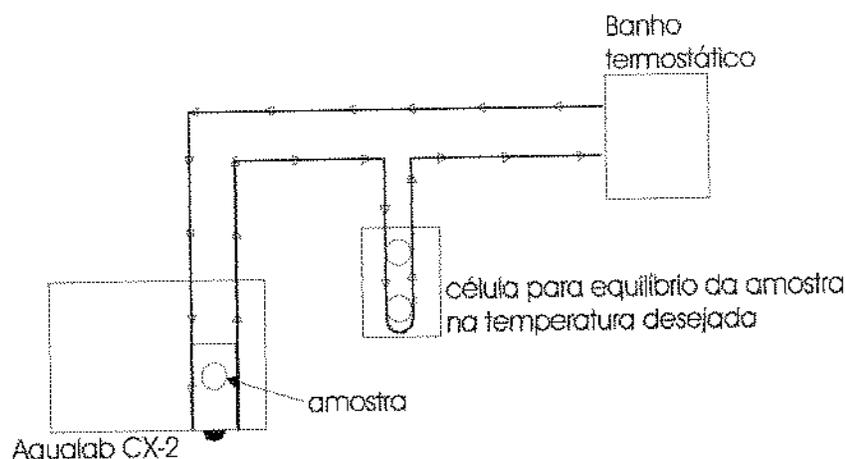


Figura 2-1 Esquematização do aparelho Aqua-Lab CX-2

Precisões de 0,003 para as medidas da atividade de água e 0,1 °C para a temperatura podem ser obtidas.

2.7 Medidas do pH

As mesmas soluções contendo aminoácidos empregadas para a medida da atividade de água foram usadas na medida do pH. Para isso, utilizou-se o medidor de pH (Chemcadet 5986-50, USA) devidamente calibrado com soluções tampão da MERCK de pH 1 e 7. O método potenciométrico de medida foi o 10.035 indicado pela AOAC (AOAC, 1980).

2.8 Medidas da densidade

A densidade das soluções de aminoácidos foi determinada no densímetro DMA-58 (Anton Paar, Austria, 1997). Esse equipamento determina a densidade de líquidos e gases pela medida eletrônica do período de oscilação

Para as medidas experimentais o tubo em U do aparelho foi devidamente limpo com água destilada e deionizada e com álcool etílico. Uma bomba de ar comprimido foi utilizada para a secagem. As soluções contendo aminoácidos foram então medidas a 25°C. O aparelho fornece uma precisão de $\pm 0,5 \times 10^{-3}$ g/cm³ nas medidas de densidade e $\pm 0,01^\circ\text{C}$ para a temperatura.

2.9 Determinação do peso molecular dos polímeros

A análise da distribuição de peso molecular dos polietilenoglicóis e maltodextrinas foi realizada pelo laboratório de cromatografia do Instituto de Química desta universidade. O método cromatográfico de exclusão por permeação em gel foi empregado (MOORE, 1964). Padrões de polietilenoglicóis (com pesos moleculares entre 106 e 23000) são empregados para a construção da curva de calibração que relaciona o tempo de retenção da molécula na coluna com o peso molecular do polímero. Para isso, os seguintes equipamentos e variáveis da análise foram utilizados:

Cromatógrafo líquido modular por permeação em gel do fabricante WATERS (USA, 1993):

- injetor U6 K
- bomba de alta pressão modelo 510
- detector de índice de refração 410
- três colunas acopladas ultra hidrogel com diâmetro dos poros de 120, 250 e 250 Å
- temperatura de operação do detector e da coluna: 40°C
- fase móvel: água destilada e deionizada com fluxo de 0,8 µl/min
- volume de injeção da amostra: 100 µl
- uso do *software* MILLENNIUM para a integração dos picos e apresentação dos resultados da cromatografia.

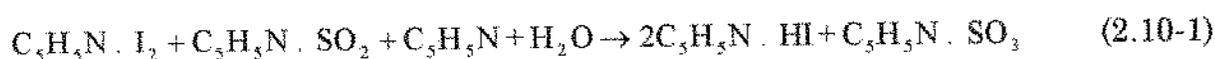
A forma de detecção da concentração da amostra (em termos dos pesos moleculares) é feita medindo-se o seu índice de refração (IR). O IR é uma propriedade física do meio e é definido como a habilidade do meio refratar a luz. Esse índice é dependente da velocidade da luz e esta, por sua vez, é constante para um dado comprimento de onda da luz a uma determinada temperatura e pressão.

Como cada fração do polímero (amostra) possui diferentes tempos de retenção na coluna cromatográfica de acordo com o peso molecular de cada uma, o índice de refração varia à medida que a composição do eluente (solvente + amostra) sai da coluna. Dessa forma, mantendo-se o comprimento de onda, temperatura e pressão constantes, o refratômetro mede apenas mudanças na concentração da amostra. A partir das mudanças do IR picos cromatográficos são produzidos. Cada um dos índices de refração causam uma variação na voltagem de saída do aparelho. Um integrador registra essas diferentes voltagens (em mV) como picos no cromatograma.

Durante a saída das frações de diferentes pesos moleculares do polímero, além do IR o tempo também é computado. A área de um gráfico que relaciona IR e tempo fornece então, a concentração de cada fração com seu respectivo peso molecular já que existe uma curva de calibração que relaciona peso molecular com tempo.

2.10 Determinação do teor de água (Método Karl Fischer)

O método Karl Fischer (AOAC, 1980 n° 967.19) de titulação é geralmente empregado para a determinação do teor de água em amostras com baixa umidade (produtos desidratados, chocolates, óleos e gorduras) ou que contenham compostos voláteis (por exemplo, óleos essenciais voláteis). O reagente Karl Fischer (titulante) contém quatro componentes: metanol (CH_3OH), piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), iodo (I_2) e dióxido de enxofre (SO_2). Mais recentemente, a piridina tem sido substituída por hidranal a fim de eliminar o odor característico da piridina e aumentar a velocidade da reação de redução do iodo pelo dióxido de enxofre quando em presença de água:



Uma medida elétrica determina o ponto final da titulação da amostra com o reagente Karl Fischer. Para isso, o aparelho usado na titulação (Metrohm, Swiss, 1997) possui um microamperímetro e eletrodos de platina. Um potencial é aplicado nos eletrodos previamente à titulação para apenas balancear o sistema (nesse ponto o microamperímetro não acusa passagem de corrente). Durante a titulação, enquanto água estiver presente no meio, o anodo é despolarizado e o catodo polarizado (devido à reação de redução, 2.10-1 citada acima). No ponto final da titulação, um pequeno excesso de iodo despolariza o catodo resultando no surgimento de corrente elétrica que é detectada no microamperímetro finalizando a titulação. Nesse ponto, o volume de reagente Karl Fischer gasto é anotado e o cálculo do teor de água na amostra é calculado como:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(\text{volume de reagente Karl Fischer} - \text{volume branco}) * \text{título} * 100}{\text{tamanho da amostra}} \quad (2.10-3)$$

onde, o volume de Karl Fischer gasto é dado em ml; o volume do branco é o volume de Karl Fischer gasto para titular o metanol (o qual é o solvente para a amostra) sem a presença da amostra (em ml); o título é o volume de reagente Karl Fischer necessário para titular uma quantidade conhecida de água pura (dado em mg H₂O/ml de Karl Fischer); e o tamanho da amostra é o seu peso em mg.

Neste trabalho, cerca de 0,5g de amostras de polióis, polietilenoglicóis e maltodextrinas foram empregados para a determinação de água pelo método Karl Fischer. Reagente Karl Fischer (MERCK) foi usado como titulante e metanol (pa), como solvente para as amostras no aparelho da Metrohm (Swiss, 1997). Antes da titulação dos solutos citados acima, o metanol empregado foi também titulado com o reagente Karl Fischer para ser determinado o teor de água presente nesse solvente (branco).

O título do reagente Karl Fischer foi determinado previamente à titulação das amostras. Para isso, uma quantidade conhecida de água é titulada anotando-se o volume de reagente necessário para a reação com toda a água presente. Dessa forma, sabendo-se o volume gasto com uma amostra, o teor de água pode ser facilmente determinado (equação 2.10-3).

Referências

AquaLab, model CX-2 *Water activity measurement. Operator's manual*, Decagon Devices Inc., 1996.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *AOAC Official methods of analysis of AOAC International*. Edit. W. Horwitz, USA, AOAC International, 1980.

Density Meter, model DMA-58 *User manual*. Anton Paar GmbH, 1997.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. National Bureau Standards-A. Phys. & Chem.* v.81A(1), p.89-96, 1977.

METROHM ion analysis 701 KF titrino *Operator's manual*, Metrohm, 1997.

MOORE, J.C. Gel permeation chromatography. I. A new method for molecular weight distribution of high polymers. *J. Polym. Sci.* v.2, p.835-843, 1964.

PERRIN, D.; DEMPSEY, B. *Buffers for pH and metal ion control*, 1979.

WATERS 410 differential refractometer *WATERS 410 differential refractometer - Operator's manual*, WATERS Chromatography, 1993.

Capítulo 3 - Modelagem da Atividade de Água em Misturas Contendo Polietilenoglicóis (PEGs)

Introdução

Polietilenoglicóis (PEGs) compreendem uma série de polímeros de cadeia linear com unidades de oxietileno, solúveis em água, não irritantes e com baixa toxicidade. Dependendo do tamanho da cadeia, apresentam-se sólidos (PM 3000 a 20000), semi sólidos (PM 1000 a 2000) ou líquidos viscosos (PM 200 a 700) à temperatura ambiente (DAVIDSON, 1980). Essas propriedades tornam possível seu uso para aplicações comerciais e tecnológicas como em purificação de moléculas biológicas (SILVA et al., 1997), produtos farmacêuticos, filmes comestíveis para embalagem de alimentos e tratamento de água (DAVIDSON, 1980; CHINNAN & PARK, 1995).

Neste trabalho, a modelagem e predição da a_w em soluções aquosas contendo polietilenoglicóis é feita através do uso dos modelos termodinâmicos ASOG e UNIFAC. A modelagem é empregada já que as predições da atividade de água por esses modelos usando parâmetros encontrados na literatura apresentam desvios muito altos entre dados experimentais e calculados.

3.1 Propriedades físicas e químicas de soluções contendo PEGs

As propriedades das soluções aquosas de polietilenoglicóis têm sido estudadas por vários autores devido à sua grande utilidade em diversas áreas. SABADINI et al. (1997) estudaram o volume de excesso de soluções de PEG em água e em benzeno. Observaram uma contração grande no volume das soluções aquosas em todas as concentrações. As soluções contendo PEGs em benzeno também apresentaram contração no volume mas em um grau bem menor do que nas soluções aquosas. Com esses resultados chegou-se à estequiometria dos sistemas no ponto de máxima contração de volume: uma molécula de água por duas unidades de óxido de etileno e uma molécula de benzeno por quatro

moléculas de óxido de etileno. Isso pode ser explicado assumindo que as cadeias dos polietilenoglicóis (em forma de hélice) se mantêm parcialmente organizadas em soluções aquosas.

HERSKOWITZ & GOTTLIEB (1985) empregaram o método isopiéstico para a medida da atividade de água em soluções aquosas de PEGs em ampla faixa de concentrações e três temperaturas diferentes. O modelo UNIFAC de contribuição de grupos foi utilizado para a predição dos valores experimentais com parâmetros de interação energética para um novo grupo CH_2OH ajustados em trabalho prévio (HERSKOWITZ & GOTTLIEB, 1984). Apenas para o PEG 200 a predição foi satisfatória.

A comparação entre medidas de atividade de água em soluções de PEGs e açúcares (incluindo monômeros e polímeros de glicose com peso molecular máximo de 868 g/mol), usando diferentes técnicas, foi realizada no trabalho de VOILLEY et al. (1989). Para isso, foram testados dois higrômetros elétricos, o método isopiéstico e o método de depressão do ponto de congelamento. De acordo com os resultados, observou-se que a a_w dependia fortemente da natureza do soluto e não das técnicas de medidas utilizadas e que os polietilenoglicóis estudados foram melhores depressores da a_w que os açúcares.

Também CHIRIFE & FONTAN (1980) estudaram o comportamento de redução da atividade de água em soluções contendo PEGs. Esses polímeros foram apresentados como umectantes alternativos para alimentos de umidade intermediária. A equação de Norrish (NORRISH, 1966), que é empregada na predição da atividade de água em soluções multicomponentes, foi aplicada nos sistemas contendo PEGs encontrando-se uma relação linear entre a constante de correlação de Norrish e o peso molecular dos polímeros.

3.2 Equilíbrio líquido-vapor em soluções de polímeros

As propriedades de soluções contendo polímeros dependem das conformações e estruturas das moléculas do polímero, das interações energéticas entre solvente e soluto e dos volumes livres entre os componentes. Em misturas líquidas ordinárias em condições moderadas de pressão e temperatura os componentes estão, numa aproximação, igualmente expandidos sendo então, o efeito de volume livre secundário. Já em algumas soluções compostas por moléculas muito diferentes em tamanho, como é o caso de misturas que contém polímeros, o efeito de volume livre é significativo já que as moléculas do polímero estão mais empacotadas do que as moléculas do solvente quando são misturados (OISHI & PRAUSNITZ, 1978).

ELBRO et al. (1990) desenvolveram uma expressão simples para a modelagem de sistemas contendo polímeros. Para isso, empregaram a função de partição de van der Waals na qual três contribuições para as propriedades de excesso são identificadas: atrativas, combinatorial e a de volume livre. Segundo esses autores, o efeito de volume livre pode ser quantificado verificando a diferença entre duas equações para o cálculo do coeficiente de atividade (eq. 3.2-1): a equação de FLORY & HUGGINS (1953, citado por ELBRO et al., 1990) que compreende contribuições entrópicas para o coeficiente de atividade (γ_i^{comb}) e usa frações de volume; e a equação proposta no trabalho que combina as contribuições combinatorial e de volume livre (γ_i^{FV}) usando frações de volume livre.

$$\ln \gamma_i^{\text{FV}} - \ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{(\text{FV}\%)_i}{(\text{FV}\%)_{\text{mix}}} + \frac{v_i}{v_{\text{mix}}} \left(1 - \frac{(\text{FV}\%)_i}{(\text{FV}\%)_{\text{mix}}} \right) \quad (3.2-1)$$

onde $(\text{FV}\%)_i$ e $(\text{FV}\%)_{\text{mix}}$ referem-se à porcentagem de volume livre para um componente puro i e para a mistura, respectivamente. São dados por:

$$(\text{FV}\%)_i = \frac{v_i - v_i^*}{v_i} \times 100 \quad (3.2-2)$$

$$(FV\%)_{mix} = \frac{v_{mix} - v_{mix}^*}{v_{mix}} \times 100 \quad (3.2-3)$$

onde v_i e v_{mix} são os volumes molares do componente i puro e da mistura; v_i^* e v_{mix}^* são os volumes da esfera rígida calculados a partir dos volumes de van der Waals dados por BONDI (1968).

Pode ser visto pela equação 3.2-1 que a contribuição de volume livre ao coeficiente de atividade somente pode ser ignorada se todos os componentes na mistura possuírem porcentagens de volume livre iguais. Isso ocorre em soluções aquosas de polímeros nas quais os volumes livres dos componentes são comparáveis. Na Figura 3-1 o volume livre molar para alguns polímeros e solventes a 25°C são representados contra a densidade dessas substâncias.

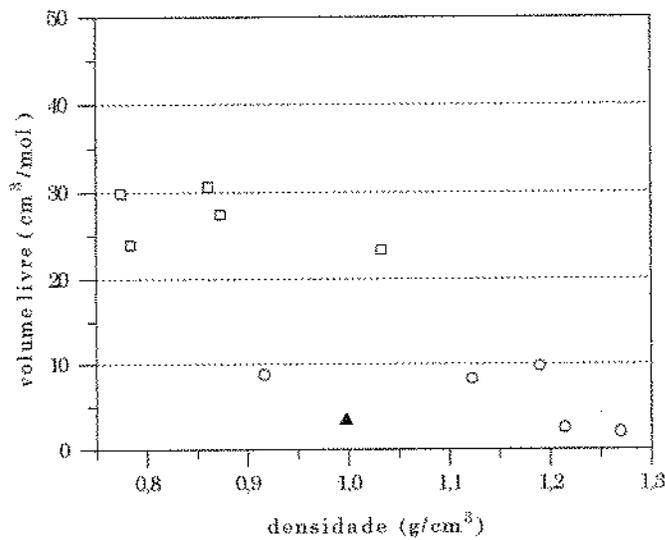


Figura 3-1 Volume livre para polímeros (○), água (▲) e outros solventes orgânicos (□). (Dados de RASMUSSEN & RASMUSSEN, 1989)

RASMUSSEN & RASMUSSEN (1989) estudaram o comportamento de alguns polímeros sintéticos em água e em solventes orgânicos com relação à necessidade da adição do termo de volume livre à equação UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade do solvente. Inicialmente, uma estimativa dos volumes livres de alguns polímeros e solventes foi feita baseada na seguinte equação:

$$v_f \cong v - v^* \quad (3.2-4)$$

onde, v_f é o volume livre (cm^3/mol); v é o volume molar em cm^3/mol (que para os polímeros é igual ao volume por unidade monomérica) e v^* é o volume da esfera rígida (cm^3/mol).

Dessa maneira, e como observado também na Figura 3-1, um termo adicional é empregado na equação UNIFAC (equações 3.2-5 a 3.2-7) quando as diferenças dos volumes livres entre dois componentes numa mistura são significativas. O coeficiente de atividade do solvente (γ_1^{fv}) para esse termo é dado por:

$$\ln \gamma_1^{fv} = 3c_1 \ln \left[\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_m^{1/3} - 1} \right] - c_1 \left[\left(\frac{\tilde{v}_1}{\tilde{v}_m} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}_1^{1/3}} \right)^{-1} \right] \quad (3.2-5)$$

$$\tilde{v}_1 = \frac{v_1}{15,17 b r'_1} \quad (3.2-6)$$

$$\tilde{v}_m = \frac{v_1 w_1 + v_2 w_2}{15,17 b (r'_1 w_1 + r'_2 w_2)} \quad (3.2-7)$$

onde \tilde{v}_1 e \tilde{v}_m são os volumes reduzidos do solvente e da mistura, respectivamente; v_1 e v_2 os volumes específico (cm^3/g) dos componentes 1 e 2; c_1 e b parâmetros ajustáveis a partir de dados experimentais; w_1 e w_2 as frações mássicas dos componentes 1 e 2 na mistura; r'_1 e r'_2 parâmetros de volume calculados como: $r'_i = \frac{1}{M_i} \sum_k v_k^i R_k$ sendo M_i o peso molecular do componente i , v_k^i o número de grupos do tipo k no componente i e R_k parâmetro de volume de van der Waals para o grupo k .

3.3 Análise do peso molecular de PEGs

A composição química dos PEGs pode ser vista como uma extensão das moléculas simples de etilenoglicóis. A reação geral pode ser representada por (DAVIDSON, 1980):



onde n representa o grau de polimerização.

O polímero de mais alto peso molecular produzido comercialmente como um composto puro é o tetraetilenoglicol com $n=4$. À medida que o grau de polimerização aumenta, não é mais possível a separação de compostos puros por destilação devido à baixa volatilidade dos mesmos e, dessa forma, são produzidas misturas de moléculas com vários pesos moleculares. O polímero é então caracterizado por um grau de polimerização médio. Comercialmente são identificados por números que indicam seus pesos moleculares aproximados.

Para a obtenção da polidispersidade nos PEGs utilizados neste trabalho, foi utilizado o método cromatográfico de exclusão por permeação em gel como descrito no Capítulo 2 (tópico 2.9). Os cromatogramas com a representação da dispersão dos pesos moleculares são mostrados no ANEXO 3-1 e os valores de pesos moleculares médios, bem como as suas polidispersidades, estão apresentados na Tabela 3-1 a seguir.

Tabela 3-1 Distribuição de peso molecular nos PEGs

PEG	Peso molecular médio (g/mol)	Polidispersidade
200	202	1,09469
400	400	1,08638
600	616	1,06927
1000	991	1,04371
1450	1424	1,03085
3350	2816	1,04340
6000	7427	1,13787
8000	7975	1,09945
10000	10475	1,10638
20000	12433	1,23938

3.4 Parte experimental

As atividades de água de soluções de PEG foram medidas a 25°C, numa faixa de concentrações entre 5% (p/p) e o limite de solubilidade do polímero (ANEXO 3-2). A_w para alguns sistemas ternários contendo PEGs com diferentes pesos moleculares foram também medidas e utilizadas para testar a capacidade preditiva do modelo UNIFAC.

A quantidade de água dos polímeros puros foi quantificada através do método Karl Fischer (Capítulo 2, tópico 2.10). Os valores encontrados foram empregados para a correção das concentrações das soluções. Os resultados estão na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 Teor de água nos PEGs

PEG	% água
200	0,20±0,02
400	0,23±0,02
600	0,27±0,02
1000	1,44±0,12
1450	0,75±0,04
3350	0,69±0,07
6000	0,60±0,03
8000	0,36±0,08
10000	0,66±0,05
20000	0,61±0,08

3.5 Parâmetros de área e volume de grupos

No modelo UNIFAC, utilizado neste trabalho para a correlação das atividades de água experimentais e calculadas, os parâmetros de volume e área superficial de van der Waals para a água (V_k e A_k , respectivamente) foram calculados diretamente da sua estrutura molecular como sugerido por BREIVI (1982). Segundo esse autor, para grupos estruturais que não estão ligados

diretamente a um átomo de carbono, o cálculo de volumes e áreas sugerido por BONDI (1968) pode resultar em erros. Assim, os parâmetros V_k e A_k devem ser calculados a partir do tamanho dos átomos e das ligações entre eles para moléculas como água, amônia e cloreto de hidrogênio. Os valores dos parâmetros R_k e Q_k para a água, bem como para o grupo oxietileno encontram-se na Tabela 3-3 abaixo. Os valores de R_k e Q_k para os grupos oxietileno foram calculados como a soma de R_k e Q_k correspondentes aos grupos CH_2 e CH_2O .

Tabela 3-3 Valores dos parâmetros de área e volume

	R_k	Q_k
água	0,766 *	0,874 *
oxietileno	1,5927	1,320

*BREIVI (1982)

Para as moléculas dos polietilenoglicóis, foi utilizada uma relação entre o parâmetro de volume $r(n)$ para um polímero com n unidades monoméricas e o parâmetro R_k do monômero como proposta por ZHONG et al. (1996). A teoria é baseada em volumes de exclusão os quais relacionam-se com o tamanho do espaço necessário no fluido para inserir uma unidade monomérica. Essa idéia é ilustrada na Figura 3-2 abaixo para um dímero na qual os dois círculos sólidos representam o local ocupado pelas esferas rígidas de diâmetro σ ; as linhas tracejadas compreendem o espaço ocupado pelo dímero que é correspondente ao volume de exclusão.

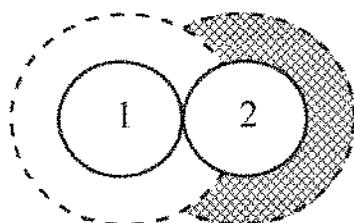


Figura 3-2 Volume de exclusão para um dímero

O espaço necessário (volume de exclusão) para inserir no fluido o primeiro monômero é igual a $4\pi\sigma^3/3$. O segundo monômero requer um espaço menor no fluido (representado pela região hachurada) e que pode ser calculada a partir de considerações geométricas usando fórmulas derivadas por LUSTIG (1986):

$$v_e(1) = \frac{4}{3}\pi\sigma^3 \quad (3.5-1)$$

$$v_e(2) = \frac{9}{4}\pi\sigma^3 \quad (3.5-2)$$

$$v_e(3) \approx 9,826\pi\sigma^3 \quad (3.5-3)$$

onde $v_e(1)$, $v_e(2)$ e $v_e(3)$ são os volumes de exclusão para o monômero, dímero e trímero, respectivamente.

Para um polímero com n unidades monoméricas $v_e(n)$ será aproximadamente:

$$v_e(n) \approx v_e(3) + (n-3)[v_e(3) - v_e(2)] \Leftrightarrow 2,75747n\sigma^3 + 1,55364\sigma^3 \quad (3.5-4)$$

Dessas relações chegou-se à seguinte expressão para o volume de exclusão ocupado por um polímero com n unidades monoméricas, em termos do volume ocupado por um monômero [$v_e(1)$]:

$$v_e(n) = 0,6586 n v_e(1) + 0,3712 v_e(1) \quad (3.5-5)$$

Claramente vê-se que o volume ocupado por um polímero com n unidades monoméricas é $(0,6586 n + 0,3712)$ vezes o volume do monômero. A aplicação dessa relação para o parâmetro de volume r_i do polímero no modelo UNIFAC resulta em:

$$r_i = r(n) + \sum_j v_j^i R_j = 0,6586 v_k^i R_k + 0,3712 R_k + \sum_j v_j^i R_j \quad (3.5-6)$$

onde $r(n)$ é o parâmetro de volume das unidades monoméricas que se repetem no polímero e $\sum_j v_j^i R_j$ é o parâmetro dos outros grupos que constituem a molécula do polímero.

Dessa forma, o parâmetro de volume, $r(n)$, para um polímero com n unidades monoméricas, não é calculado como n vezes o parâmetro do monômero, R_k , mas sim de uma relação que é função de R_k .

3.5.1 Parâmetros de interação de grupos

Para a mistura PEG/água, os grupos UNIFAC constituintes foram o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, CH_2 , OH e H_2O . Em comparação com o modelo UNIFAC original (FREDENSLUND et al., 1975), as unidades de oxietileno $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]$ das moléculas de PEG foram incluídas como um grupo adicional.

Na parte residual do modelo UNIFAC os parâmetros de interação entre grupos m e n (ψ_{mn}) foram considerados como sendo linearmente dependentes da temperatura:

$$\psi_{mn} = \exp\left[-\left(\frac{a_{mn} + b_{mn} T}{T}\right)\right] \quad (3.5.1-1)$$

onde os coeficientes a_{mn} e b_{mn} foram introduzidos para representar a dependência dos parâmetros de interação com a temperatura.

Para calcular o par de parâmetros de interação a_{mn} e b_{mn} entre o grupo oxietileno e os outros grupos convencionais do UNIFAC, o método de estimativa não linear Marquardt (MARQUARDT, 1963) contido no pacote SAS (Statistical Analysis System) foi empregado. Dados experimentais medidos neste trabalho (a 25°C) e dados retirados do trabalho de HERSKOWITZ & GOTTLIEB (1985) (a 20 , 40 e 60°C) foram utilizados para determinar um único conjunto de parâmetros de interação do modelo.

3.6 Resultados e discussão

A Figura 3-3 mostra a comparação entre os valores de a_w calculados pelo modelo UNIFAC e os dados experimentais com a variação da concentração (em fração mássica - w) para PEG 200 às temperaturas de 20, 25, 40 e 60°C. Uma pequena dependência da temperatura é observada nos valores de a_w ao longo da faixa de concentrações estudada. A introdução de parâmetros de interação de grupos dependentes da temperatura expressa esse comportamento em boa concordância com os dados experimentais.

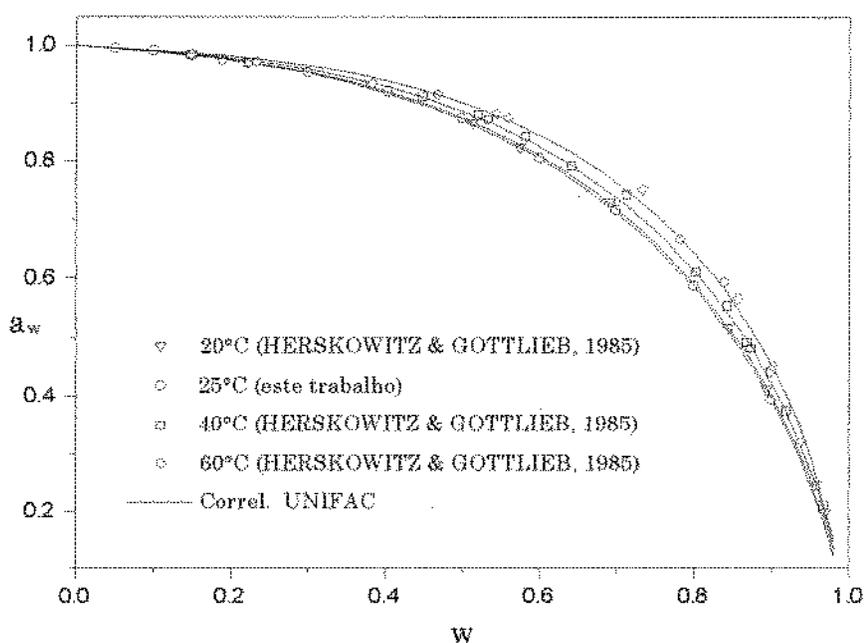


Figura 3-3 Atividade de água calculada e experimental para PEG 200 a quatro temperaturas

As correlações obtidas pelo modelo UNIFAC para PEGs com diferentes pesos moleculares a 25°C são representados na Figura 3-4. A razão entre os grupos OH terminais e a molécula total é maior nos PEGs de menor peso molecular do que nos de maior peso molecular. Como grupos hidroxilas podem formar pontes de hidrogênio com a água, os PEGs de menor peso molecular são melhores depressores da a_w do que aqueles de pesos moleculares mais altos.

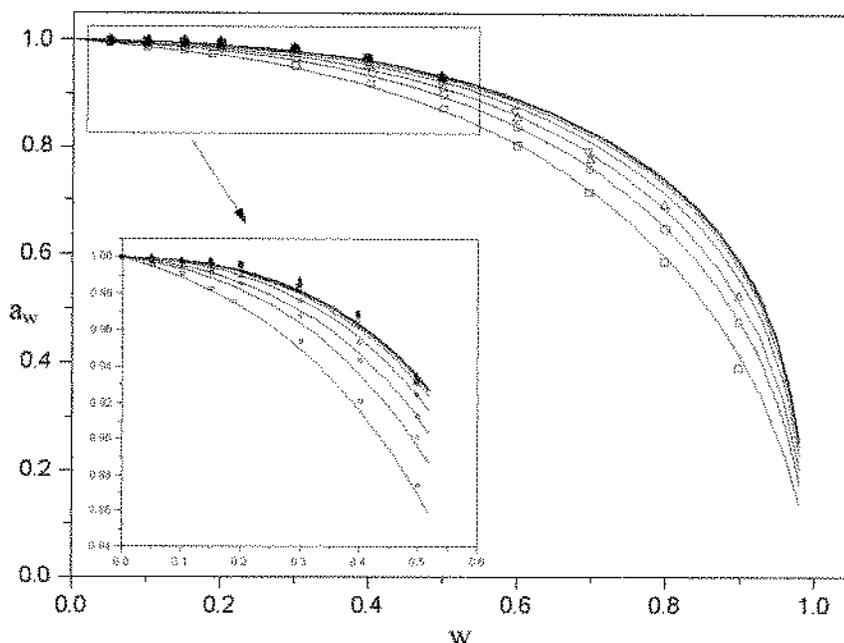


Figura 3-4 Atividades de água experimentais de PEGs de vários pesos moleculares a 25°C (∇ PEG 1450, ○ PEG 400, □ PEG 200, ■ PEG 10000, △ PEG 600, ◇ PEG 3350, * PEG 6000, ● PEG 8000, ▲ PEG 20000) e correlação obtida com o modelo UNIFAC (—)

Tanto para o modelo UNIFAC quanto para o ASOG as predições com valores de parâmetros retirados da literatura não descreveram o comportamento real dos polímeros em solução aquosa. Para o modelo UNIFAC com parâmetros CH_2O , CH_2 e OH por exemplo, o uso de parâmetros de SKJOLD-JORGENSEN et al. (1979) forneceu valores maiores que 1 para as atividades de água nas concentrações até 0,7 - 0,8 (em fração mássica) para os PEGs mais solúveis (de menor peso molecular) o mesmo ocorrendo para toda a faixa de concentrações para os PEGs de maior peso molecular.

Novos parâmetros de interação entre o grupo oxietileno $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]$ e os outros grupos (CH_2 , OH e H_2O) obtidos na modelagem usando os métodos ASOG e UNIFAC estão listados no ANEXO 3-3. Os demais parâmetros de interação foram retirados do trabalho de SKJOLD-JORGENSEN et al. (1979).

A capacidade de predição dos métodos propostos foi avaliada através do uso de sistemas ternários relatados neste trabalho, cujos dados experimentais não foram utilizados para a correlação dos parâmetros de interação. A Figura 3-5 apresenta essas predições na temperatura de 25°C para o sistema ternário PEG 200/PEG 1450/água.

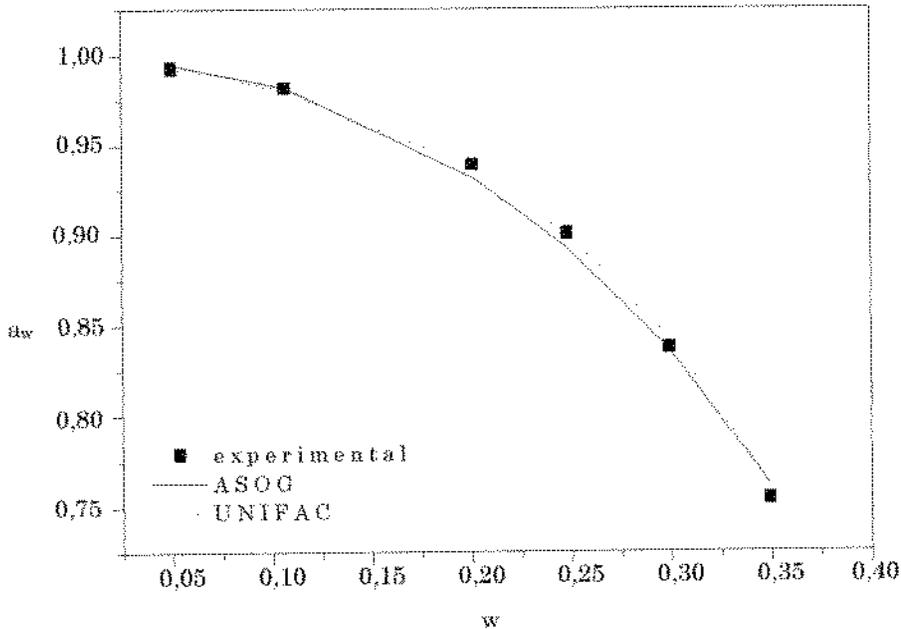


Figura 3-5 Predição da a_w pelo modelo ASOG e UNIFAC na mistura ternária PEG200/PEG1450/água

Desvios relativos médios entre 0,189 e 1,407% foram obtidos entre dados experimentais e calculados pelo modelo UNIFAC para sistemas binários utilizados no reajuste de parâmetros. O modelo ASOG, por outro lado, forneceu resultados inferiores, já que o desvio médio na correlação foi de 1,499%. Esses resultados, e os desvios obtidos na predição com valores de parâmetros da literatura são apresentados na Tabela 3-4. Para as misturas ternárias o desvio médio, a 25°C, entre valores experimentais e preditos foi de 0,267% para o modelo UNIFAC e 0,929% para o ASOG. Os resultados estão na Tabela 3-5.

Diversos métodos de medida da atividade de água para soluções de polietilenoglicóis foram encontrados na literatura (VOILLEY et al., 1989; LIN et al., 1996; OCHS et al., 1990). Dentre eles estão o método isopiéstico, abaixamento do ponto de congelamento e higrômetro elétrico NOVASINA. Dados experimentais retirados desses trabalhos foram também utilizados para teste da predição da a_w com os modelos de contribuição de grupos.

Tabela 3-4 Desvios médios entre dados de a_w experimentais e calculados pelos modelos ASOG e UNIFAC para misturas binárias

PEG	temperaturas concentrações		%desvio*			
	(°C)	(w)	ASOG ¹	ASOG ²	UNIFAC ¹	UNIFAC ³
200	293 - 333	0,05 - 0,97	2,533	16,89	0,763	16,36
400	298	0,05 - 0,90	0,688	16,97	0,365	13,76
600	293 - 333	0,05 - 0,98	2,589	21,44	1,407	22,25
1000	298	0,05 - 0,50	0,792	7,61	0,236	6,05
1450	298	0,05 - 0,70	1,219	11,08	0,636	12,97
1500	293 - 333	0,35 - 0,98	2,046	18,76	0,858	23,65
3350	298	0,05 - 0,50	0,984	5,51	0,189	5,41
6000	298 - 333	0,05 - 0,98	2,439	11,75	0,776	16,58
8000	298	0,05 - 0,50	1,033	4,62	0,241	6,31
10000	298	0,05 - 0,50	1,014	4,49	0,251	6,32
20000	298	0,05 - 0,50	1,154	4,06	0,274	6,16
desvio médio (%)			1,499	11,20	0,545	12,35

w = fração mássica (p/p)

¹ correlação: com parâmetros ajustados neste trabalho

² predição: com parâmetros de KOJIMA & TOCHIGI, 1979

³ predição: com parâmetros de SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979

$$* \%desvio = \frac{\sum \left(\frac{a_{w\text{exp.}} - a_{w\text{calc.}}}{a_{w\text{exp.}}} \right) \times 100}{n}, \text{ onde } n \text{ é o número de pontos experimentais}$$

Tabela 3-5 Predição da a_w em soluções ternárias de PEG a 25°C

sistema	faixa de a_w	desvio médio (%)*	
		ASOG	UNIFAC
6000 + 20000	0,999 - 0,933	1,215	0,291
400 + 20000	0,996 - 0,916	0,973	0,147
200 + 1450	0,993 - 0,754	0,507	0,346
200 + 600	0,993 - 0,628	0,516	0,366
1000 + 10000	0,998 - 0,937	1,150	0,200
1000 + 8000	0,998 - 0,933	1,213	0,254

A aplicabilidade dos modelos para prever a a_w determinada por diferentes metodologias é também mostrada na Tabela 3-6, que inclui métodos e os desvios médios encontrados entre valores experimentais e preditos.

Tabela 3-6 Predição da a_w em soluções binárias de PEGs de dados da literatura a 25°C

Método de medida	faixa de peso molecular	faixa de a_w	desvio (%)		Referência
			ASOG	UNIFAC	
Higrômetro	200 - 20000	0,746 - 0,996	1,076	0,749	VOILLEY et al. (1989)
Depressão do ponto de congelamento	200 - 35000	0,978 - 0,996	0,424	0,109	VOILLEY et al. (1989)
Isopiéstico	1000/4000	0,943 - 0,990	1,443	0,278	LIN et al. (1996)
	1000/8000	0,966 - 0,994	1,448	0,731	OCHS et al. (1990)
	82 - 35000	0,734 - 0,947	2,705	0,952	VOILLEY et al. (1989)

3.7 Conclusões

O método proposto para o modelo UNIFAC, com a inclusão de um grupo adicional [-CH₂CH₂O-], está em boa concordância com a literatura no que se refere às atividades de água das soluções estudadas neste trabalho. Foi observado que a consideração da dependência dos parâmetros de interação com a temperatura proporcionou uma boa descrição do comportamento experimental da a_w em soluções contendo PEG: um aumento na temperatura resulta num abaixamento da atividade de água.

Por outro lado, as correlações e predições obtidas pelo o modelo ASOG, também com a inclusão de um grupo adicional oxietileno, não foram tão boas quanto as obtidas com o modelo UNIFAC. É possível que nesse caso, a parte combinatorial do modelo ASOG não descreva adequadamente o comportamento de uma molécula de alto peso molecular em solução, como é caso dos polietilenoglicóis. Nota-se então, a importância do uso de volumes e áreas superficiais da molécula para a descrição do termo combinatorial do modelo, como ocorre no modelo UNIFAC. Adicionalmente que se considere, no cálculo dos parâmetros de volume $[r(n)]$ do polímero, a compactação que ocorre quando unidades monoméricas são adicionadas à molécula polimérica de forma que $r(n)$ seja uma função de R_k

Os desvios médios encontrados nas predições de a_w nas misturas ternárias confirmam a aplicabilidade do modelo UNIFAC proposto já que os parâmetros de interação foram calculados a partir de dados binários. Isso também é confirmado nas predições das a_w experimentais de valores da literatura medidas por diferentes métodos.

Notação

γ	=	coeficiente de atividade
σ	=	diâmetro da esfera rígida
ψ	=	parâmetro de interação energética
A	=	área de van der Waals
a	=	atividade
c_1, b	=	parâmetros
FV%	=	porcentagem de volume livre
M	=	peso molecular (g/mol)
mV	=	milivolts
n	=	número de unidades monoméricas do polímero
p/p	=	gramas/100 gramas
PEG	=	polietilenoglicol
Q	=	parâmetro de área
r(n)	=	parâmetro de volume para um polímero
R	=	parâmetro de volume
T	=	temperatura (K)
V	=	volume de van der Waals
v	=	volume molar do componente i (cm ³ /mol)
v*	=	volume da esfera rígida (cm ³ /mol)
\tilde{v}	=	volume reduzido
v_e	=	volume de exclusão
w	=	fração mássica

subscrito

1, 2	=	componentes
calc.	=	calculado
exp.	=	experimental
i	=	componente
k,m,n	=	grupos
mix,m	=	mistura

sobrescritos

comb = combinatorial

FV = volume livre

Referências

- BONDI, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*. Wiley, New York, 1968.
- BREIVI, S.W. Simple correlations for UNIQUAC structure parameters. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v.21, p.367-370, 1982.
- CHINNAN, M.S.; PARK, H.J. Effect of plasticizer level and temperature on water vapor transmission of cellulose-based edible films. *J. Food Process Engineering* v.18, p.417-429, 1995.
- CHIRIFE, J.; FONTAN, C.F. A study of the water activity lowering behavior of polyethylene glycols in the intermediate moisture range. *J. of Food Science* v.45, p.1717-1719, 1980.
- DAVIDSON, R. L. *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1980.
- ELBRO, H.S.; FREDENSLUND, AA.; RASMUSSEN, P. A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions. *Macromolecules* v.23, p.4707-4714, 1990.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* v.21, p.1086-1099, 1975.
- HERSKOWITZ, M.; GOTTLIEB, M. Vapor-liquid equilibrium in aqueous solutions of various glycols and poly(ethylene glycols). 2. Tetraethylene glycol and estimation of UNIFAC parameters. *J. Chem. Eng. Data* v.29, p.450-452, 1984.

- HERSKOWITZ, M.; GOTTLIEB, M. Vapor-liquid equilibrium in aqueous solutions of various glycols and poly(ethylene glycols). 3. Poly(ethylene glycols). *J. Chem. Eng. Data* v.30, p.233-234, 1985.
- KOGIMA, K.; TOCHIGI, K. *Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method*. Elsevier, Tokyo, 1979.
- LIN, D-Q.; MEI, L.-H.; ZHU, Z.-Q.; HAN, Z.-X. *Fluid Phase Equilibria* v.118, p.241-248, 1996
- LUSTIG, R. Geometry of four hard fused spheres in an arbitrary spatial configuration. *Mol. Phys.* v.59, p.195-207, 1986.
- MARQUARDT, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* v.11, p.431-441, 1963.
- NORRISH, R.S. An equation for the activity coefficient and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *J. Food Tech.* v.1, p.25-28, 1966.
- OCHS, L.R.; KABIRI-BADR, M.; CABEZAS, H.Jr. An improved isopiestic method to determine activity in multicomponent mixtures. *AIChE J.* v.36, p.1908-1912, 1990.
- OISHI, T., PRAUSNITZ, J.M. Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group contribution method. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v.17, p.333-339, 1978.
- RASMUSSEN, D.; RASMUSSEN, P. Phase equilibria in aqueous polymer solutions. *Chem. Eng. Progress* v.85, p.50-56, 1989.
- SABADINI, E.; ASSANO, E.M.; ATVANS, T.D.Z. Stoichiometry of poly(ethylene glycol) in water and benzene by excess volume. *J. of Applied Polymer Science* v.63, p.301-306, 1997.

- SILVA, L.H.M.; COIMBRA, J.S.R.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium phase behaviour of poly(ethylene glycol) + potassium phosphate + water two-phase systems at various pH and temperatures. *J. Chem. Eng. Data* v.42, p.398-401, 1997.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v.18, p.714-722, 1979.
- VOILLEY, A.; BLOND, G.; CHEVALLIER, G. Mesure et prediction de fortes activités de l'eau dans des systèmes eau-polymères. *Lebens. Wiss. u. Technol.* v.22, p.32-38, 1989.
- ZHONG, C.; SATO, Y.; MASUOKA, H.; CHEN, X. Improvement of predictive accuracy of the UNIFAC model for vapor-liquid equilibria of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria* v.123, p.97-106, 1996.

ANEXO 3-1

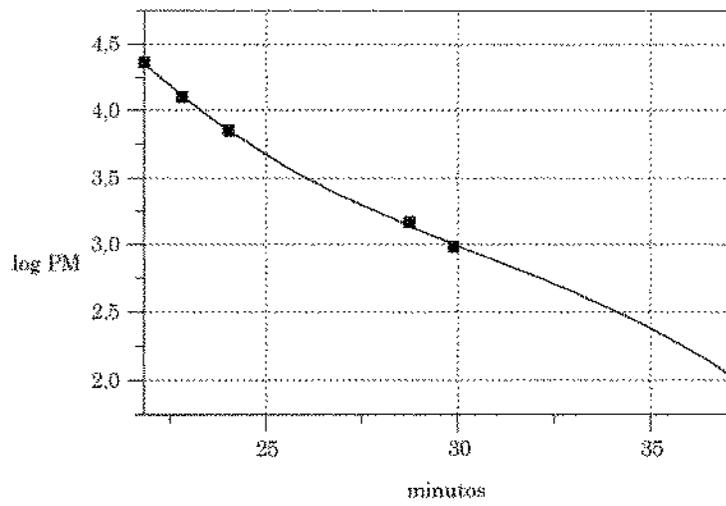


Figura 3-6 Curva de calibração com padrões de PEG usada a determinação da distribuição de pesos moleculares de amostras contendo polímeros

Cromatogramas dos polietilenoglicóis:

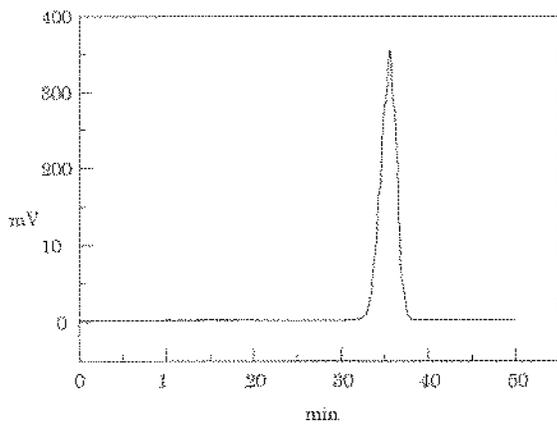


Figura 3-7 Cromatograma de GPC para PEG 200

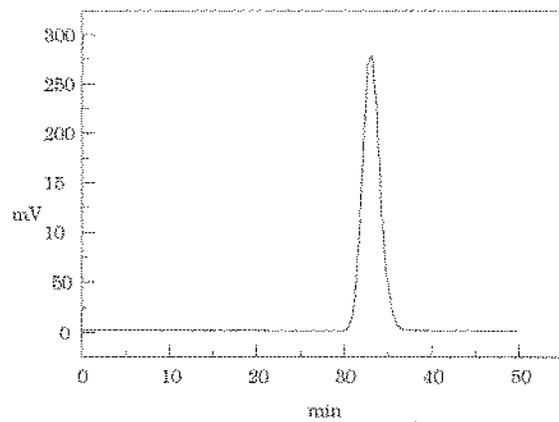


Figura 3-8 Cromatograma de GPC para PEG 400

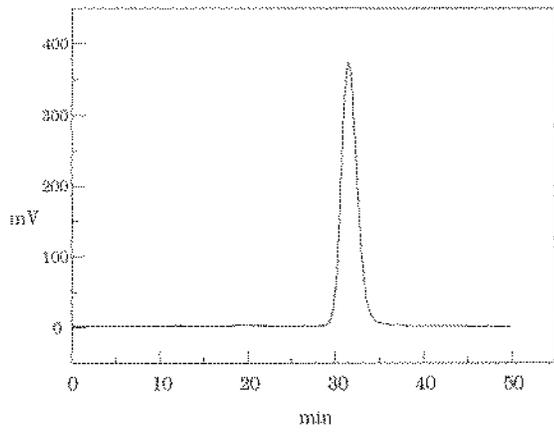


Figura 3-9 Cromatograma de GPC para PEG 600

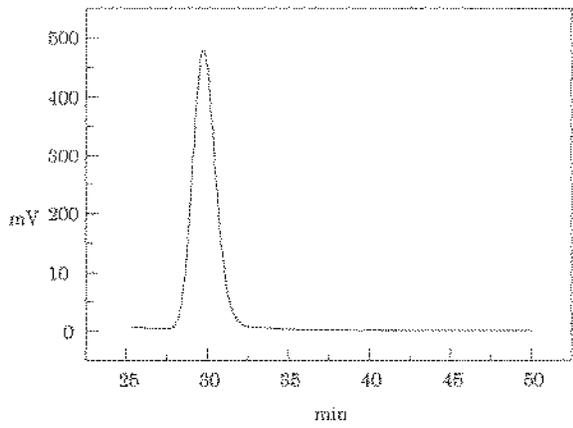


Figura 3-10 Cromatograma de GPC para PEG 1000

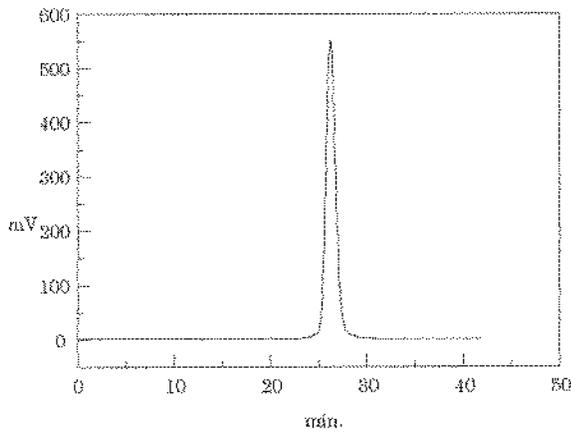


Figura 3-11 Cromatograma de GPC para PEG 1450

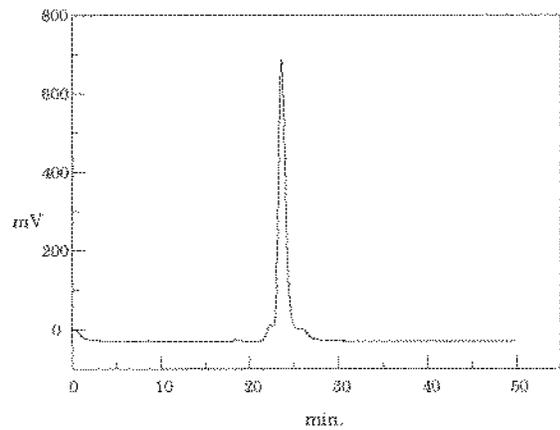


Figura 3-12 Cromatograma de GPC para PEG 6000

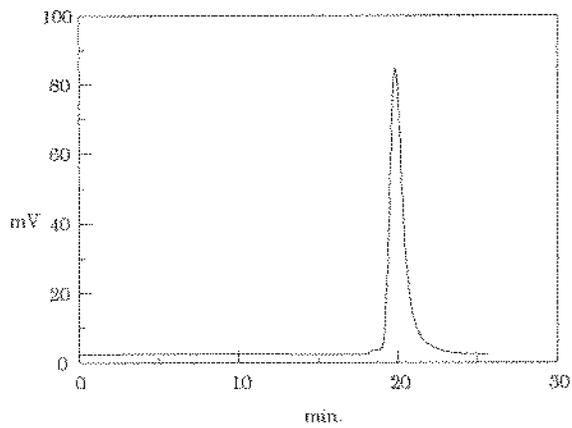


Figura 3-13 Cromatograma de GPC para PEG 8000

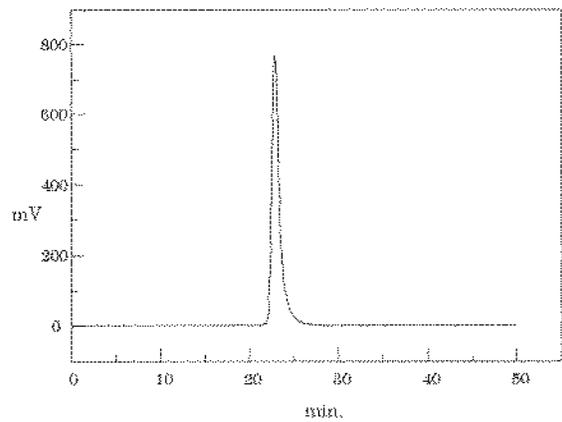


Figura 3-14 Cromatograma de GPC para PEG 10000

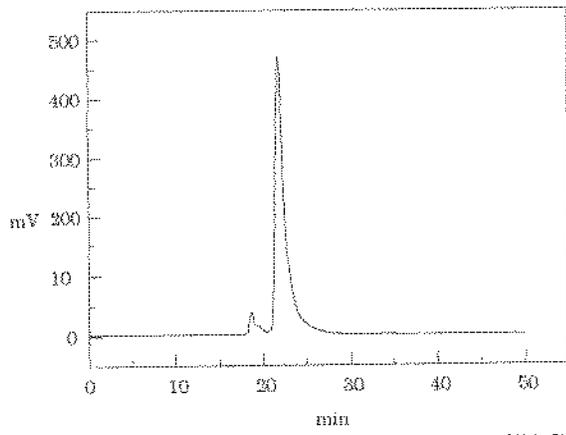


Figura 3-15 Cromatograma de GPC para PEG 20000

ANEXO 3-2

Tabela 3-7 Atividades de água experimentais em soluções binárias de PEG a 25°C

PEG 200		PEG 400		PEG 600		PEG 1000	
w	a_w	w	a_w	w	a_w	w	a_w
0,0502	0,996	0,0499	0,998	0,0498	0,999	0,0493	0,999
0,0995	0,991	0,0999	0,995	0,0995	0,997	0,0986	0,998
0,1500	0,983	0,1495	0,991	0,1497	0,993	0,1478	0,995
0,1882	0,976	0,1997	0,986	0,1994	0,990	0,1971	0,993
0,2995	0,954	0,2993	0,968	0,2993	0,976	0,2957	0,978
0,4016	0,921	0,4026	0,943	0,3985	0,953	0,3943	0,961
0,4989	0,874	0,4989	0,901	0,4988	0,913	0,4929	0,921
0,5988	0,805	0,5986	0,841	0,5984	0,855		
0,6972	0,717	0,6970	0,760	0,6979	0,777		
0,7983	0,587	0,7989	0,648	0,7976	0,692		
0,8981	0,393	0,8980	0,477	0,8972	0,523		

Tabela 3-7 (cont.)

PEG 1450		PEG 3350		PEG 6000	
w	a_w	w	a_w	w	a_w
0,0496	0,998	0,0497	1,000	0,0497	1,000
0,0993	0,997	0,0993	0,998	0,0995	0,999
0,1489	0,996	0,1489	0,997	0,1489	0,998
0,1985	0,994	0,1988	0,993	0,1987	0,996
0,2978	0,983	0,2980	0,985	0,2980	0,987
0,3975	0,962	0,3972	0,965	0,3972	0,969
0,4962	0,925	0,4964	0,930	0,4970	0,934
0,5985	0,870				
0,6941	0,795				

Tabela 3-7 (cont.)

PEG 8000		PEG 10000		PEG 20000	
w	a_w	w	a_w	w	a_w
0,0499	0,999	0,0497	0,999	0,0497	1,000
0,0997	0,998	0,0993	0,998	0,0994	0,999
0,1495	0,997	0,1490	0,996	0,1491	0,999
0,1994	0,996	0,1986	0,996	0,1988	0,997
0,2990	0,986	0,2980	0,985	0,2983	0,988
0,3987	0,968	0,3974	0,970	0,3978	0,969
0,4984	0,932	0,4967	0,932	0,4971	0,935

Tabela 3-8 Atividades de água experimentais em soluções ternárias de PEG a 25°C

PEG 6000 (1) + PEG 20000 (2)			PEG 400 (1) + PEG 20000 (2)		
w ₁	w ₂	a_w	w ₁	w ₂	a_w
0,0494	0,0494	0,999	0,0499	0,0498	0,996
0,0986	0,0987	0,996	0,1004	0,0995	0,988
0,1397	0,1401	0,988	0,1490	0,1488	0,977
0,1970	0,1970	0,965	0,1997	0,1985	0,954
0,2462	0,2462	0,933	0,2496	0,2483	0,916
PEG 200 (1) + PEG 1450 (2)			PEG 200 (1) + PEG 600 (2)		
w ₁	w ₂	a_w	w ₁	w ₂	a_w
0,0500	0,0497	0,993	0,0500	0,0500	0,993
0,1066	0,1015	0,982	0,1004	0,1008	0,981
0,2008	0,1993	0,939	0,1495	0,1483	0,964
0,2482	0,2468	0,901	0,1997	0,2001	0,935
0,2990	0,2982	0,837	0,2500	0,2490	0,892
0,3492	0,3478	0,754	0,2996	0,3091	0,822
			0,3493	0,3493	0,745
			0,3992	0,3997	0,628

Tabela 3-8 (cont.)

PEG 1000 (1) + PEG 10000 (2)			PEG 1000 (1) + 8000 (2)		
w_1	w_2	a_w	w_1	w_2	a_w
0,0490	0,0497	0,998	0,0495	0,0495	0,998
0,0976	0,0990	0,993	0,0984	0,1032	0,993
0,1461	0,1480	0,983	0,1501	0,1471	0,984
0,1930	0,1954	0,964	0,1936	0,1978	0,964
0,2265	0,2420	0,937	0,2373	0,2431	0,933

ANEXO 3-3

Tabela 3-9 Parâmetros de interação de grupos para o modelo UNIFAC

		CH ₂ CH ₂ O	CH ₂	OH	H ₂ O
CH ₂ CH ₂ O	a_{mn}	-	-3983,533 ^b	1952,6099 ^b	408,10368 ^b
	b_{mn}	-	14,0183 ^b	-8,1467	1,15905 ^b
CH ₂	a_{mn}	4152,8479 ^b	-	986,5 ^a	1318 ^a
	b_{mn}	-7,40 ^b	-	-	-
OH	a_{mn}	-5708,47 ^b	156,4 ^a	-	353,5 ^a
	b_{mn}	20,695 ^b	-	-	-
H ₂ O	a_{mn}	-771,647 ^b	300 ^a	-229,1 ^a	-
	b_{mn}	2,023 ^b	-	-	-

^aParâmetros SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979

^bParâmetros ajustados neste trabalho

Tabela 3-10 Parâmetros de interação de grupos para o modelo ASOG

		CH ₂ CH ₂ O	CH ₂	OH	H ₂ O
CH ₂ CH ₂ O	n_{kn}	-	-2936,003 ^b	-953,7103 ^b	44,9092 ^b
	m_{kn}	-	9,0181 ^b	1,71355 ^b	-0,07947 ^b
CH ₂	n_{kn}	91,0394 ^b	-	7686,4 ^a	-277,3 ^a
	m_{kn}	-3,0266 ^b	-	-41,2503 ^a	-0,2727 ^a
OH	n_{kn}	3711,3609 ^b	-3060 ^a	-	1582,5 ^a
	m_{kn}	-10,23285 ^b	4,7125 ^a	-	-5,8341 ^a
H ₂ O	n_{kn}	641,5011 ^b	-2382,3 ^a	-280,2 ^a	-
	m_{kn}	-3,42298 ^b	0,5045 ^a	1,4318 ^a	-

^aParâmetros KOJIMA & TOCHIGI, 1979

^bParâmetros ajustados neste trabalho

Capítulo 4 - Modelagem e Predição da a_w em Sistemas Contendo Polióis

Introdução

Atualmente, polióis têm sido usados por vários setores dentro da área de engenharia de alimentos devido à algumas propriedades funcionais como capacidade umectante, poder adoçante, capacidade depressora do ponto de congelamento e outros. Eles ocorrem na natureza, particularmente em vegetais, mas a sua extração desses meios não é economicamente viável por estarem presentes em teores muito baixos. Em geral, são produzidos industrialmente a partir da hidrogenação catalítica de carboidratos comestíveis ou são produzidos por processos biológicos (BILLAUX et al., 1991). As soluções obtidas devem passar por uma série de processos de separação, purificação e concentração. EYAL & BRESSLER (1993) estimaram que o custo envolvido nas etapas de separação e concentração de materiais biológicos pode ser maior que 90% do custo total de sua produção.

Dessa forma, estudo do equilíbrio de fases em sistemas contendo compostos biológicos é útil como suporte para o planejamento e simulação de operações unitárias como as envolvidas em um processo de purificação nas etapas de separação, concentração e finalização do produto.

4.1 Características químicas e físicas dos polióis

Estrutura química

Polióis são poliidroxi-álcoois de cadeias lineares que não possuem grupo terminal redutor na molécula como nos açúcares. Em um açúcar, a substituição de um grupo aldeído ou cetona por uma hidroxila transforma a forma cíclica em linear e também é responsável pelas seguintes características (BILLAUX et al., 1991):

- maior estabilidade química
- maior afinidade por água
- menor capacidade para cristalização
- ausência da reação de Maillard

A estrutura química dos polióis permite sua classificação em: monossacarídeos hidrogenados, dissacarídeos hidrogenados e uma mistura dos dois, como no caso do xarope de glicose hidrogenada. As estruturas químicas para eritritol, manitol, sorbitol e xilitol são mostradas na Figura 4-1.

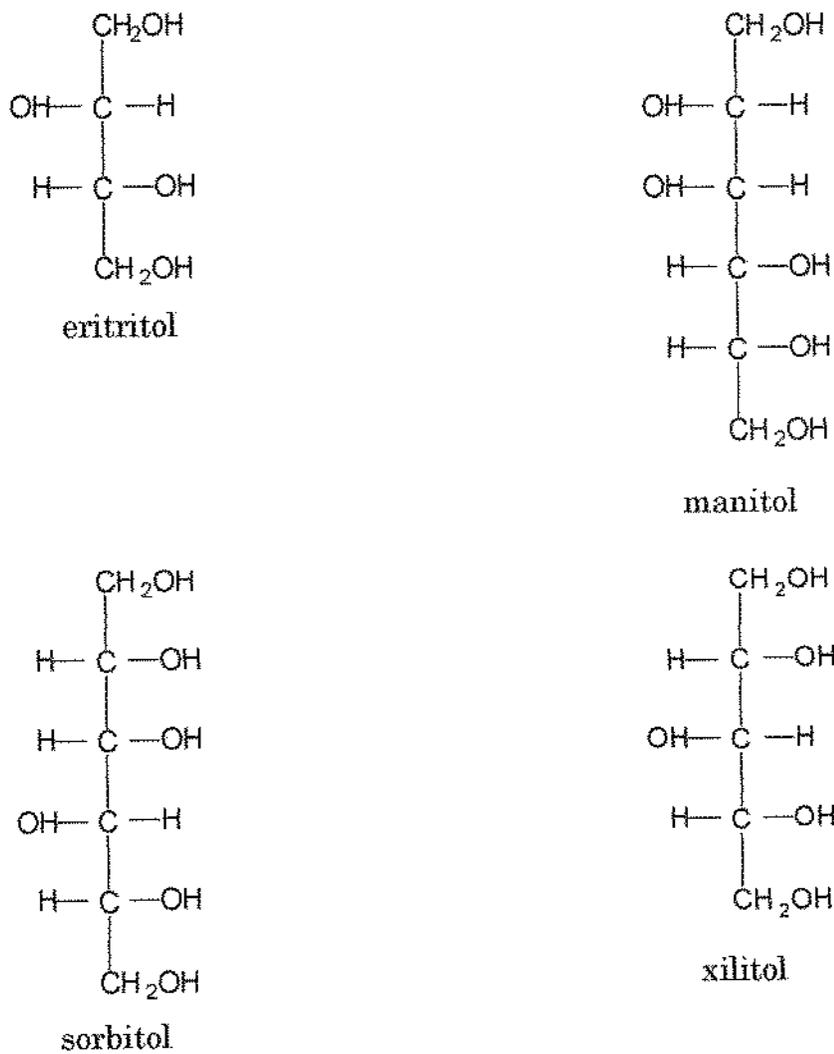
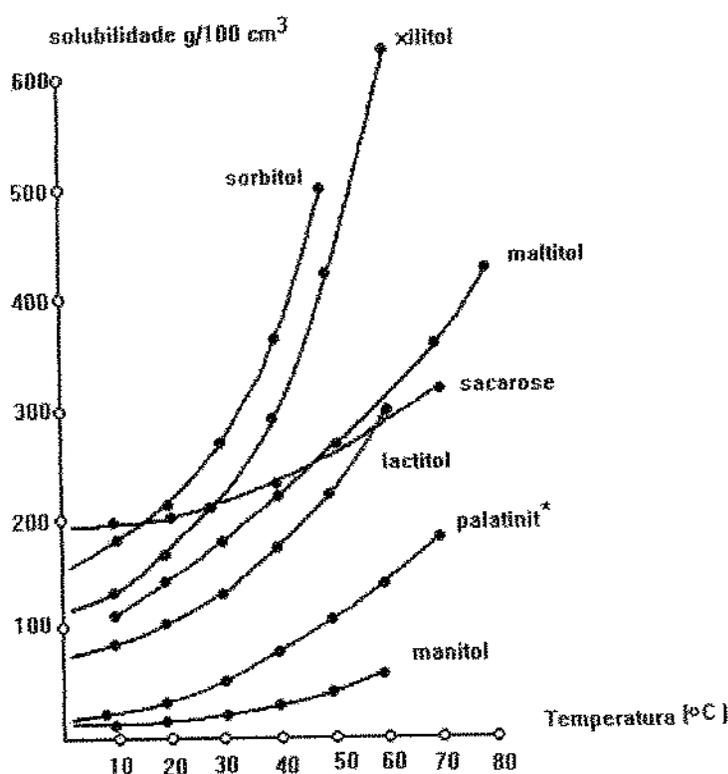


Figura 4-1 Fórmulas estruturais de alguns polióis (BILLAUX et al., 1991)

Solubilidade e calor de solução

A solubilidade é uma propriedade que varia muito de acordo com o poliol. Manitol, por exemplo é muito pouco solúvel em água. A 20°C a solução saturada desse poliol contém 17g/100g de água, isto é 14,5% em base seca, enquanto que para o sorbitol (isômero do manitol) nessa mesma temperatura, o valor de solubilidade é de 68,7%. A diferença nas solubilidades é devido à formação de sorbitol semi-hidratado no processo de cristalização enquanto que o manitol se cristaliza na forma anidra. Pode-se observar na Figura 4-2 que a solubilidade do sorbitol, por exemplo, aumenta significativamente com o aumento da temperatura (LE BOT, 1983).



* palatinit é uma marca registrada de adoçante

Figura 4-2 Solubilidade de polióis em função da temperatura

Quando cristais de um poliól são dissolvidos em água nota-se que um resfriamento ocorre. Isto é devido à característica de possuírem calor de solução negativo. Essa propriedade é interessante para a indústria de alimentos, principalmente à indústria confeitaria e de bebidas não alcólicas, pelo fato desses compostos proporcionarem “efeito refrescante” no produto além de serem não cariogênicos.

4.2 Antecedentes no tratamento termodinâmico de soluções contendo polióis

BOWER & ROBINSON (1963) mediram coeficientes osmóticos de soluções contendo D-manitol e D-sorbitol pelo método isopiéstico a fim de observar se existia alguma diferença significativa nas propriedades desses dois polióis, que são estéreo isômeros, em soluções aquosas. Nos resultados para soluções binárias (contendo apenas o poliól e água) nenhuma distinção além do erro experimental entre os dados medidos foi percebida. Por outro lado, nas misturas ternárias contendo o poliól e cloreto de sódio verificou-se que o efeito de “salting in” do sal usado era maior quando o sorbitol estava presente do que nas soluções que continham manitol.

Expressões relacionando o coeficiente de atividade da água com a concentração dos componentes de misturas binárias e ternárias contendo açúcares e polióis foram estudadas por STOCKES & ROBINSON (1966). Para isso, utilizaram a teoria de solvatação dos solutos em solução, já que os compostos utilizados possuíam grupos polares capazes de formar pontes de hidrogênio com a água. Desvios médios de 1,5% foram encontrados para as soluções aquosas de sacarose+glicerol.

Mais recentemente, CORREA et al. (1994) também estudaram o comportamento de soluções contendo polióis através da medida de atividade de água (a_w). Soluções binárias (poliól-água) e ternárias (uréia-açúcar-água e uréia-poliól-água) foram empregadas para a correlação e predição das a_w , feita pelo modelo ASOG de contribuição de grupos. Novos grupos mais específicos dessas moléculas foram definidos: anel de glicose, anel de frutose, uréia,

Modelagem e predição da a_w em soluções contendo polióis poliálcool e poliálcool cíclico. Os resultados obtidos mostraram que o ajuste dos parâmetros de interação do modelo ASOG proporcionou menores desvios nas a_w calculadas com relação às predições com parâmetros de KOJIMA & TOCHIGI (1979), mas, para os sistemas contendo glicerol, os desvios foram da ordem de 0,80% numa faixa de a_w restrita (0,998 a 0,875).

Neste trabalho, a atividade de água de soluções aquosas contendo polióis foram medidas a diferentes temperaturas e modeladas usando os métodos de contribuição de grupos ASOG e UNIFAC. Foram necessários ajustes dos parâmetros de interação entre um grupo característico dos polióis, a hidroxila com a água já que valores de parâmetros da literatura não forneceram resultados satisfatórios. Também foram testados no ajuste os parâmetros CH_2OH e CHOH propostos por WU & SANDLER (1991). Utilizando os parâmetros ajustados foram preditas a atividade do sorbitol a 25°C e a sua solubilidade em um intervalo de temperaturas entre 0 e 50°C.

4.3 Modelagem da atividade de água

No presente trabalho foram testados dois modelos termodinâmicos, o modelo ASOG (KOGIMA & TOCHIGI, 1979) e o modelo UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975) para calcular o coeficiente de atividade da água e do sorbitol.

Uma nova definição dos grupos funcionais para o modelo UNIFAC baseada em cálculos da mecânica quântica, proposto por WU & SANDLER (1991), foi testada. Esse método possui alguns princípios para a identificação dos grupos: a geometria de um grupo funcional deve ser a mesma, independente da molécula em que ela ocorre; cada átomo em um grupo deve ter aproximadamente a mesma carga em todas as moléculas e o grupo, por sua vez, deve apresentar-se eletricamente neutro; e por último, cada grupo funcional deve ser o menor arranjo quando a molécula é dividida.

Os novos grupos empregados neste trabalho foram o CH_2OH e o CHOH , para os quais os parâmetros de volume e área usados no cálculo do termo combinatorial do UNIFAC foram calculados como a soma dos parâmetros R_k e Q_k (grupo k) correspondentes aos grupos CH_2 , CH e OH . Os valores de R_k e Q_k podem ser calculados usando os volumes e áreas de van der Waals determinados pelo método de contribuição de grupos estruturais sugerido por BONDI (1968). Também foram testados os grupos POH (OH ligados a carbonos consecutivos) propostos por CORREA et al. (1994) e CH_2 para o modelo ASOG, e os grupos OH , CH_2 e CH para o modelo UNIFAC original. A Tabela 4-1 abaixo mostra a divisão feita para cada um dos polióis.

Tabela 4-1 Divisão de grupos dos polióis para os modelos UNIFAC e ASOG

	UNIFAC ¹ (v_k^i)	UNIFAC ² (v_k^i)	ASOG ³ (v_i^{FH})
glicerol	1CHOH, 2CH ₂ OH	2CH ₂ , 1CH, 3OH	2.8CH ₂ , 3POH
eritritol	2CHOH, 2CH ₂ OH	2CH ₂ , 2CH, 4OH	3.6CH ₂ , 4POH
xilitol	3CHOH, 2CH ₂ OH	2CH ₂ , 3CH, 5OH	4.4CH ₂ , 5POH
manitol	4CHOH, 2CH ₂ OH	2CH ₂ , 4CH, 6OH	5.2CH ₂ , 6POH
sorbitol	4CHOH, 2CH ₂ OH	2CH ₂ , 4CH, 6OH	5.2CH ₂ , 6POH

¹ CH_2OH , CHOH são grupos propostos por WU & SANDLER (1991)

² CH_2 , CH , OH são grupos propostos por SKJOLD-JORGENSEN et al. (1979)

³ POH é um grupo proposto por CORREA et al., 1994 para OH ligado a carbonos consecutivos

Para a correlação dos dados experimentais de atividade de água neste trabalho, foi necessária a avaliação de alguns parâmetros de interação energéticos desses modelos. Nessa etapa, apenas dados experimentais binários (água + soluto), incluindo dados da literatura, dos polióis eritritol, xilitol, manitol e sorbitol foram utilizados.

O processo de ajuste de parâmetros foi determinado pela minimização de uma função objetivo (desvio relativo médio entre os valores de a_w calculados e experimentais) usando o método MARQUARDT (MARQUARDT, 1963) para a resolução de problemas não lineares contido no *software* SAS para *windows*.

A Tabela 4-2 apresenta um resumo dos grupos usados para cada um dos três casos, bem como os valores dos parâmetros de área e volume propostos por BONDI (1968).

Tabela 4-2 Grupos funcionais usados na correlação de dados experimentais e calculados

modelo	grupos	R_k	Q_k
UNIFAC (SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979)	OH	1,0000	1,200
	CH ₂	0,6744	0,540
	CH	0,4469	0,228
UNIFAC (WU & SANDLER, 1989)	CH ₂ OH	1,6744	1,740
	CHOH	1,4469	1,428
ASOG (KOGIMA & TOCHIGI, 1979)	OH	-	-
	CH ₂	-	-

4.4 Parte experimental

A atividade de água de misturas binárias (água-poliol) contendo os polióis glicerol, eritritol, xilitol, manitol e sorbitol foi medida nas temperaturas entre 10 e 35°C, em ampla faixa de concentrações (de 5% até o limite de solubilidade aproximadamente). Os solutos usados eram reagentes de grau analítico fornecidos pela SIGMA e com pureza maior que 99%. O higrômetro DECAGON (EUA) foi utilizado. Os dados experimentais encontram-se no ANEXO 4-1. Anteriormente ao preparo destas soluções, o teor de água dos polióis sólidos foi determinado - pelo método de Karl Fisher - para serem feitas correções nas concentrações das soluções. Os valores são apresentados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 Teor de água nos polióis

composto	teor de água (% p/p)
glicerol	0,142±0,004
eritritol	0,100±0,010
xilitol	0,119±0,007
manitol	0,077±0,005
sorbitol	0,640±0,050

Com o objetivo de testar a eficiência nas predições dos modelos de contribuição de grupos considerados, soluções ternárias (água-poliol-poliol) foram também preparadas e suas atividades de água medidas a 25°C. Os dados experimentais encontram-se no ANEXO 4-2. Dados binários para as soluções contendo glicerol encontrados na literatura e medidos neste trabalho (ANEXO 4-3) foram também utilizados na predição.

4.5 Resultados e discussão

4.5.1 Atividade de água

Os desvios obtidos nas correlações pelos modelos UNIFAC (com os grupos OH, CH₂, CH), UNIFAC (com os novos grupos CH₂OH, CHOH) e ASOG (com os grupos POH e CH₂) estão apresentados na Tabela 4-4.

Predições com valores de parâmetros já disponíveis na literatura (SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979), para o modelo UNIFAC, mostraram-se deficientes para representar o comportamento de abaixamento da a_w das soluções contendo polióis. Desvios relativos médios de 3,1% foram encontrados para esse caso. Para o modelo ASOG, a predição foi realizada empregando-se valores dos parâmetros (entre POH, H₂O e CH₂) obtidos no trabalho de CORREA et al. (1994) que também utilizaram sistemas contendo polióis nas correlações. Esses resultados também estão apresentados na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 Desvios médios obtidos na correlação dos dados experimentais e calculados

sistema	faixa a_w	desvio (%)				referência
		UNIFAC ¹	UNIFAC ²	ASOG ³	CORREA ⁴	
água+eritritol (25°C)	0,992 - 0,912	0,44	0,34	0,71	0,45	este trabalho
água+eritritol (30°C)	0,993 - 0,926	0,13	0,18	0,30	0,22	este trabalho
água+xilitol (10°C)	0,996 - 0,854	0,43	0,21	1,38	1,66	este trabalho
água+xilitol (25°C)	0,993 - 0,774	0,47	0,26	0,55	2,76	este trabalho
água+xilitol (35°C)	0,994 - 0,818	0,21	0,15	0,23	1,89	este trabalho
água+manitol (25°C)	0,996 - 0,987	0,19	0,36	0,36	0,42	este trabalho
água+manitol (25°C)	0,996 - 0,977	0,02	0,02	0,02	0,17	ROBINSON & STOCKES, 1961
água+manitol (35°C)	0,995 - 0,987	0,03	0,04	0,22	0,22	este trabalho
água+sorbitol (10°C)	0,993 - 0,844	0,12	0,45	0,74	1,51	este trabalho
água+sorbitol (25°C)	0,997 - 0,774	0,25	0,44	0,34	2,99	este trabalho
água+sorbitol (25°C)	0,984 - 0,931	0,05	0,11	0,12	0,35	BOWER & ROBINSON (1963)
água+sorbitol (35°C)	0,996 - 0,755	0,38	0,41	0,95	3,09	este trabalho
desvio médio total		0,23	0,25	0,49	1,31	

¹ UNIFAC (SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979) com parâmetros (OH/H₂O, H₂O/OH, OH/CH₂, CH₂/OH) reajustados neste trabalho.

² UNIFAC (WU & SANDLER, 1991) com parâmetros (CH_nOH/H₂O, H₂O/CH_nOH) ajustados neste trabalho.

³ ASOG (CORREA et al., 1994) com parâmetros (POH/H₂O, H₂O/POH) reajustados neste trabalho.

⁴ ASOG somente com parâmetros de CORREA et al. (1994).

Pode-se notar que os melhores resultados da correlação são obtidos quando o modelo UNIFAC é utilizado. Os novos grupos propostos por WU & SANDLER (1991) foram avaliados também já que não existem parâmetros de interação energética entre os grupos CHOH e CH₂OH no trabalho dos autores. Deve-se observar que neste caso só foram ajustados dois parâmetros obtendo-se um desvio médio de 0,25%.

No caso do modelo UNIFAC com a divisão de grupos proposta por SKJOLD-JORGENSEN et al. (1979), obteve-se um desvio ligeiramente menor (0,23%), mas ajustando-se quatro parâmetros. O resultado nesse caso, mostra que uma boa representação dos dados experimentais é obtida quando um grupo hidroxila é ligado a um grupo alceno. Uma possível explicação para esse fato é que a carga no grupo CH_2 é afetada por sua vizinhança (grupo OH) como um efeito de proximidade intramolecular. Assim, como apresentado por WU & SANDLER (1991), uma maneira de ter essa interferência eliminada foi definir um novo grupo funcional como CH_nOH ($n=1$ ou 2). A teoria usada por esses autores para definir parâmetros é validada nesse caso, entretanto, o seu uso em outras misturas como álcoois e hidrocarbonetos não apresentou distinção nas predições com parâmetros do UNIFAC original e aqueles propostos pelo cálculo da mecânica quântica (WU & SANDLER, 1991).

Os desvios obtidos com o uso do modelo ASOG (através do reajuste dos parâmetros com o grupo POH) são bem menores se comparados com as predições feitas com os valores dos parâmetros de CORREA et al. (1994) cujos desvios foram de 1,31% em média. Esses resultados mostram que o uso de polióis de diversos pesos moleculares e soluções com uma faixa mais ampla de atividade de água para a modelagem, resultam em parâmetros mais significativos para representar essa propriedade.

Uma observação deve ser feita com relação aos resultados encontrados nas correlações deste trabalho em comparação com as predições com parâmetros de CORREA et al. (1994) para os três solutos mais solúveis: sorbitol, xilitol e glicerol. A predição com os parâmetros de Correa mostrou que, para concentrações maiores que 50% desses solutos em solução, um comportamento inverso ao comportamento experimental é observado, isto é, a atividade de água aumenta com o aumento da concentração quando na verdade, experimentalmente, isso não ocorre. Nesse caso, os resultados obtidos neste trabalho mostram que o uso de soluções mais concentradas nas correlações proporcionam uma descrição mais próxima do comportamento real.

As Figuras 4-6 a 4-9 (ANEXO 4-4) ilustram os resultados obtidos na correlação entre os dados experimentais e os calculados para os modelos utilizados. No ANEXO 4-5 estão os parâmetros ajustados para os modelos UNIFAC e ASOG.

Não foram verificadas diferenças significativas nas atividades de água entre os estereo-isômeros D-sorbitol e D-manitol como descreveram BOWER & ROBINSON (1963). Mas também, essa diferença só foi percebida por esses autores quando os polióis estavam em solução com um sal (NaCl). Nesse caso, forças eletrostáticas começam a se tornar importantes na solução e talvez por essa razão, diferenças entre os dois polióis tenham sido verificadas.

Pela Figura 4-3 nota-se que são perceptíveis as diferentes capacidades de depressão da a_w ao longo das concentrações entre os polióis. O abaixamento da a_w é maior quanto menor é o peso molecular do composto.

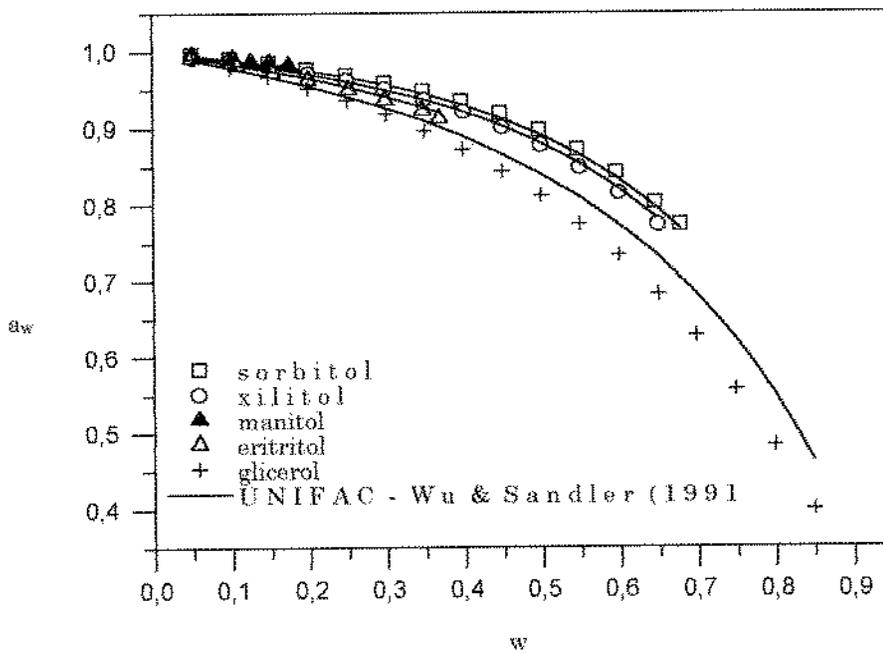


Figura 4-3 Correlação obtida pelo modelo UNIFAC com parâmetros de WU & SANDLER (1991) para os polióis estudados a 25° C

Modelagem e predição da a_w em soluções contendo polióis

A Tabela 4-4 apresenta os resultados referentes às predições em soluções ternárias e binárias. No ANEXO 4.4 encontram-se as figuras (Figuras 4-10 a 4-14) que representam essas predições. As predições para as misturas ternárias mostram que baixos desvios são obtidos para a mistura que não contém o glicerol. Para os sistemas ternários que contém glicerol e os sistemas binários água+glicerol, entretanto, os desvios foram maiores.

Tabela 4-5 Desvios relativos encontrados na predição da a_w

sistema	faixa a_w	desvio (%)				referência
		UNIFAC ¹	UNIFAC ²	ASOG ³	CORREA ⁴	
xilitol+sorbitol (25°C)	0,993 - 0,787	0,20	0,08	0,27	2,16	este trabalho
manitol+glicerol(25°C)	0,991 - 0,970	0,12	0,09	0,19	0,08	este trabalho
sorbitol+glicerol (25°C)	0,993 - 0,684	1,78	1,35	2,63	6,21	este trabalho
xilitol+glicerol (25°C)	0,992 - 0,726	2,76	2,34	2,03	6,33	este trabalho
água+glicerol (25°C)	0,991 - 0,399	6,09	4,71	8,65	23,41	este trabalho
água+glicerol (35°C)	0,990 - 0,632	2,97	2,46	4,12	7,78	este trabalho
água+glicerol (25°C)	0,982 - 0,875	2,90	0,93	1,84	1,55	ROBINSON & STOCKES, 1966
água+glicerol (25°C)	0,998 - 0,600	4,58	1,31	2,53	5,67	SCATCHARD et al., 1938
desvio médio total		2,68	1,53	2,78	6,65	

¹ UNIFAC (SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979) com parâmetros (OH/H₂O, H₂O/OH, OH/CH₂-CH₂/OH) reajustados neste trabalho

² UNIFAC (WU & SANDLER, 1991) com parâmetros (CH₂OH/H₂O, H₂O/CH₂OH) ajustados neste trabalho

³ ASOG (CORREA et al., 1994) com parâmetros (POH/H₂O, H₂O/POH) reajustados neste trabalho

⁴ ASOG somente com parâmetros de CORREA et al. (1994)

Nota-se que as soluções binárias que contém o glicerol apresentam ampla faixa de atividade de água (de 0,990 a 0,399) e, possivelmente por essa razão as predições pelos modelos estudados não foram satisfatórias. Outra hipótese é que o glicerol, apesar de também possuir grupos hidroxilas ligados a grupos alcanos na sua molécula, apresenta características químicas (como solubilidade, temperatura de fusão) muito diferentes dos demais polióis empregados nas correlações da atividade de água. CORREA et al. (1994) também obteve desvios maiores para sistemas que continham o glicerol e sugeriu que, como proposto por TOCHIGI et al.(1990) para etilenoglicol e outros glicóis, o glicerol provavelmente deveria ser considerado como um grupo independente. Apesar de ser possível resolver o problema, a consideração de um grupo glicerol único sairia do conceito de divisão de grupos funcionais do modelo.

4.5.2 Solubilidade do sorbitol

Equilíbrio Sólido-Líquido

Os fatores para a determinação da solubilidade de compostos sólidos em líquidos não são apenas função do coeficiente de atividade do soluto (o qual é função das forças intermoleculares entre soluto e solvente) mas também depende da fugacidade do estado de referência no qual o coeficiente de atividade se refere e da fugacidade do sólido puro (PRAUSNITZ et al., 1986). A equação de equilíbrio é mostrada abaixo:

$$f_{j(\text{sólido puro})} = f_{j(\text{sólido na solução})} \quad (4.5.2-1)$$

onde o subíndice j refere-se ao componente sólido e f à fugacidade.

ou,

$$f_{j(\text{sólido puro})} = \gamma_j x_j f_j^o \quad (4.5.2-2)$$

onde x_j é a solubilidade do soluto (em fração molar) no solvente, γ_j é o coeficiente de atividade da fase líquida e f_j^o a fugacidade no estado de referência.

Assumindo que a solubilidade do solvente na fase sólida é desprezível, a solubilidade do sólido no líquido pode ser descrita como:

$$x_j = \frac{f_{j(\text{sólido puro})}}{\gamma_j f_j^o} \quad (4.5.2-3)$$

A fugacidade no estado de referência (f_j^o) na equação acima é arbitrária; o requerimento termodinâmico é que ela deve estar na mesma temperatura da solução estudada. É conveniente então, adotar o estado referência de fugacidade como sendo o líquido puro subresfriado à mesma temperatura da solução. A razão das entre as duas fugacidades ($f_{j(\text{sólido puro})} / f_j^o$) pode ser calculada como função de propriedades termodinâmicas mensuráveis apenas do soluto. Para simplificar a notação:

$$f_{j(\text{sólido puro})} = f_j^s$$

e,

$$f_j^o = f_j^l$$

$$\ln \frac{f_j^l}{f_j^s} = \ln \gamma_j x_j = \frac{\Delta H_f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (4.5.2-4)$$

onde, em unidades do sistema internacional, Δc_p é a variação da capacidade calorífica do líquido para o sólido, ΔH_f é a entalpia de fusão do soluto na temperatura do ponto triplo; T_t é a temperatura do ponto triplo que pode ser aproximada pela temperatura normal de fusão; e T é a temperatura do sistema.

Na equação 4.5.2-4 o primeiro termo do lado direito é mais importante do que os restantes, e por isso uma forma simplificada da equação é

$$\ln \frac{f_j^l}{f_j^s} = \ln \gamma_j x_j = \frac{\Delta H_f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) \quad (4.5.2-5)$$

Dessa forma, a razão entre as fugacidades na equação 4.5.2-3 pode ser calculada sabendo-se propriedades termodinâmicas mensuráveis na temperatura do ponto de fusão do sólido.

Usando o modelo UNIFAC para calcular os coeficientes de atividade dos solutos como função da composição, a solubilidade pode ser determinada à temperatura desejada por método numérico já que a atividade do soluto é conhecida na temperatura T do sistema segundo a equação 4.5.2-5.

Como os melhores resultados (correlação e predição) foram obtidos com o UNIFAC e os grupos propostos por WU & SANDLER (1991), decidiu-se testar a capacidade preditiva do modelo para calcular o coeficiente de atividade do sorbitol e, posteriormente sua solubilidade. Esse composto foi escolhido devido à sua maior solubilidade e também porque dados experimentais de entalpia de fusão, usados para o cálculo de solubilidade, foram encontrados na literatura (DAUBERT & DANNER, 1985).

A equação de Gibbs-Duhem (equação 4.5.2-6) foi usada para calcular os coeficientes de atividade do sorbitol. A equação citada é geralmente usada nesses casos nos quais não há dados experimentais de uma determinada propriedade disponíveis, mas é possível relacioná-la com dados experimentais de um dos componentes do sistema.

$$x_w \frac{d \ln a_w}{d x_w} = x_s \frac{d \ln a_s}{d x_s} \Leftrightarrow - \int_1^2 \frac{x_w}{x_s} \frac{d \ln a_w}{d x_w} (-d x_w) = \int_1^2 d \ln a_s \quad (4.5.2-6)$$

onde os subíndices w e s referem-se ao solvente (água) e soluto (sorbitol), respectivamente.

O limite inferior da integral acima foi usado como sendo a atividade do sólido (a_s) no ponto de saturação e, portanto, numa solução saturada, a fugacidade do soluto é igual à fugacidade dele puro. Neste caso, a atividade do soluto pode ser obtida pela equação 4.5.2-5. A solução tendendo à diluição é adotada para o limite superior. Dessa forma,

limite superior: $x_w \rightarrow 1$ ou $x_s \rightarrow 0$

limite inferior: $x_w = 1 - x_s$, onde x_s é a solubilidade em termos de fração molar

Já que há dados de atividade de água disponíveis, a atividade do sorbitol pode ser calculada pela equação 4.5.2-1. Um procedimento simples, o qual é menos exato em princípio mas de mais fácil uso, é ajustar uma curva para os dados de atividade de água versus a fração molar da água (PRAUSNITZ et al., 1986).

Nessa expressão, a fração molar da água é a variável independente e $-\ln a_w$ a variável dependente. O resultado desse ajuste é mostrado na Figura 4-6.

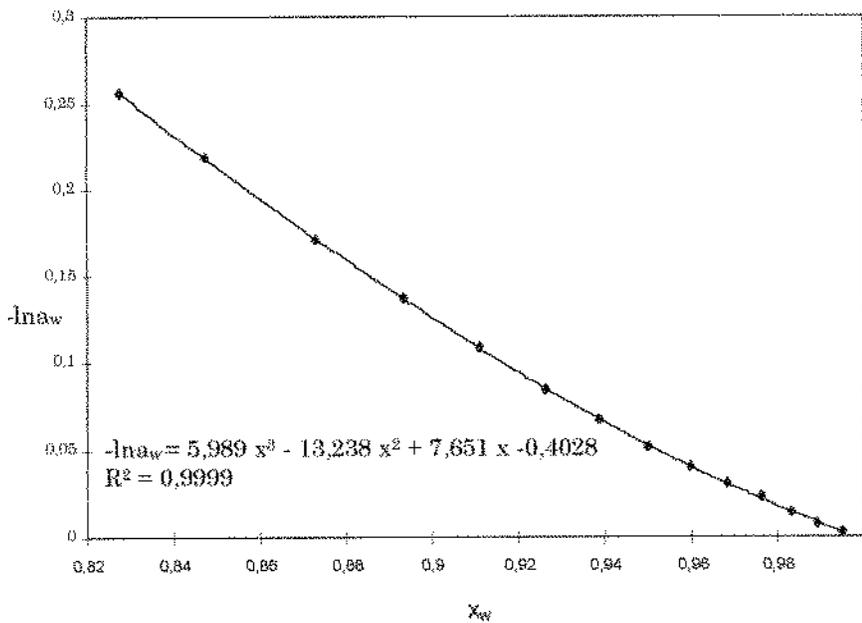


Figura 4-4 Resultado da regressão entre a a_w e sua fração molar

Resolvendo a integral da equação 4.5.2-6, é possível o cálculo das atividades do sorbitol. O modelo UNIFAC com parâmetros propostos por WU & SANDLER (1991) foi usado para prever a atividade do sólido a 25°C. Um desvio de 5,97% foi encontrado. A Figura 4.7 ilustra a predição.

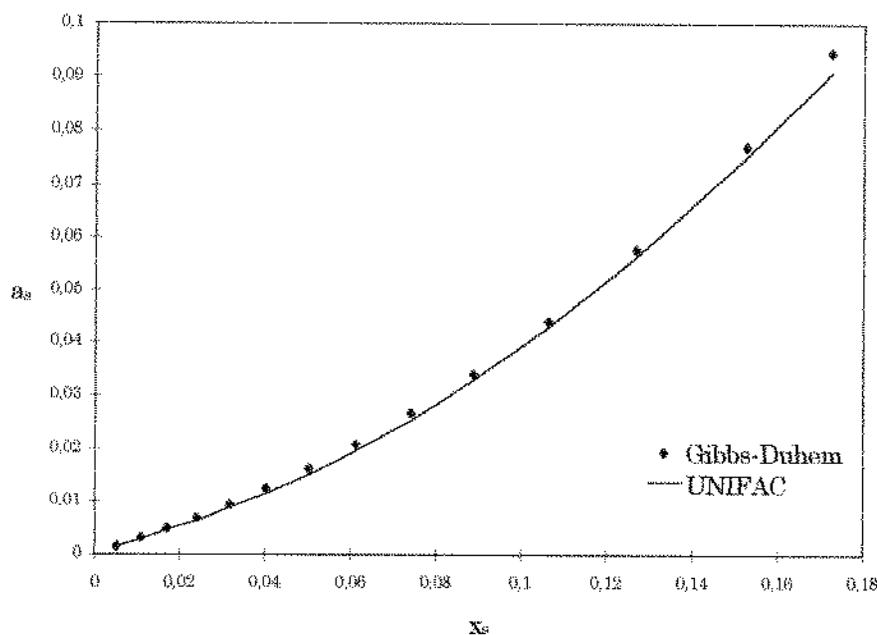


Figura 4-5 Predição da atividade do sorbitol a 25°C pelo modelo UNIFAC

Após a verificação da capacidade do modelo em prever a atividade do soluto a uma determinada temperatura, o método de contribuição de grupos UNIFAC juntamente com a equação 4.5.2-5 foram empregados como um sistema de duas equações e duas incógnitas (x_s e γ_s) para a predição da solubilidade do sorbitol pelo modelo. Os resultados encontrados nesse processo e os dados de solubilidade experimentais são apresentados na Tabela 4.6. Nota-se que menores desvios foram observados à medida que a temperatura aumentava.

Tabela 4-6 Solubilidades calculadas e experimentais para o sorbitol

T (°C)	solubilidade *		
	experimental	calculada	desvio **
0	59,51	47,87	19,56
10	64,29	56,62	11,93
20	68,75	64,78	5,77
25	70,15	68,48	2,38
30	72,97	71,97	1,37
40	78,26	78,31	0,06
50	83,33	83,85	0,62
desvio médio total			5,96

* em % (p/p)

** em % [(solub.exp.-solub calc.)/solub exp.]*100

Apesar dos valores de a_w a 10°C terem sido usados na correlação e ajuste dos parâmetros, observa-se que o desvio na solubilidade calculada nessa temperatura é muito alto. Nesse caso, talvez seja necessária a utilização de dados experimentais de um número maior de propriedades físico-químicas (como solubilidade, atividade do soluto) simultaneamente na modelagem. Com esse procedimento pode-se conseguir um conjunto de parâmetros gerais capazes de descrever com maior precisão o comportamento dos compostos estudados em solução aquosa.

4.6 Conclusões

Como visto, o modelo UNIFAC com novos grupos propostos por WU & SANDLER (1991) mostrou-se mais eficiente para o cálculo da atividade de água em soluções de polióis. Também pode-se notar que as soluções contendo glicerol apresentaram, no geral, desvios mais altos na predição, talvez por apresentar características físicas e físico-químicas bem diferentes das dos demais polióis.

De uma forma geral, neste trabalho fez-se uma extensão da aplicação de um conjunto de parâmetros característicos dos polióis para o cálculo da a_w em faixas de valores mais amplas assim como para poliálcoois com cadeia carbônica variando de 3 a 6 carbonos.

Notação

γ	=	coeficiente de atividade
Δc_p	=	variação da capacidade calorífica ($c_{p\text{ líquido}} - c_{p\text{ sólido}}$) (J/mol K)
ΔG	=	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	=	variação de entalpia (J/mol)
a	=	atividade
f	=	fugacidade
P	=	pressão
R	=	constante universal dos gases (J/mol K)
T	=	temperatura (K)
w	=	fração mássica
x	=	fração molar fase líquida

Subscritos

calc	=	calculado
exp.	=	experimental
j, i	=	componentes
k	=	grupo
s	=	sólido
t	=	ponto triplo
w	=	água

Sobrescritos

L	=	líquido
o	=	substância pura
S	=	sólido

Referências

- BILLAUX, M.S.; FLOURIE, B.; JACQUEMIN C.; MESSING, B. Sugar alcohols. Em *Handbook of sweeteners*. Edit. MARIE, S.; PIGGOTT, J.R., Glasgow:Blackie, N.Y. USA, 1991.
- BONDI, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*. Wiley, New York, 1968.
- BOWER, V.E.; ROBINSON, R.A. Isopiestic vapor pressure measurements of the ternary system: sorbitol-sodium chloride-water at 25°C. *J. Phys. Chem.* v.67, p.1540-1541, 1963.
- CORREA, A.; COMESANÃ, J.F.; SERENO, A.M. Measurement of water activity in water-urea-sugar and water-urea-polyol systems, and its prediction by the ASOG group contribution method. *Fluid Phase Equilibria* v.98, p.189-199, 1994.
- DAUBERT, T.E.; DANNER, R.P. AIChES Desing Institute for physical property data. 3. Interactive computer for DIPPR data. *Chem. Eng. Progress* v. 80, p.55-57, 1984.
- EYAL, A.M.; BRESSLER, E. Mini review industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes: applicability, process considerations and potential advantages. *Biotech. Bioeng.* v.41, p.287-291, 1993.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures. *AIChE J.* v.21, p.1086-1099, 1975.
- KOGIMA, K.; TOCHIGI, K. *Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method*. Elsevier, Tokyo, 1979.
- LE BOT, Y. Lycasin for confections. *Manuf. Confect.* v.63, p.69-74, 1983.

- MARQUARDT, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* v.11, p.431-441, 1963.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. Prentice Hall Inc., New Jersey, 1986.
- ROBINSON, R.A.; STOCKES, R.H. Activity coefficients in aqueous solutions of sucrose, mannitol and their mixtures at 25°C. *J. of Physical Chemistry* v.65, p.1954-1958, 1961.
- SCATCHARD, G.; HAMER, W.J.; WOOD, S.E. Isotonic solutions. 1. The chemical potencial of water in aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sulphuric acid, sucrose, urea and glycerol at 25°C. *J. Am. Chem. Soc.* v.60, p.3061-3070, 1938.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v.18, p.714-722, 1979.
- STOCKES, R.H.; ROBINSON, R.A. Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria. *J. Phys. Chem.* v.70, p.2126-2130, 1966.
- TOCHIGI, K.; TIEGS, D.; GMEHLING, J; KOJIMA, K. Determination of new ASOG parameters. *J. Chem. Eng. Japan* v.23, 453-463, 1990.
- WU, H.S.; SANDLER, S.I. Use of ab initio quantum mechanics calculations in group contribution methods. 1. Theory and basis for group identifications. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.30, p.881-889, 1991.

ANEXO 4-1

Tabela 4-7 Dados experimentais de a_w a 10, 25 e 35°C para o sistema sorbitol/água

10°C		25°C		35°C	
w	a_w	w	a_w	w	a_w
Sorbitol					
0,0519	0,996	0,0497	0,997	0,0495	0,996
0,0992	0,992	0,0993	0,992	0,0995	0,991
0,1986	0,979	0,1491	0,986	0,1985	0,978
0,2965	0,960	0,1978	0,977	0,2982	0,961
0,3966	0,934	0,2485	0,970	0,3953	0,937
0,4918	0,899	0,2980	0,960	0,4944	0,901
0,5952	0,844	0,3478	0,949	0,5706	0,862
		0,3974	0,935	0,6946	0,755
		0,4468	0,919		
		0,4966	0,897		
		0,5466	0,872		
		0,5955	0,843		
		0,6457	0,803		
		0,6783	0,774		

Tabela 4-8 Dados experimentais de a_w a 25 e 35°C para o sistema manitol/água

25°C		35°C	
w	a_w	w	a_w
Manitol			
0,0510	0,996	0,0501	0,995
0,1036	0,991	0,0751	0,992
0,1263	0,987	0,1035	0,989
0,1501	0,985	0,1246	0,987
0,1750	0,982	0,1467	0,983
		0,1745	0,980

Tabela 4-9 Dados experimentais de a_w a 10, 25 e 35 °C para o sistema xilitol/água

10°C		25°C		35°C	
w	a_w	w	a_w	w	a_w
Xilitol					
0,0502	0,996	0,0501	0,993	0,0502	0,994
0,1020	0,989	0,0997	0,988	0,1011	0,987
0,2005	0,974	0,1499	0,981	0,1510	0,980
0,3009	0,951	0,1997	0,972	0,2033	0,971
0,3906	0,925	0,2496	0,963	0,2504	0,962
0,5021	0,876	0,2983	0,951	0,2996	0,951
0,5423	0,854	0,3496	0,937	0,3479	0,938
		0,3995	0,921	0,3990	0,922
		0,4492	0,901	0,4489	0,903
		0,4995	0,878	0,4969	0,880
		0,5489	0,849	0,5533	0,850
		0,5991	0,816	0,5670	0,840
		0,6490	0,774	0,5993	0,818

Tabela 4-10 Dados experimentais de a_w a 25 e 30 °C para o sistema eritritol/água

25°C		30°C	
w	a_w	w	a_w
Eritritol			
0,0500	0,992	0,0486	0,993
0,1095	0,982	0,0966	0,985
0,1547	0,973	0,1501	0,975
0,2002	0,963	0,2022	0,964
0,2524	0,950	0,2334	0,956
0,2996	0,936	0,2914	0,940
0,3470	0,922	0,3345	0,926
0,3690	0,912		

ANEXO 4-2

Tabela 4-11 Dados experimentais de misturas ternárias (poliol-poliol-água) a 25°C

Xilitol(1) + Sorbitol(2) + Água			Glicerol(1) + Manitol(2) + Água		
W ₁	W ₂	a_w	W ₁	W ₂	a_w
0,0264	0,0249	0,993	0,0254	0,0250	0,991
0,0494	0,0491	0,988	0,0376	0,0383	0,988
0,0765	0,0756	0,981	0,0509	0,0511	0,982
0,1005	0,0994	0,973	0,0610	0,0605	0,979
0,1259	0,1245	0,965	0,0770	0,0761	0,974
0,1493	0,1485	0,954	0,0872	0,0866	0,970
0,1764	0,1779	0,940			
0,1911	0,1904	0,932			
0,2266	0,2229	0,908			
0,2494	0,2482	0,887			
0,3013	0,2974	0,827			
0,3262	0,3226	0,787			
Glicerol(1) + Sorbitol(2) + Água			Glicerol(1) + Xilitol(2) + Água		
W ₁	W ₂	a_w	W ₁	W ₂	a_w
0,0254	0,0254	0,993	0,0255	0,0251	0,992
0,0511	0,0501	0,984	0,0525	0,0505	0,982
0,1002	0,1152	0,961	0,1029	0,1023	0,960
0,1491	0,1490	0,938	0,1498	0,1503	0,895
0,2105	0,1958	0,897	0,2040	0,1977	0,871
0,2626	0,2389	0,848	0,2988	0,2998	0,772
0,3039	0,2960	0,780	0,3246	0,3249	0,726
0,3501	0,3480	0,684			

ANEXO 4-3

Tabela 4-12 Dados experimentais das misturas binárias contendo glicerol/água

25°C		35°C	
w	a_w	w	a_w
Glicerol			
0,0506	0,991	0,0498	0,990
0,0999	0,980	0,1001	0,979
0,1498	0,967	0,1499	0,967
0,1999	0,952	0,1996	0,953
0,2502	0,936	0,2496	0,937
0,3002	0,918	0,2995	0,919
0,3495	0,896	0,3494	0,897
0,3994	0,872	0,3995	0,874
0,4497	0,844	0,4491	0,847
0,4992	0,812	0,4986	0,816
0,5491	0,775	0,5489	0,780
0,5993	0,733	0,5970	0,740
0,6495	0,683	0,6487	0,689
0,6989	0,628	0,6987	0,632

ANEXO 4-4

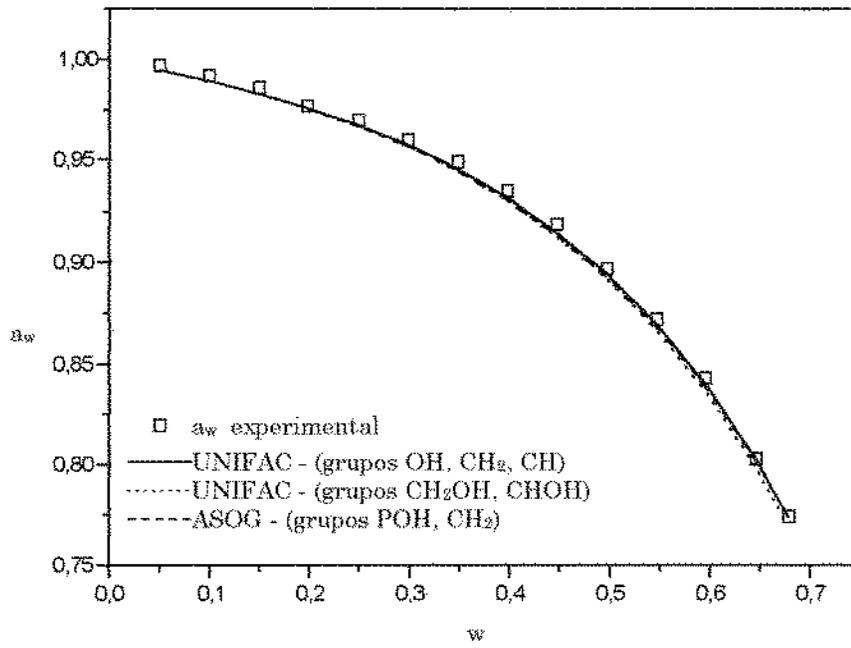


Figura 4-6 Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o sorbitol a 25°C

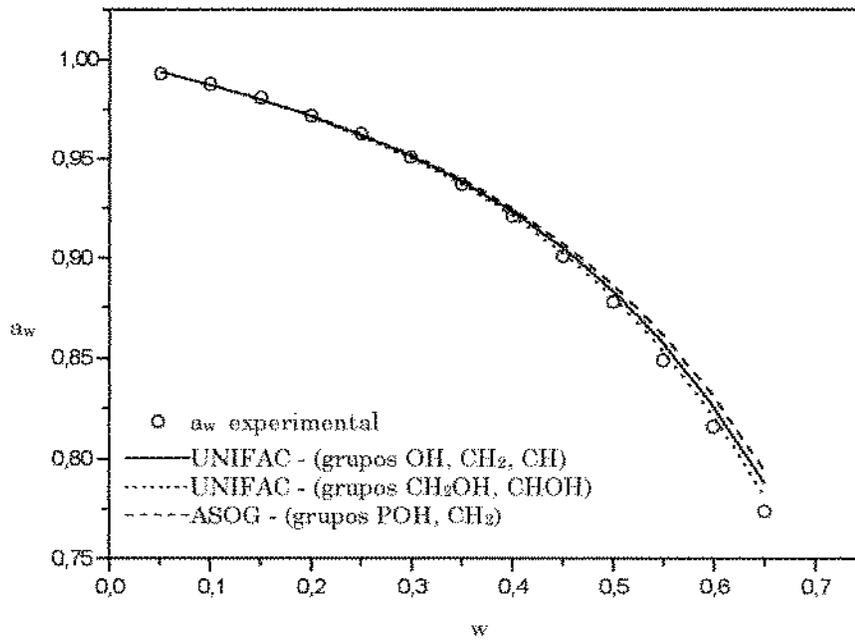


Figura 4-7 Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o xilitol a 25°C

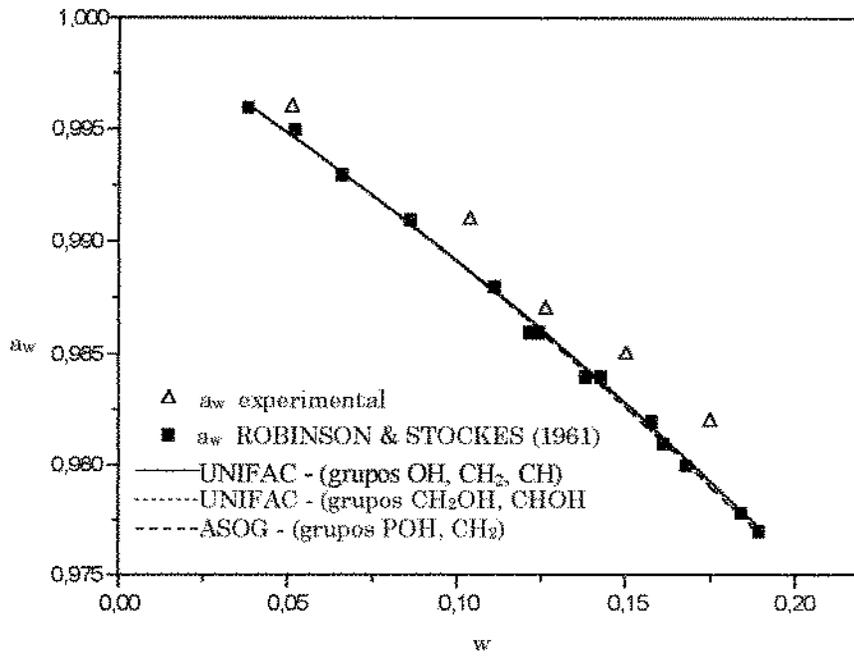


Figura 4-8 Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o manitol a 25°C

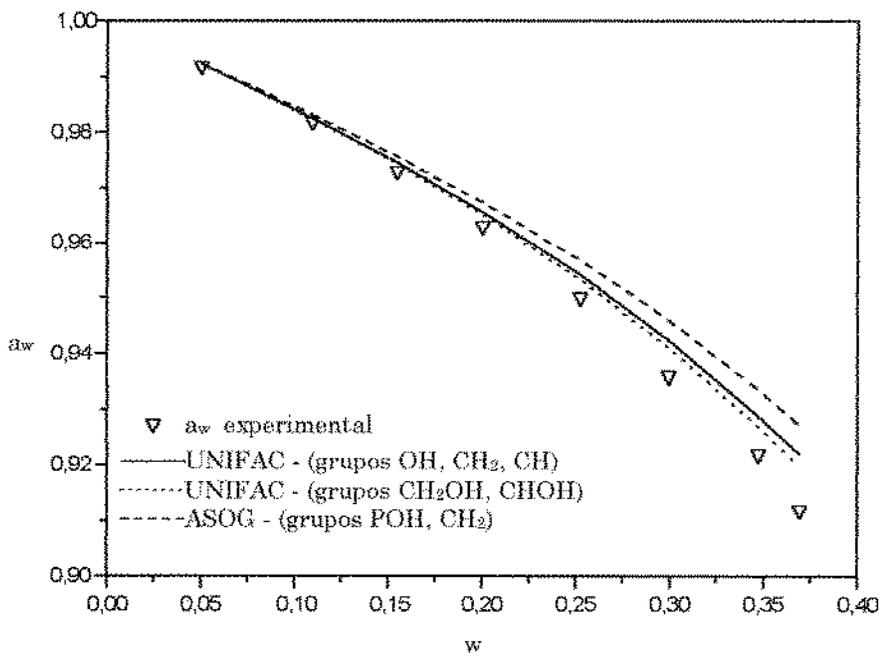


Figura 4-9 Correlação obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o eritritol a 25°C

Modelagem e predição da a_w em soluções contendo polióis

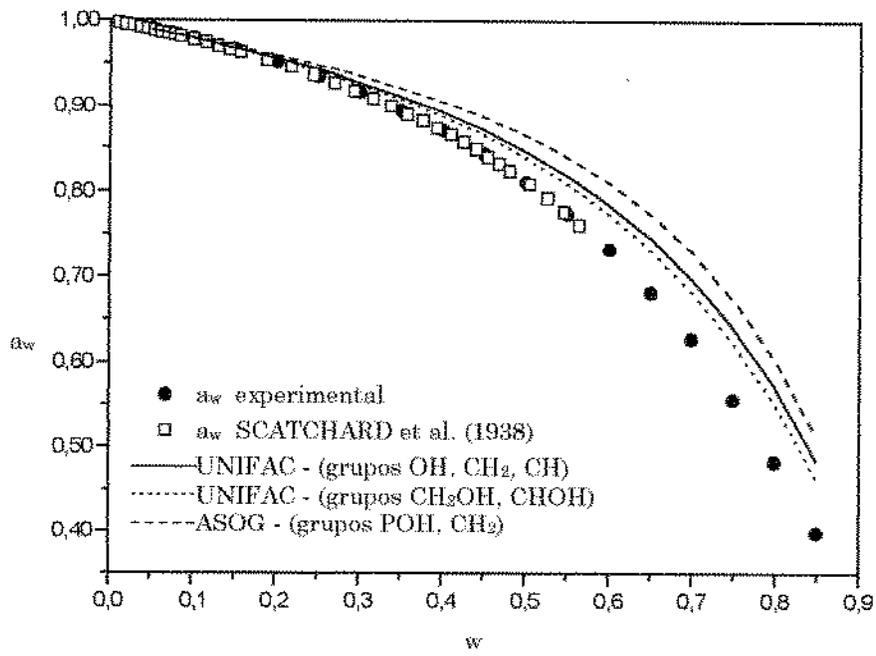


Figura 4-10 Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para o glicerol a 25°C

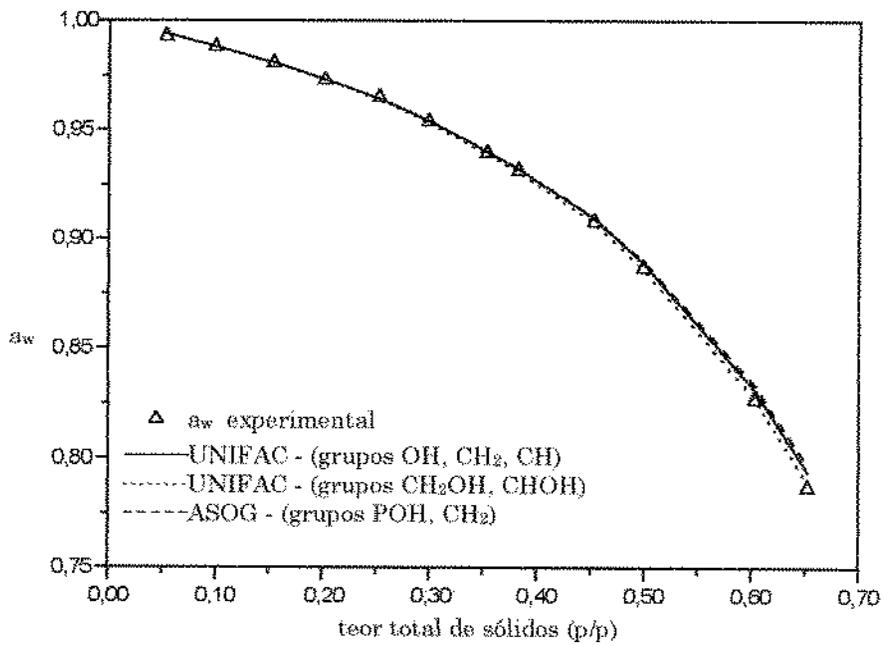


Figura 4-11 Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura xilitol+sorbitol a 25°C

Modelagem e predição da a_w em soluções contendo polióis

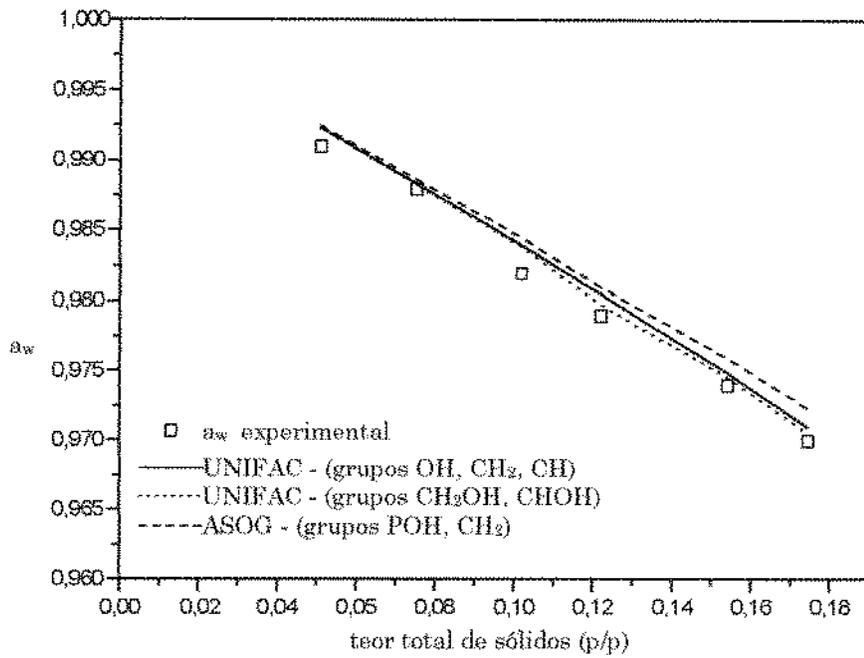


Figura 4-12 Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura manitol+glicerol a 25°C

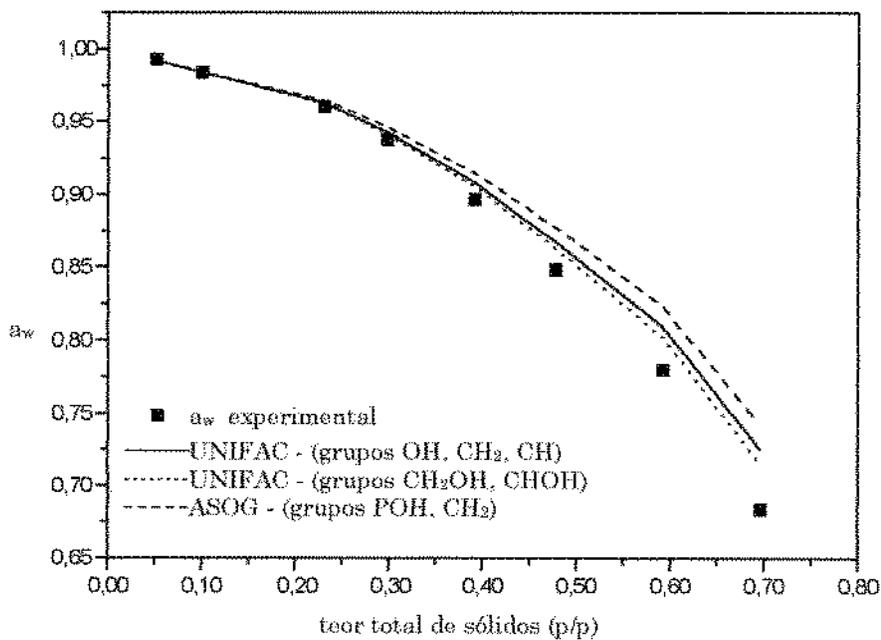


Figura 4-13 Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura sorbitol+glicerol a 25°C

Modelagem e predição da a_w em soluções contendo polióis

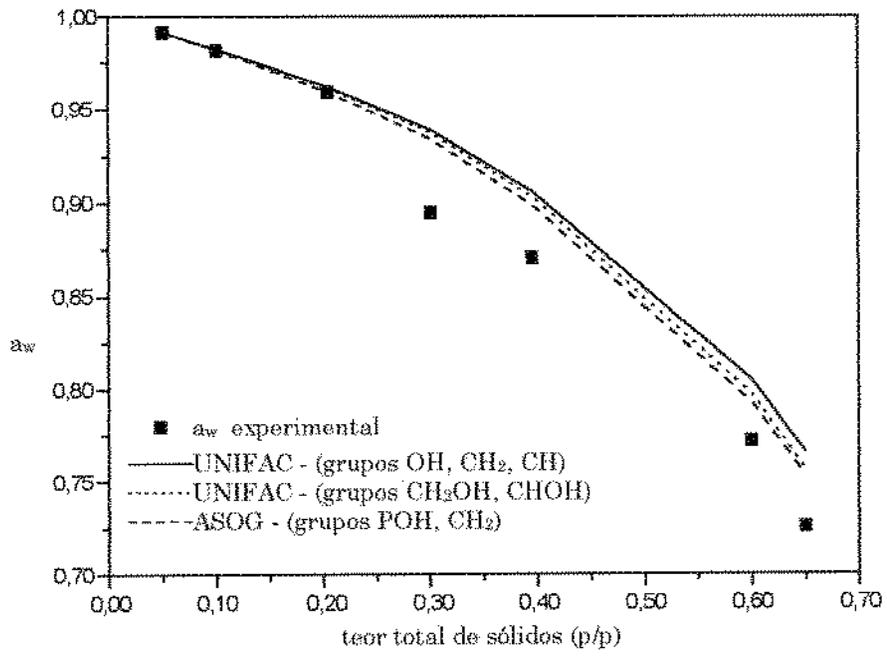


Figura 4-14 Predição obtida pelos modelos de contribuição de grupos para a mistura xilitol+glicerol a 25°C

ANEXO 4.5

Tabela 4-13 Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC com grupos OH, CH₂, CH e H₂O

	OH	CH ₂	CH	H ₂ O
OH	-	1085,5356 ^b	1085,5356 ^b	162,49 ^b
CH ₂	1573,806 ^b	-	-	1318 ^a
CH	1573,806 ^b	-	-	1318 ^a
H ₂ O	-63,497 ^b	300 ^a	300 ^a	-

^a Parâmetros de SKJOLD-JORGENSEN et al. (1979)

^b Parâmetros ajustados neste trabalho

Tabela 4-14 Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC com grupos CH₂OH, CHOH (WU & SANDLER, 1991) e H₂O

	CH ₂ OH	CHOH	H ₂ O
CH ₂ OH	-	-	243,7445 ^b
CHOH	-	-	243,7445 ^b
H ₂ O	-142,432 ^b	-142,432 ^b	-

^b Parâmetros ajustados neste trabalho

Tabela 4-15 Parâmetros de interação de grupos do modelo ASOG com grupos POH, CH₂ e H₂O

	POH	CH ₂	H ₂ O
POH n	-	-2,31835 ^b	-42,7587 ^b
m	-	-3,21347 ^b	-0,2868 ^b
CH ₂ n	2434,7102 ^b	-	-277,3 ^a
m	-9,0831 ^b	-	-0,2727 ^a
H ₂ O n	257,4877 ^b	-2382 ^a	-
m	-0,6705 ^b	0,5045 ^a	-

^a Parâmetros de KOGIMA & TOCHIGI (1979)

^b Parâmetros ajustados neste trabalho

onde, $a_{mn} = \exp(n_{kn}/T + m_{kn})$

Capítulo 5 - Predição da atividade de Água e pH em Misturas Contendo Aminoácidos

Introdução

Os aminoácidos são compostos bioquímicos que possuem importância em muitas aplicações industriais. Para a indústria de alimentos, por exemplo, o sal monossódico do ácido glutâmico é um importante flavorizante artificial adicionado à carne. Em processos bioquímicos, na produção de aminoácidos, o controle dos níveis de atividade de água bem como do pH é um procedimento essencial já que a otimização do processo de produção depende dessas variáveis.

Neste trabalho procurou-se estudar o comportamento de soluções aquosas contendo aminoácidos em três diferentes pHs e em diversas concentrações. Para isso, o método de contribuição de grupos UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975), associado a equações de solvatação e ao termo de Debye-Hückel (PITZER, 1980), foi empregado nas predições da atividade de água e pH nos diferentes sistemas. A dissociação parcial dos aminoácidos foi considerada nas três condições de pH e os coeficientes de atividade das espécies estimados através de método iterativo como proposto por ACHARD et al. (1994).

5.1 Modelagem de soluções contendo aminoácidos

Em sistemas contendo compostos biológicos, o estudo de propriedades físico-químicas tais como coeficientes de atividade torna-se importante para modelagem e ampliação de escala em processos de separação, concentração e purificação. KURAMOCHI et al. (1997a) introduziram novos grupos do modelo UNIFAC-Larsen para representar coeficientes de atividade de componentes de misturas contendo açúcares, aminoácidos, uréia e sais inorgânicos. A equação de Pitzer-Debye-Hückel foi adicionada ao método de contribuição de grupos para que as forças eletrostáticas entre íons fossem consideradas. Com esse modelo os autores conseguiram descrever coeficientes de atividade de isômeros espaciais e também estruturais como glicose/galactose e alanina/sarcosina, respectivamente.

Estendendo o trabalho com os aminoácidos, pressões de vapor de soluções aquosas contendo esses compostos foram determinadas por KURAMOCHI et al. (1997b) para a obtenção do coeficiente de atividade da água. Para isso, o método de pressão diferencial foi utilizado. Esse método baseia-se na medida da diferença de pressões de vapor (ΔP) entre uma referência (no caso, água pura) e uma solução aquosa contendo concentração conhecida de soluto. Segundo os autores, valores precisos de pressão diferencial (ΔP) puderam ser obtidos. O cálculo do coeficiente de atividade dos aminoácidos foi realizado via equação UNIQUAC, a qual foi previamente ajustada a dados experimentais de coeficientes de atividade da água. Os resultados obtidos apresentaram-se satisfatórios quando comparados com dados da literatura.

O modelo UNIFAC combinado com a equação de Debye-Hückel foi também utilizado por PINHO et al. (1994) para a estimativa da solubilidade de aminoácidos em água a 25°C. Equilíbrios químico e de fases foram considerados simultaneamente para o cálculo dos coeficientes de atividade dos aminoácidos. Novos grupos foram definidos considerando as cargas nas espécies neutra (*zwitterion*), catiônica e aniônica dos aminoácidos. Os resultados da correlação, realizada com o ajuste de parâmetros de interação do modelo, apresentaram concordância com os dados experimentais da literatura. Por outro lado, o modelo deve ser empregado com cautela para os aminoácidos utilizados nas predições (valina, treonina, alanilglicina, triglicina, glicilglicina, ácido α -amino valérico e ácido α -amino butírico) pois os desvios encontrados foram em média iguais a 18%.

Considerando a não idealidade de soluções aquosas contendo componentes biológicos, ACHARD et al. (1994) desenvolveram um procedimento iterativo para o cálculo das concentrações de espécies dissociadas em solução associado ao modelo termodinâmico UNIFAC. Os autores usaram a versão proposta por Larsen (LARSEN et al., 1987) juntamente com o termo de Debye-Hückel.

5.2 Química dos aminoácidos

Aminoácidos são as unidades constituintes das proteínas. São compostos químicos que contêm grupos amínicos (básicos) e carboxílicos (ácidos) ligados ao carbono α da molécula (Figura 5-1), (FENNEMA, 1976):

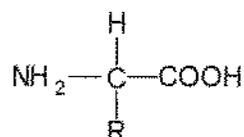


Figura 5-1 Estrutura geral dos α -aminoácidos

onde R representa um grupo característico de cada aminoácido

Em soluções aquosas, e portanto em valores neutros de pH, os aminoácidos estão na forma chamada *zwitterion*, ou seja, ambos os grupos amínico e carboxílico estão ionizados. O grupo carboxílico perde um próton e obtém uma carga negativa enquanto que o grupo amínico ganha um próton e adquire carga positiva. Como consequência dessa ionização, o aminoácido passa a possuir características dipolares e sua a estrutura geral é:

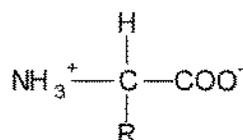


Figura 5-2 Forma eletricamente neutra de um α -aminoácido

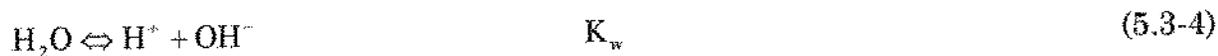
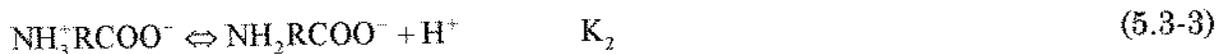
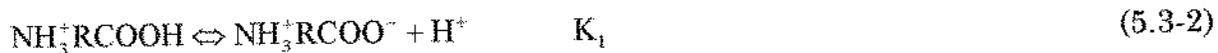
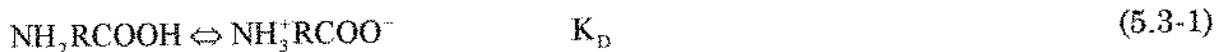
A determinação experimental desse ponto pode ser verificada através de eletroforese em papel pois não se observa migração do aminoácido sob a ação do campo elétrico devido à carga líquida ser zero (GREENSTEIN & WINITZ, 1961).

Algumas propriedades dos aminoácidos fornecem evidências da sua estrutura: eles são mais solúveis em água do que em solventes menos polares; quando presentes na forma cristalina, se fundem a temperaturas relativamente altas (geralmente acima de 200°C); e possuem altos momentos dipolares (FENNEMA, 1976).

Os grupos R, ou da cadeia lateral, exercem importante influência nas propriedades químicas dos aminoácidos e proteínas. Esses grupos são classificados em: polares hidrofílicos, apolares hidrofóbicos, carregados negativamente e carregados positivamente.

5.3 Dissociação dos aminoácidos

Quando aminoácidos estão presentes em fase aquosa, as seguintes reações ocorrem:



A reação 5.3-1 mostra a formação da espécie neutra ou *zwitterion* com sua distribuição de cargas. GEENSTEIN & WINITZ (1961) relataram alguns valores para a constante de equilíbrio K_D de alguns aminoácidos. Os valores são da ordem de 10^5 a 10^6 significando, portanto, que a forma não carregada do aminoácido é quase que completamente convertida para a forma *zwitterion*. Assim, quando dissolvidos em água os aminoácidos existem sob as formas *zwitterion* e as carregadas positiva e negativamente.

As constantes de equilíbrio K_D , K_1 , K_2 e K_w em soluções aquosas diluídas de aminoácidos são definidas como:

$$K_D = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]}{[\text{NH}_2\text{RCOOH}]} \quad (5.3-5)$$

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]} \quad (5.3-6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_2\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]} \quad (5.3-7)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (5.3-8)$$

A curva de titulação abaixo (Figura 5-3) mostra os valores de pH nos quais as diferentes formas do aminoácido glicina são encontradas quando titulado com NaOH.

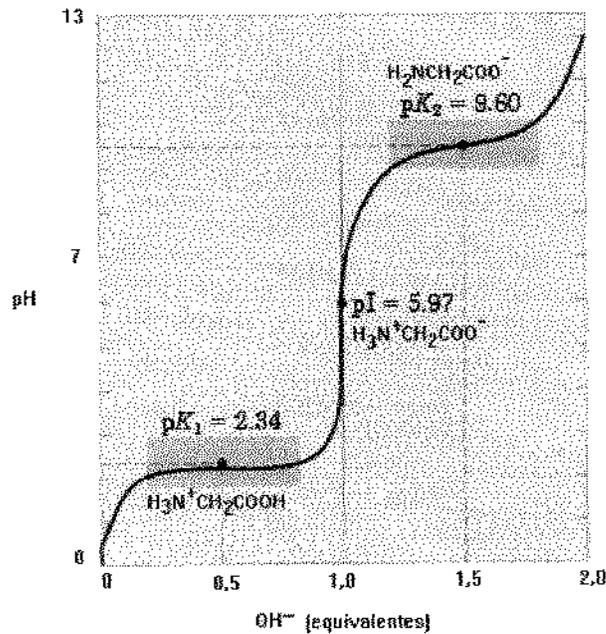


Figura 5-3 Titulação com NaOH do aminoácido glicina

Existem aminoácidos que possuem mais que os dois grupos (-COOH e -NH₂) ionizáveis. No caso da arginina por exemplo, o grupamento R da sua molécula também se ioniza em valor de pH alto, por possuir a função amina.

Como se pode ver na Figura 5-3, em soluções isoelétricas nas quais o ponto isoelétrico é definido como $pI = pH = (pK_1 + pK_2)/2$, espécies neutras são predominantes, mas para pH maiores que pI, a concentração do aminoácido carregado negativamente torna-se maior. Em valores menores que pI espécies catiônicas são as que predominam em solução.

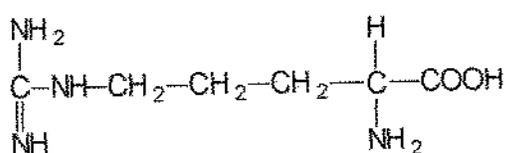
5.4 Parte Experimental

Para a validação do modelo UNIFAC-Debye-Hückel proposto por ACHARD et al. (1994) na predição de propriedades físico-químicas, a atividade de água e o pH de soluções contendo aminoácidos foram medidos. A influência do pH na atividade de água (a_w) foi considerada. Para isso, as soluções contendo os aminoácidos foram preparadas tendo como solventes a água pura e soluções

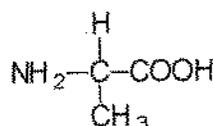
Predição da a_w e pH em misturas contendo aminoácidos

tampão diluídas de ácido cítrico/citrato de sódio e glicina/NaOH. Usando diferentes condições de pH é possível o estudo do comportamento dos aminoácidos nas várias concentrações das espécies iônicas, ou seja, nas formas *zwitterion*, catiônica e aniônica.

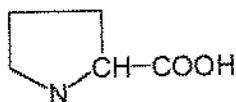
Os aminoácidos usados para as medidas experimentais foram glicina, DL-alanina, L-prolina e L-arginina em concentrações nas soluções até o limite de solubilidade de cada um. As estruturas químicas dos aminoácidos usados são apresentadas na Figura 5-4.



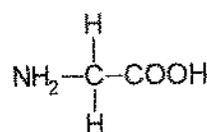
arginina



alanina



prolina



glicina

Figura 5-4 Estruturas químicas dos aminoácidos utilizados neste trabalho

Os tampões foram preparados com reagentes de grau analítico da MERCK (ácido cítrico mono hidratado, citrato de sódio di hidratado e NaOH) e SIGMA (glicina) com purezas maiores que 99%. Foram usados em concentrações muito diluídas para o preparo das misturas com os aminoácidos, segundo GOMORI (1955) citado por PERRIN & DEMPSEY (1979). O pH fornecido pelo tampão ácido cítrico/citrato de sódio foi de 3,4 e para o tampão glicina/NaOH, 9,2. Portanto, tem-se três condições de pH distintas: neutro (solução com água), ácido (tampão ácido), básico (tampão básico).

As medidas de atividade de água foram feitas no aparelho DECAGON (EUA) e as medidas do pH no pHmetro da Cole Parmer (EUA), conforme descrito no Capítulo 3. Foram necessárias determinações das densidades das soluções para a conversão de escala de concentração em fração mássica para concentração molar (mol/l) e posterior cálculo do pH no programa para a predição dessa propriedade. Para essas medidas, um densímetro da Anton Paar DM-58 (Áustria) foi utilizado.

Os dados experimentais de a_w , pH e densidade para os quatro aminoácidos em solução aquosa e nos tampões ácido e básico são apresentados no ANEXO 5-1.

5.5 Análise termodinâmica

A descrição do comportamento de eletrólitos fracos por modelos termodinâmicos, como o método de contribuição de grupos UNIFAC, pode ser usada para a predição de algumas propriedades físico-químicas úteis em meios contendo compostos biológicos. Em misturas aquosas complexas, incluindo dissociação parcial e várias formas iônicas, um procedimento iterativo é necessário para o cálculo simultâneo das verdadeiras concentrações das espécies dissociadas e de seus coeficientes de atividade.

O modelo usado nesse trabalho usa o procedimento sugerido por ACHARD et al. (1994) que considera todas as formas iônicas resultantes do fenômeno de dissociação dos aminoácidos para o cálculo dos coeficientes de atividade. O método de contribuição de grupos UNIFAC é usado na versão sugerida por FREDENSLUND et al. (1975), mas combinado com equações de solvatação para as espécies contendo grupos iônicos. Parâmetros estruturais e frações molares dos componentes hidratados são calculados considerando o número de moléculas de água que estão quimicamente ligadas às espécies iônicas, conforme é mostrado abaixo:

$$R_k^H = R_k + N h_k R_i \quad (5.5-1)$$

$$Q_k^H = Q_k + N h_k Q_i \quad (5.5-2)$$

onde, R_1 e Q_1 são os parâmetros de volume e área da água; Nh_k é o número de hidratação do grupo k .

Nos sistemas estudados apenas foi considerada a hidratação em duas espécies: H^+ e Na^+ , já que existiam dados disponíveis na literatura. O número de hidratação (Nh) dos grupos amínicos carregados foi considerado zero já que não estavam disponíveis na literatura. Para as espécies H^+ e Na^+ os valores de Nh são:

$$Nh(H^+) = 2,959$$

$$Nh(Na^+) = 2,606$$

que são dados ajustados por ACHARD et al. (1994).

$$x_1^H = \frac{x_1 - \sum_2^N Nh_j x_j}{1 - \sum_2^N Nh_j x_j} \quad (5.5-3)$$

$$x_j^H = \frac{x_j}{1 - \sum_2^N Nh_j x_j} \quad (5.5-4)$$

onde x_1^H é a fração molar da água considerando a solvatação dos outros componentes da mistura e x_j^H a fração molar das outras espécies solvatadas.

A relação entre os coeficientes de atividade hidratados e não hidratados para a água (1) e espécies iônicas (i) é dada por:

$$\gamma_1^{SR} = \gamma_1^{SR,H} \frac{x_1^H}{x_1} \quad (5.5-5)$$

$$\gamma_i^{SR} = \gamma_i^{SR,H} \frac{x_i^H}{x_i} \left[\gamma_1^{SR,H} x_1^H \right]^{-Nh_i} \quad (5.5-6)$$

Como uma extensão, o termo de Debye Hückel (proposto por PITZER, 1980) foi adicionado para considerar as contribuições devido às interações eletrostáticas entre espécies carregadas (equação 5.5-7).

$$\ln \gamma_i^{*IR} = - \left(\frac{1000}{M_w} \right)^{0.5} A_\phi \left[\left(\frac{2c_i}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{0.5}) + \frac{(c_i^2 I_x^{0.5} - 2I_x^{1.5})}{(1 + \rho I_x^{0.5})} \right] \quad (5.5-7)$$

onde, A_ϕ é um parâmetro, I_x a força iônica da solução, x_i a fração molar do íon i , ρ um parâmetro de ajuste, e M_w o peso molecular da água.

$$A_\phi = \frac{1,4e6 d_w^{0.5}}{(D_w T)^{3/2}} \quad I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i c_i^2 \quad D_w = -31,61 + \frac{32733,4}{T}$$

onde D_w é a constante dielétrica da água.

5.6 Aminoácido em água

Conforme visto anteriormente (nas equações 5.3-1 a 5.3-4), os aminoácidos tomam várias formas iônicas quando estão em solução aquosa. Para o cálculo simultâneo das verdadeiras concentrações das espécies dissociadas e seus coeficientes de atividade em solução, um sistema de equações (equações 5.6-1 a 5.6-6) foi desenvolvido. Esse sistema baseia-se nas relações de equilíbrio químico, condição de eletroneutralidade e balanços estequiométricos das espécies presentes. Valores das constantes de equilíbrio usadas neste trabalho foram obtidas em GREENSTEIN & WINITZ (1961) e são mostradas na Tabela 5-1.

relações de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3^+ \text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+ \text{RCOOH}]} \frac{\gamma_{(\text{NH}_3^+ \text{RCOO}^-)}^* \gamma_{\text{H}^+}^*}{\gamma_{(\text{NH}_3^+ \text{RCOOH})}^*} \frac{v_m^L}{v_w^{oL}} \quad (5.6-1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_2 \text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+ \text{RCOO}^-]} \frac{\gamma_{(\text{NH}_2 \text{RCOO}^-)}^* \gamma_{\text{H}^+}^*}{\gamma_{(\text{NH}_3^+ \text{RCOO}^-)}^*} \frac{v_m^L}{v_w^{oL}} \quad (5.6-2)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{OH}^-}^*}{a_w} \left(\frac{v_m^L}{v_w^{oL}} \right)^2 \quad (5.6-3)$$

balanço de eletroneutralidade:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_3^+ \text{RCOOH}] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_2 \text{RCOO}^-] \quad (5.6-4)$$

balanço estequiométricos:

$$[\text{NH}_2\text{RCOOH}] = [\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]_0 = [\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-] + [\text{NH}_3^+\text{RCOOH}] + [\text{NH}_2\text{RCOO}^-] \quad (5.6-5)$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] \quad (5.6-6)$$

Tabela 5-1 Valores das constantes de equilíbrio* dos aminoácidos a 25°C

aminoácido	pK ₁	pK ₂	pK ₃
glicina	2,34	9,60	
alanina	2,34	9,69	
arginina	2,18	9,09	13,20
prolina	1,99	10,60	

*onde, $\text{pK}_i = -\log K_i$

Nas equações a 5.6-1 a 5.6-3 as constantes de equilíbrio consideram a não idealidade das soluções. O sobrescrito * refere-se à convenção assimétrica para os solutos. Segundo LEVINE (1995) esta convenção é usada quando se deseja um tratamento diferenciado para um componente da solução (solvente 1) com relação aos demais (solutos i). Casos comuns são soluções de sólidos ou gases em um solvente líquido. O estado padrão do solvente 1 é o líquido 1 puro à temperatura T e pressão P do sistema:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad (5.6-7)$$

onde μ_i° é o estado padrão do solvente na solução.

Tomando-se o limite da equação acima como $x_i \rightarrow 1$, então $\mu_i = \mu_i^\circ$, já que a solução tende a apresentar apenas o solvente 1 puro e, portanto, $\gamma_i \rightarrow 1$ (convenção simétrica).

Para cada soluto i (sendo $i \neq 1$) a convenção assimétrica é adotada. Nela o estado padrão é uma solução diluída ideal, ou seja, os solutos encontram-se infinitamente diluídos no solvente e por isso, não existem forças de interação entre eles. No caso de solução diluída ideal, as constantes de equilíbrio são expressas como nas equações 5.3-5 a 5.3-8. À medida que a solução concentra-se no soluto (ou solutos) as interações entre soluto-soluto e soluto-solvente começam a se tornar importantes. Nesse caso, é necessário o uso de coeficientes de atividade nas relações de equilíbrio, já que a solução sofre desvio da idealidade (equações 5.6-1 a 5.6-3).

O coeficiente de atividade na convenção assimétrica pode ser calculado pela equação (5.6-8) usando o modelo UNIFAC originalmente desenvolvido para a convenção simétrica:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty \quad (5.6-8)$$

onde,

$$\ln \gamma_i^\infty = \lim_{x_w \rightarrow 1} \ln \gamma_i \quad (5.6-9)$$

Assim, a convenção assimétrica estabelece que:

quando $x_w \rightarrow 1$, $\gamma_i^* \rightarrow 1$, para todo $i \neq \text{água}$ (ou solvente)

Nas equações 5.6-1 a 5.6-3 os coeficientes de atividade encontram-se em escala de concentração molar, já que as constantes de equilíbrio são definidas dessa maneira. Assim, a transformação do coeficiente de atividade em termos de fração molar para a escala de concentração molar é dada por (LEVINE, 1995):

$$\gamma_i^c = \frac{x_i}{c_i V_w^{aL}} \gamma_i^* \quad (5.6-10)$$

onde x_i e c_i são a fração molar e a concentração molar do componente i em solução; v_w^{ol} o volume molar da água. Fazendo $x_i = c_i / c_{solução}$ e $v_m^L = 1 / c_{solução}$, onde v_m^L é o volume molar da solução e substituindo na equação 5.6-10, tem-se:

$$\gamma_i^c = \frac{v_m^L}{v_w^{ol}} \gamma_i^* \quad (5.6-11)$$

A atividade de água e o pH podem, então, ser estimados usando as verdadeiras concentrações das espécies iônicas:

$$a_w = \gamma_w x_w \quad (5.6-12)$$

$$pH = -\log[\gamma_{H^+}^c c_{H^+}] \quad (5.6-13)$$

Particularmente no caso do pH, o coeficiente de atividade na convenção assimétrica e escala de fração molar é convertido para a escala de concentração molar (mol/l) como a seguir:

$$pH = -\log[\gamma_{H^+}^c c_{H^+}] = -\log\left[\frac{\gamma_{H^+}^* x_{H^+}}{v_w^{ol}}\right] \quad (5.6-14)$$

Os coeficientes de atividade são estimados usando o modelo UNIFAC modificado, o qual é composto por uma soma de três termos: residual, combinatorial e o termo de Debye-Hückel que considera as forças eletrostáticas entre íons. Mas como as concentrações e os coeficientes de atividade não podem ser calculados independentemente, o sistema montado deve ser solucionado iterativamente como proposto por ACHARD et al. (1994). Nesse caso, pelo menos seis espécies estão presentes em solução: $NH_3^+RCOO^-$, NH_2RCOO^- , NH_3^+RCOOH , H^+ , OH^- e H_2O . O sistema não linear apresentado foi resolvido usando o método da secante (CHAPRA & CANALE, 1990). Para facilitar a resolução das equações, o sistema foi reduzido a uma só equação com uma variável comum a todas as reações: a concentração de íons H^+ (c_{H^+}) utilizando as relações citadas nas equações 5.6-1 a 5.6-6 anteriormente.

Predição da a_w e pH em misturas contendo aminoácidos

Um exemplo para o sistema aminoácido/água é mostrado a seguir, sendo o aminoácido com somente um grupo amina e um grupo carboxílico ionizáveis.

Dos balanços de eletroneutralidade tem-se:

$$c_{H^+} + c_{AA^+} = c_{AA^-} + c_{OH^-} \quad (5.6-15)$$

Dos balanços de massa:

$$c_{AA^{+},0} = c_{AA^{+}} + c_{AA^+} + c_{AA^-} \quad (5.6-16)$$

$$c_{H_2O,0} = c_{H_2O} + c_{OH^-} \quad (5.6-17)$$

Das relações de equilíbrio:

$$c_{AA^-} = \frac{K_1 c_{AA^{+}}}{c_{H^+}}, \quad c_{AA^+} = \frac{c_{AA^{+}} c_{H^+}}{K_2}, \quad c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H^+}} \quad (5.6-18, 19, 20)$$

onde, c é a concentração das espécies: H^+ , AA^{+} , AA^+ , AA^- (aminoácidos nas formas *zwitterion*, carregados positivamente, carregados negativamente, respectivamente). O subíndice 0 representa a concentração inicial das espécies.

A combinação das equações 5.6-18 a 20 com a equação 5.6-15 resulta em:

$$c_{H^+} = c_{AA^{+}} \left(\frac{K_1}{c_{H^+}} - \frac{c_{H^+}}{K_2} \right) + \frac{K_w}{c_{H^+}} \quad (5.6-21)$$

Combinando as equações 5.6-16 com as equações 5.6-18, 19:

$$c_{AA^{+},0} = c_{AA^{+}} \left(1 + \frac{c_{H^+}}{K_2} + \frac{K_1}{c_{H^+}} \right) \quad (5.6-22)$$

então,

$$c_{AA^+} = \frac{c_{AA^+,0}}{\left(1 + \frac{c_{H^+}}{K_2} + \frac{K_1}{c_{H^+}}\right)} \quad (5.6-23)$$

Substituindo a equação 5.6-23 na equação 5.6-21:

$$K_w x^2 - 1 + c_{AA^+,0} x \left(\frac{\text{num}}{1 + \text{den}} \right) = 0 \quad (5.6-24)$$

onde $x = 1/c_{H^+}$ e $c_{AA^+,0}$ é a concentração inicial de aminoácido na forma *zwitterion*. Para os aminoácidos glicina, alanina e prolina as partes **num** e **den** foram calculados como:

$$\text{num} = K_1 x - \frac{x^{-1}}{K_2} \quad (5.6-25)$$

$$\text{den} = K_1 x + \frac{x^{-1}}{K_2} \quad (5.6-26)$$

Já para o aminoácido arginina, que possui dois grupamentos amínicos, **num** e **den** são dados como:

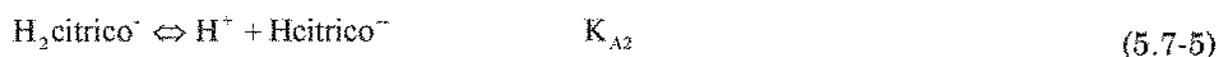
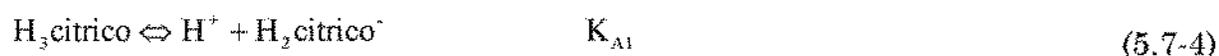
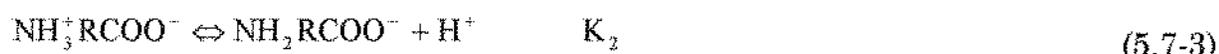
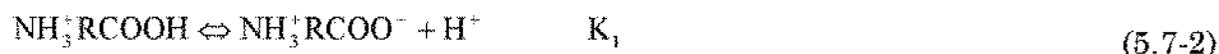
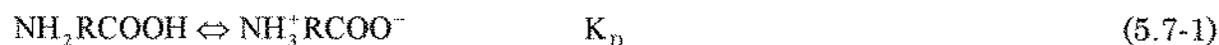
$$\text{num} = K_1 x - \frac{x^{-1}}{K_2} - \frac{2x^{-2}}{K_2 K_3} \quad (5.6-27)$$

$$\text{den} = K_1 x + \frac{x^{-1}}{K_2} + \frac{x^{-2}}{K_2 K_3} \quad (5.6-28)$$

A contribuição devido às partes combinatorial e residual combina o modelo UNIFAC proposto por FREDENSLUND et al. (1975) com equações de solvatação. Parâmetros estruturais e frações molares dos componentes são calculados considerando o número de moléculas de água que estão quimicamente ligadas às espécies iônicas (eq. 5.5-1 a 5.5-6).

5.7 Aminoácido em tampão ácido (ácido cítrico/citrato de sódio)

Em tampão ácido, predominam as espécies catiônicas dos aminoácidos. Para esse caso, as reações, equações de equilíbrio, balanço de eletroneutralidade e balanços estequiométricos são dados abaixo:



equações de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]} \frac{\gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-)}^* \gamma_{\text{H}^+}^* \frac{v_m^L}{v_w^{\alpha L}}}{\gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOOH})}^*} \quad (5.7-9)$$

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_2\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]} \frac{\gamma_{(\text{NH}_2\text{RCOO}^-)}^* \gamma_{\text{H}^+}^* \frac{v_m^L}{v_w^{\alpha L}}}{\gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-)}^*} \quad (5.7-10)$$

$$K_{A1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{citríco}^+]}{[\text{H}_3\text{citríco}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^* \gamma_{\text{H}_2\text{citríco}^+}^* \frac{v_m^L}{v_w^{\alpha L}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{citríco}}^*} \quad (5.7-11)$$

$$K_{A2} = \frac{[H^+][\text{Hcitric}^-]}{[H_2\text{citric}^-]} \frac{\gamma_{H^+}^* \gamma_{\text{Hcitric}^-}^*}{\gamma_{H_2\text{citric}}^*} \frac{V_m^L}{V_w^{ol}} \quad (5.7-12)$$

$$K_{A3} = \frac{[H^+][\text{citric}^{--}]}{[\text{Hcitric}^-]} \frac{\gamma_{H^+}^* \gamma_{\text{citric}^{--}}^*}{\gamma_{\text{Hcitric}}^*} \frac{V_m^L}{V_w^{ol}} \quad (5.7-13)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \frac{\gamma_{H^+}^* \gamma_{OH^-}^*}{a_w} \left(\frac{V_m^L}{V_w^{ol}} \right)^2 \quad (5.7-14)$$

balanço de eletroneutralidade:

$$[H^+] + [NH_3^+RCOOH] + [Na^+] = [OH^-] + [NH_2RCOO^-] + [H_2\text{citric}^-] + 2[H\text{citric}^-] + 3[\text{citric}^{--}] \quad (5.7-15)$$

balanços estequiométricos:

$$[H_3\text{citric}]_0 = [H_3\text{citric}] + [H_2\text{citric}^-] + [H\text{citric}^-] + [\text{citric}^{--}] \quad (5.7-16)$$

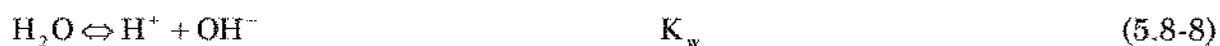
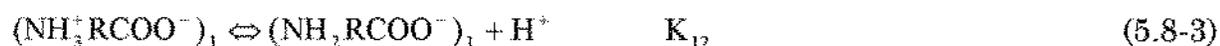
$$[NH_2RCOOH] = [NH_3^+RCOO^-]_0 = [NH_3^+RCOO^-] + [NH_3^+RCOOH] + [NH_2RCOO^-] \quad (5.7-17)$$

$$[H_2O]_0 = [H_2O] + [OH^-] \quad (5.7-18)$$

Para o sistema aminoácido/tampão ácido, onze componentes estão presentes se os sistemas são compostos de glicina, alanina ou prolina e, doze para sistemas contendo a arginina, conforme se vê nas equações acima, admitindo-se que K_D tem um valor muito elevado.

5.8 Aminoácido em tampão básico (glicina/NaOH)

Em meio básico predominam as espécies aniônicas dos aminoácidos em solução. Nesse caso, as reações, equações de equilíbrio, balanço de eletroneutralidade e balanços estequiométricos são dados abaixo:



relações de equilíbrio:

$$K_{11} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]_2 [\text{H}^+] \gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-)_2}^* \gamma_{\text{H}^+}^* \frac{v_m^L}{v_w^{oL}}}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]_2 \gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOOH})_2}^* \frac{v_w^{oL}}{v_m^L}} \quad (5.8-9)$$

$$K_{12} = \frac{[\text{NH}_2\text{RCOO}^-]_1 [\text{H}^+] \gamma_{(\text{NH}_2\text{RCOO}^-)_1}^* \gamma_{\text{H}^+}^* \frac{v_m^L}{v_w^{oL}}}{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]_1 \gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-)_1}^* \frac{v_w^{oL}}{v_m^L}} \quad (5.8-10)$$

$$K_{21} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]_2 [\text{H}^+] \gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-)_2}^* \gamma_{\text{H}^+}^* \frac{v_m^L}{v_w^{oL}}}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]_2 \gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOOH})_2}^* \frac{v_w^{oL}}{v_m^L}} \quad (5.8-11)$$

$$K_{22} = \frac{[\text{NH}_2\text{RCOO}^-]_2 [\text{H}^+] \gamma_{(\text{NH}_2\text{RCOO}^-)_2}^* \gamma_{\text{H}^+}^* \frac{v_m^L}{v_w^{oL}}}{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]_2 \gamma_{(\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-)_2}^* \frac{v_w^{oL}}{v_m^L}} \quad (5.8-12)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \frac{\gamma_{H^+}^* \gamma_{OH^-}^*}{a_w} \left(\frac{v_m^L}{v_w^o L} \right)^2 \quad (5.8-13)$$

balanços de eletroneutralidade:

$$[H^+] + [NH_3^+RCOOH]_1 + [NH_3^+RCOOH]_2 + [Na^+] = [OH^-] + [NH_2RCOO^-]_1 + [NH_2RCOO^-]_2 \quad (5.8-14)$$

balanços estequiométricos:

$$[NH_2RCOOH]_{01} = [NH_3^+RCOO^-]_{01} = [NH_3^+RCOO^-]_1 + [NH_3^+RCOOH]_1 + [NH_2RCOO^-]_1 \quad (5.8-15)$$

$$[NH_2RCOOH]_{02} = [NH_3^+RCOO^-]_{02} = [NH_3^+RCOO^-]_2 + [NH_3^+RCOOH]_2 + [NH_2RCOO^-]_2 \quad (5.8-16)$$

$$[NaOH]_0 = [Na^+] \quad (5.8-17)$$

$$[H_2O]_0 + [NaOH]_0 = [H_2O] + [OH^-] \quad (5.8-18)$$

Para o sistema aminoácido/tampão básico, doze componentes estão presentes se o aminoácido presente for a arginina e onze componentes quando glicina, alanina ou prolina fizerem parte do sistema.

5.9 Resultados e Discussão

Na Tabela 5-2 estão apresentados os grupos e subgrupos usados neste trabalho bem como os parâmetros de volume e área determinados segundo BONDI (1968).

A divisão de grupos dos aminoácidos empregada, bem como o número de vezes que cada grupo aparece na molécula é mostrada na Tabela 5-3. Os valores para os grupos carregados dos aminoácidos foram retirados do trabalho de PINHO et al. (1994) e são iguais aos valores dos grupos sem cargas dessas mesmas moléculas.

Tabela 5-2 Grupos e subgrupos do modelo UNIFAC e seus respectivos parâmetros de volume e área.

grupo	subgrupo	R_k	Q_k
CH ₂	CH ₃	0,9011	0,848
	CH ₂	0,6744	0,540
	CH	0,4469	0,228
	C	0,2195	0,000
COOH	COOH	1,3013	1,224
OH	OH	1,0000	1,200
CNH	CH ₂ NH	1,2070	0,936
	CNH ₂	0,9143	0,696
	CHNH ₂	1,1417	0,924
CNH ₂	CH ₂ NH ₂	1,3692	1,236
	CNH ₃ ⁺	0,9143	0,696
	CHNH ₃ ⁺	1,1417	0,924
CNH ₃ ⁺	CH ₂ NH ₃ ⁺	1,3692	1,236
	CNH ₂ ⁺	1,2070	0,936
	=NH	0,5326	0,396
COO ⁻	COO ⁻	1,3013	1,224
Na ⁺	Na ⁺	0,1517	0,285
OH ⁻	OH ⁻	0,3912	0,535
H ⁺	H ⁺	0,4661	0,602
H ₂ O	H ₂ O	0,9200	1,400

Tabela 5-3 Divisão de grupos para os aminoácidos estudados

aminoácido	grupos
glicina+-	1CH ₂ NH ₃ ⁺ , 1COO ⁻
glicina+	1CH ₂ NH ₃ ⁺ , 1COOH
glicina-	1CH ₂ NH ₂ , 1COO ⁻
alanina+-	1CH ₃ , 1CHNH ₃ ⁺ , 1COO ⁻
alanina+	1CH ₃ , 1CHNH ₃ ⁺ , 1COOH
alanina-	1CH ₃ , 1CHNH ₂ , 1COO ⁻
prolina+-	2CH ₂ , 1CH, 1CH ₂ NH ₂ ⁺ , 1COO ⁻
prolina+	2CH ₂ , 1CH, 1CH ₂ NH ₂ ⁺ , 1COOH
prolina-	2CH ₂ , 1CH, 1CH ₂ NH, 1COO ⁻
arginina+-	2CH ₂ , 1CH ₂ NH, 1CNH ₂ , 1NH, 1CHNH ₃ ⁺ , 1COO ⁻
arginina++	2CH ₂ , 1CH ₂ NH, 1CNH ₃ ⁺ , 1NH, 1CHNH ₃ ⁺ , 1COOH
arginina++-	2CH ₂ , 1CH ₂ NH, 1CNH ₃ ⁺ , 1NH, 1CHNH ₃ ⁺ , 1COO ⁻
arginina-	2CH ₂ , 1CH ₂ NH, 1CNH ₂ , 1NH, 1CHNH ₂ , 1COO ⁻

Os parâmetros de interação dos grupos constituintes das moléculas dos aminoácidos entre si, com água e com outros grupos dos componentes das soluções consideradas foram encontrados nos trabalhos de PINHO et al. (1994), ACHARD et al. (1994), GMEHLING (1982) e VELEZMORO (1998). O ANEXO 5-2 mostra esse conjunto de parâmetros.

Nas figuras 5-5 A 5-12 são apresentadas as comparações entre os valores de a_w e pH experimentais e os preditos pelo modelo UNIFAC para os aminoácidos em água e em soluções-tampão diluídas. Dados da literatura (KURAMOCHI et al., 1997b) para misturas aquosas contendo glicina e L-alanina, a 25°C, foram também testados na predição. Observa-se que os dados experimentais coletados nesse trabalho coincidem com os da literatura citada acima.

Os erros relativos médios observados para o pH e a atividade de água são apresentados na Tabela 5-4. Analisando esses resultados pode-se observar que em alguns casos, os valores encontrados para os pHs ideais se distanciaram muito dos pontos experimentais enquanto que os desvios entre os valores de pH experimentais e calculados pelo modelo foram sistematicamente sempre baixos.

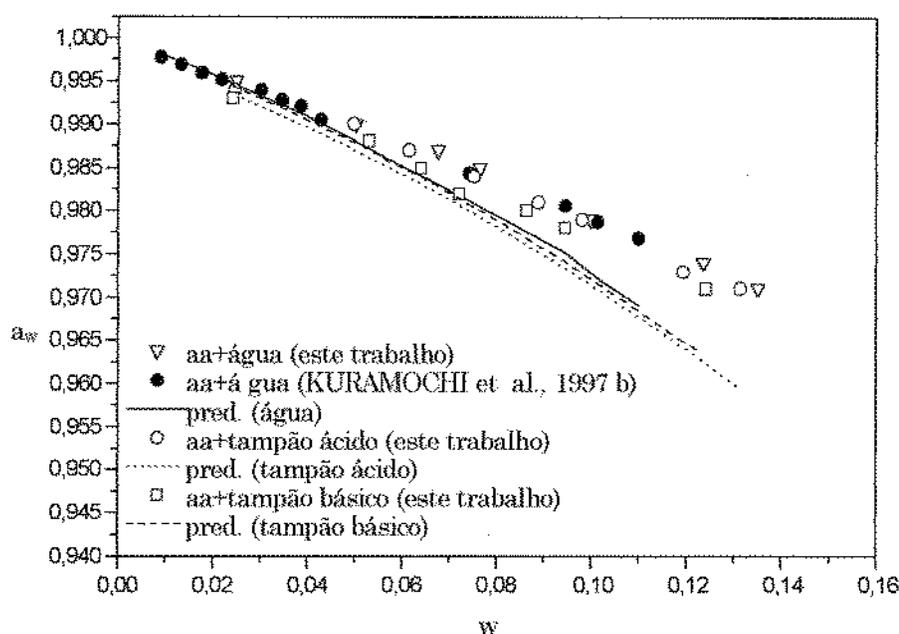


Figura 5-5 Predição da atividade de água para DL-alanina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs.

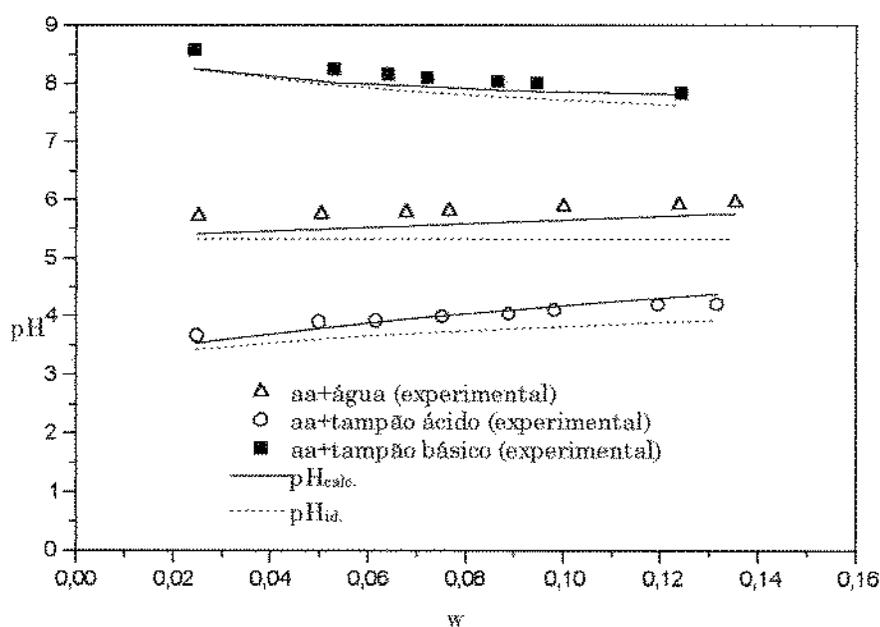


Figura 5-6 Dados experimentais e preditos de pH para DL-alanina em água e soluções tampão, a 25°C.

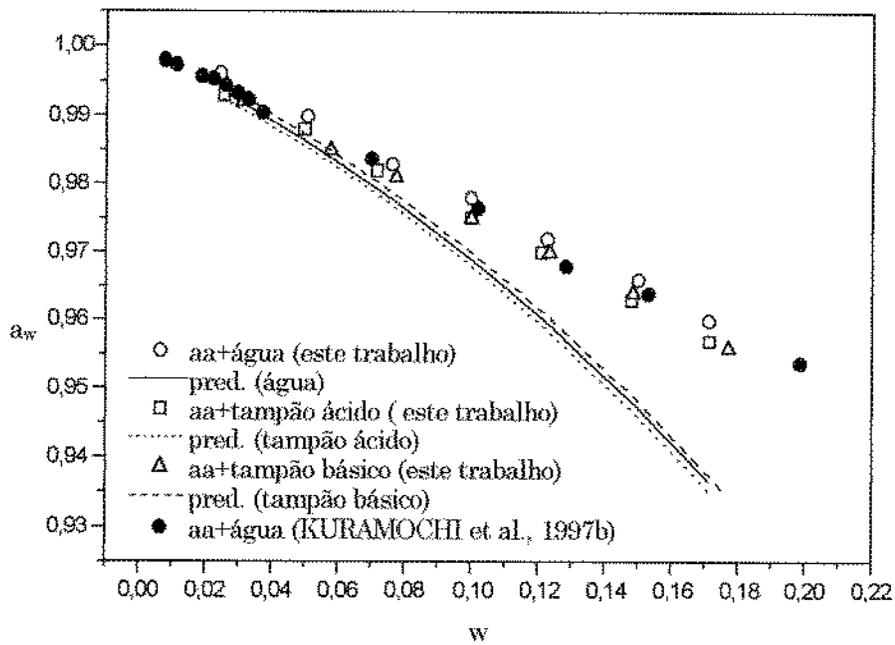


Figura 5-7 Predição da atividade de água para glicina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs.

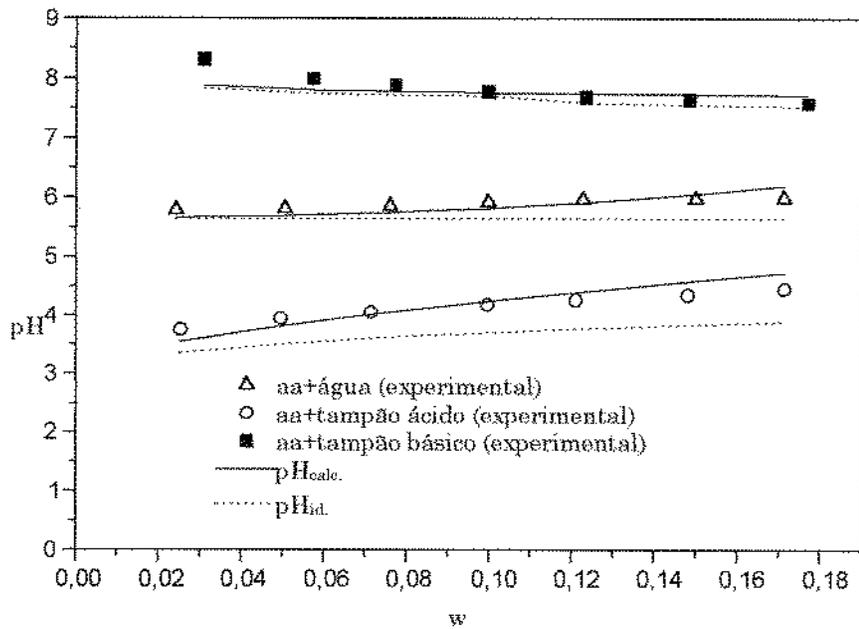


Figura 5-8 Dados experimentais e preditos de pH para glicina em água e soluções tampão, a 25°C.

Predição da a_w e pH em misturas contendo aminoácidos

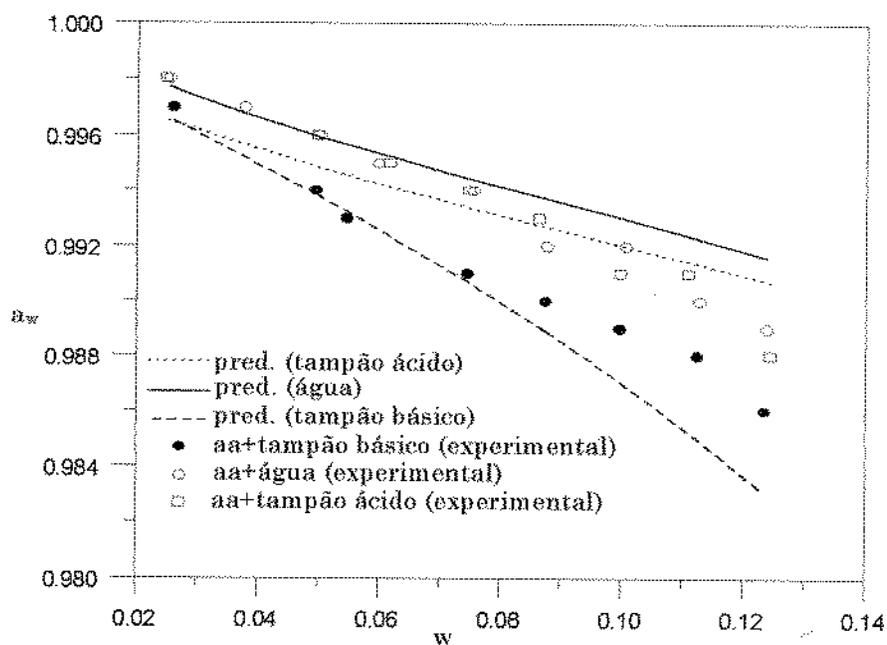


Figura 5-9 Predição da atividade de água para L-arginina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs.

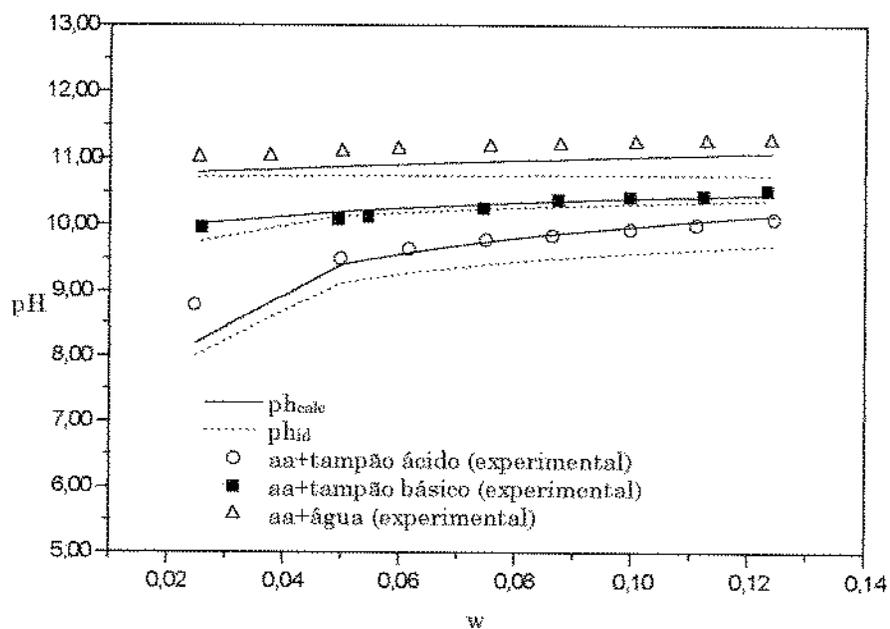


Figura 5-10 Dados experimentais e preditos de pH para L-arginina em água e soluções tampão, a 25°C.

Predição da a_w e pH em misturas contendo aminoácidos

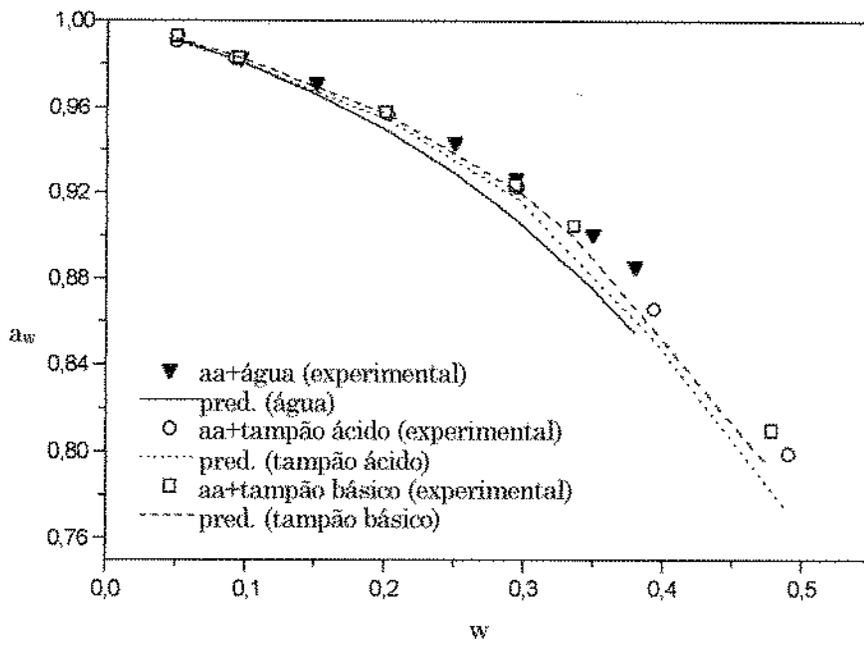


Figura 5-11 Predição da atividade de água para L-prolina em solução aquosa, a 25°C e diferentes pHs.

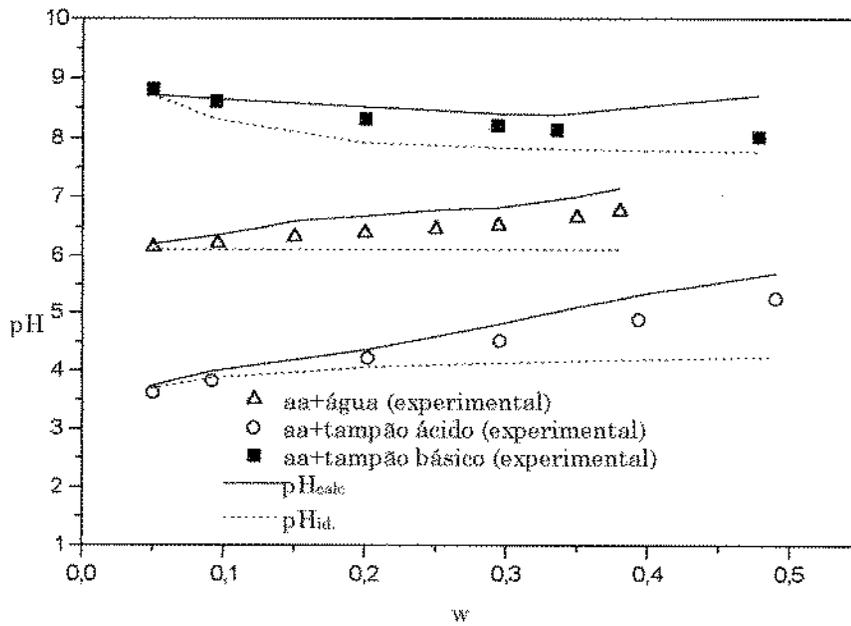


Figura 5-12 Dados experimentais e preditos de pH para L-prolina em água e soluções tampão, a 25°C.

Tabela 5-4 Desvios médios observados na predições de a_w e pH em soluções de aminoácidos a 25°C

sistema	faixa de a_w	desvio (%) [*]		
		a_w	pH	pH _{id}
glicina				
água (KURAMOCHI et al., 1997b)	0,9979 - 0,9538	0,62	*	*
água	0,996 - 0,960	1,10	1,95	4,74
tampão ácido	0,993 - 0,957	0,84	2,92	11,88
tampão básico	0,992 - 0,956	0,81	1,84	2,17
desvio médio		0,84	2,24	6,26
alanina				
água (KURAMOCHI et al., 1997b)	0,9978 - 0,9769	0,23	*	*
água	0,995 - 0,971	0,57	2,51	8,77
tampão ácido	0,994 - 0,971	0,54	2,04	7,08
tampão básico	0,993 - 0,971	0,28	2,23	3,42
desvio médio		0,41	2,26	6,42
prolina				
água	0,992 - 0,886	1,48	3,97	5,04
tampão ácido	0,991 - 0,799	1,01	5,60	8,22
tampão básico	0,993 - 0,810	0,54	2,96	3,60
desvio médio		1,01	4,18	5,62
arginina				
água	0,998 - 0,989	0,10	1,88	3,69
tampão ácido	0,997 - 0,986	0,44	1,28	4,46
tampão básico	0,998 - 0,988	0,13	0,71	0,91
desvio médio		0,22	1,29	3,02

* dados de pH não foram determinados no trabalho de KURAMOCHI et al., 1997b

O pH ideal foi calculado considerando o comportamento de uma solução diluída ideal para o sistema, independente das concentrações dos outros eletrólitos presentes.

Nota-se que existe uma pequena influência do pH nos valores de a_w para arginina, glicina e alanina. A adição de soluções tampão contendo um eletrólito forte (NaOH) ou uma combinação de ácido e sal (ácido cítrico/citrato de sódio) proporciona o surgimento de novas interações entre as moléculas. Já que os tampões utilizados estavam em concentrações muito baixas, não observa-se nenhuma interferência direta dos tampões sobre a a_w através de interações de curta distância. Por outro lado, os tampões influenciam a atividade de água pela mudança das cargas dos grupos ionizáveis dos aminoácidos. Nesse caso, as interações de longa distância (termo de Debye-Hückel) tornam-se importantes. Mesmo com desvios relativamente grandes, os valores preditos pelo UNIFAC reproduzem a dependência experimental observada da a_w com a variação do pH.

Desvios médios absolutos de 0,67% para a atividade de água e 2,5% para o pH foram encontrados na comparação dos dados preditos e experimentais. Apesar dos desvios para os valores de pH serem maiores em termos absolutos, nota-se que o modelo descreveu bem o comportamento da variação do pH da solução com a concentração do aminoácido. Já com a atividade de água o mesmo não ocorreu. O modelo está descrevendo um comportamento de decréscimo da atividade de água bem mais acentuado do que na situação real.

5.10 Conclusões

O procedimento iterativo proposto por ACHARD et al. (1994) para o cálculo simultâneo das verdadeiras concentrações e coeficientes de atividade de componentes resultantes da dissociação de eletrólitos fracos foi utilizado nesse trabalho para descrever o equilíbrio físico-químico de soluções contendo aminoácidos. Água e soluções tampão foram utilizadas como solventes.

O modelo forneceu bons resultados para a predição do pH se comparados com os pHs ideais estimados. Isto significa que os coeficientes de atividade calculados foram satisfatórios para representar a não-idealidade das soluções estudadas. Deve-se salientar que soluções concentradas de aminoácidos foram utilizadas nesse trabalho. Isto significa que as interações de longa e curta distância são importantes para representar a a_w e o pH nesses sistemas. Embora os valores experimentais de atividade de água da DL-alanina e glicina deste trabalho sejam coincidentes com os dados da literatura, as predições da atividade de água obtidas não foram satisfatórias. Para prevenir esse problema, reajustes dos parâmetros de interação do modelo UNIFAC tornam-se necessários.

Notação

μ	=	potencial químico
γ	=	coeficiente de atividade
ρ	=	parâmetro de ajuste
ΔP	=	variação de pressão
[]	=	concentração molar, mol/l
a	=	atividade
A_ϕ	=	parâmetro
AA^+	=	aminoácido carregado positivamente
$AA^{z\pm}$	=	aminoácido na forma <i>zwitterion</i>
AA^-	=	aminoácido carregado negativamente
D	=	constante dielétrica
I_x	=	força iônica
K	=	constante de equilíbrio dos aminoácidos
M	=	peso molecular
N_h	=	número de hidratação
pI	=	ponto isoelétrico
Q	=	parâmetro de área
R	=	parâmetro de volume
v	=	volume molar, l/mol
x	=	fração molar

Subscritos:

0	=	condição inicial
11	=	aminoácido, primeira constante de equilíbrio
12	=	aminoácido, segunda constante de equilíbrio
H ⁺	=	forma iônica
i, j	=	componentes
id	=	ideal
k	=	grupo
m	=	mistura
w	=	água

Sobrescritos:

*	=	convenção assimétrica
∞	=	diluição infinita
c	=	escala de concentração molar
H	=	hidratado
L	=	fase líquida
o	=	substância pura
SR	=	"short range" (curta distância)

Referências

- ACHARD, C.; DUSSAP, C.G. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group contribution method. *AIChE J.* v.40, p.1210-1222, 1994.
- BONDI, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses.* Wiley, New York, 1968.
- CHAPRA, S.C.; CANALE, R.P. *Numerical methods for engineers.* Mc Graw-Hill, New York, 1990.
- FENNEMA, O. *Principles of food science - Part I: Food Chemistry.* Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.

- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures. *AIChE J.* v.21, p.1086-1099, 1975.
- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-Liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 2. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* v.21, p.118-127, 1982.
- GREENSTEIN, J.P.; WINITZ, M.. *Chemistry of the amino acids* Volume 1, pp. 487-491. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1961
- KURAMOCHI, H., NORITOMI, D.H., HOSHINO, D., NAGAHAMA, K. Measurements of vapor pressures of aqueous amino acids solutions and determination of activity coefficients of amino acids. *J. Chem. Eng. Data* v.42, 470-474, 1997b.
- KURAMOCHI, H., NORITOMI, D.H., NAGAHAMA, K. Representation of activity coefficients of fundamental biochemicals in water by the UNIFAC model. *Fluid Phase Equilibria* v.130, 117-132, 1997a
- LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.26, p.2274-2286, 1987.
- LEVINE, I.N. *Physical Chemistry*, 4th Edn. pp. 257-261. McGraw-Hill, New York, 1995.
- PERRIN, D.; DEMPSEY, B. *Buffers for pH and metal ion control.*, 1979.
- PINHO, S.P., SILVA, C.M., MACEDO, E.A. Solubility of amino acids: A group contribution model involving phase and chemical equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.33, 1341-1347, 1994.
- PITZER, K.S. Electrolytes from diluted solutions to fused salts. *J. Am. Chem. Soc.* v.102, p.2902-2906, 1980.

Predição da a_w e pH em misturas contendo aminoácidos

VELEZMORO, C.E., *Modelagem e predição da atividade de água em fluidos alimentícios*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 1998.

ANEXO 5-1

Tabela 5-5 Dados experimentais de concentração mássica (p/p), a_w , pH e densidade para as soluções de prolina e glicina a 25°C

prolina+H ₂ O				prolina+tampão ácido				prolina+tampão básico			
w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d
0,0504	0,992	6,15	1,0078	0,0495	0,991	3,62	1,01572	0,0498	0,993	8,81	1,01281
0,0961	0,983	6,21	1,0215	0,0918	0,983	3,82	1,02796	0,0943	0,983	8,61	1,02576
0,1503	0,972	6,32	1,0398	0,2021	0,957	4,22	1,06098	0,2003	0,958	8,32	1,05680
0,2002	0,959	6,39	1,0551	0,2951	0,923	4,52	1,08851	0,2936	0,924	8,21	1,08500
0,2501	0,944	6,46	1,0716	0,4025	0,866	4,88	1,12111	0,3355	0,905	8,14	1,09632
0,2942	0,927	6,52	1,0894	0,4900	0,799	5,25	1,14700				
0,3497	0,901	6,65	1,1022								
0,3799	0,886	6,76	1,1131								
glicina+H ₂ O				glicina+tampão ácido				glicina+tampão básico			
w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d
0,0241	0,996	5,79	1,0069	0,0252	0,993	3,75	1,01249	0,0309	0,992	8,31	1,0140
0,0505	0,990	5,81	1,0195	0,0496	0,988	3,95	1,02283	0,0573	0,985	7,99	1,0257
0,0759	0,983	5,86	1,0283	0,0714	0,982	4,06	1,03221	0,0772	0,981	7,89	1,0358
0,0997	0,978	5,92	1,0402	0,0996	0,975	4,19	1,04395	0,0997	0,975	7,78	1,0425
0,1227	0,972	5,96	1,0505	0,1210	0,970	4,27	1,05320	0,1233	0,970	7,69	1,0534
0,1500	0,966	5,97	1,0590	0,1481	0,963	4,36	1,06450	0,1484	0,964	7,65	1,0638
0,1712	0,960	5,99	1,0718	0,1713	0,957	4,46	1,07421	0,1770	0,956	7,58	1,0759

ANEXO 5-1

Tabela 5-6 Dados experimentais de concentração mássica (p/p), a_w , pH e densidade para as soluções de arginina e alanina a 25°C

arginina+H ₂ O						arginina+tampão ácido						arginina+tampão básico					
w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d		
0,0253	0,998	11,01	1,0001	0,0247	0,998	8,78	1,01111	0,0258	0,997	9,96	1,00626						
0,0376	0,997	11,03	1,0023	0,0498	0,996	9,49	1,01755	0,0494	0,994	10,08	1,00805						
0,0500	0,996	11,09	1,0073	0,0616	0,994	9,64	1,02052	0,0545	0,993	10,12	1,01379						
0,0597	0,995	11,13	1,0107	0,0748	0,991	9,77	1,02416	0,0744	0,991	10,25	1,01896						
0,0755	0,994	11,17	1,0183	0,0863	0,988	9,84	1,02777	0,0873	0,990	10,38	1,02067						
0,0876	0,992	11,20	1,0213	0,0997	0,995	9,93	1,03185	0,0996	0,989	10,42	1,02512						
0,1006	0,992	11,23	1,0261	0,1110	0,993	10,00	1,03467	0,1123	0,988	10,44	1,03185						
0,1127	0,990	11,25	1,0308	0,1244	0,990	10,09	1,03870	0,1233	0,986	10,52	1,03288						
0,1239	0,989	11,27	1,0348														
alanina+H ₂ O						alanina+tampão ácido						alanina+tampão básico					
w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d	w	a_w	pH	d		
0,0251	0,995	5,71	1,0020	0,0247	0,994	3,67	1,00991	0,0243	0,993	8,58	1,0068						
0,0503	0,990	5,75	1,0129	0,0498	0,990	3,90	1,01783	0,0530	0,988	8,25	1,0188						
0,0677	0,987	5,78	1,0174	0,0615	0,987	3,92	1,02144	0,0640	0,985	8,17	1,0191						
0,0766	0,985	5,80	1,0198	0,0752	0,984	3,99	1,02597	0,0721	0,982	8,11	1,0203						
0,1000	0,979	5,88	1,0290	0,0889	0,981	4,04	1,03055	0,0865	0,980	8,04	1,0245						
0,1237	0,974	5,91	1,0404	0,0981	0,979	4,10	1,03332	0,0945	0,978	8,01	1,0275						
0,1353	0,971	5,95	1,0434	0,1195	0,973	4,20	1,04010	0,1242	0,971	7,84	1,0354						
				0,1315	0,971	4,21	1,04393										

ANEXO 5-2

Tabela 5-7 Parâmetros de interação energética entre grupos constituintes dos aminoácidos

	CH ₃	CH ₂	CH	C	COOH	OH	CH ₂ NH	CHNH ₂	CH ₂ NH ₂	CNH ₂	CNH ₃ ⁺	CHNH ₃ ⁺	CH ₂ NH ₂ ⁺	CH ₂ NH ₃ ⁺	=NH	COO ⁻	Na ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ₂ O
CH ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	663,5	986,5	255,7	391,5	391,5	391,5	5000	5000	5000	5000	0,0	5000	-1119	0,0	-1150	1318
CH ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	663,5	986,5	255,7	391,5	391,5	391,5	5000	5000	5000	5000	0,0	5000	-1119	0,0	-1150	1318
CH	0,0	0,0	0,0	0,0	663,5	986,5	255,7	391,5	391,5	391,5	5000	5000	5000	5000	0,0	5000	-1119	0,0	-1150	1318
C	0,0	0,0	0,0	0,0	663,5	986,5	255,7	391,5	391,5	391,5	5000	5000	5000	5000	0,0	5000	-1119	0,0	-1150	1318
COOH	315,3	315,3	315,3	315,3	0,0	-3.172,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2500	-2500	-2500	-2500	-70,7
OH	156,4	156,4	156,4	156,4	259,5	0,0	42,7	83,02	83,02	83,02	170,6	170,6	170,6	170,6	0,0	-577,0	-1671	-3450	-1650	353,5
CH ₂ NH	65,3	65,3	65,3	65,3	0,0	-150	0,0	0,0	0,0	0,0	-335,9	-335,9	0,0	0,0	0,0	5000	0,0	0,0	0,0	-448,2
CHNH ₂	-30,5	-30,5	-30,5	-30,5	0,0	-164	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-330,4
CH ₂ NH ₂	-30,5	-30,5	-30,5	-30,5	0,0	-164	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-330,4
CNH ₂	-30,5	-30,5	-30,5	-30,5	0,0	-164	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-330,4
CNH ₃ ⁺	5000	5000	5000	5000	0,0	170,6	-768,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2041,0	0,0	0,0	5000
CHNH ₃ ⁺	5000	5000	5000	5000	0,0	170,6	-768,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2041,0	0,0	0,0	5000
CH ₂ NH ₂ ⁺	-536,5	-536,5	-536,5	-536,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-114,3
CH ₂ NH ₃ ⁺	5000	5000	5000	5000	0,0	170,6	-768,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2041,0	0,0	0,0	5000
=NH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
COO ⁻	5000	5000	5000	5000	0,0	-577,0	5000	0,0	0,0	0,0	5000	5000	5000	5000	0,0	0,0	-2500	0,0	-2500	-568,9
Na ⁺	634,7	634,7	634,7	634,7	0,0	1326,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2500	0,0	-2500	0,0	1101,5
OH ⁻	1753,7	1753,7	1753,7	1753,7	0,0	452,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2500	0,0	-2500	-602,5
H ⁺	603,7	603,7	603,7	603,7	0,0	1347,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2500	0,0	-2500	0,0	843,8
H ₂ O	300	300	300	300	-325	-229,1	168	48,9	48,9	48,9	803,5	803,5	803,5	803,5	0,0	-2500	-2098,5	-3802,4	-2356,2	0,0

Capítulo 6 - Atividade de Água em Soluções de Maltodextrinas

Introdução

Maltodextrinas são substâncias derivadas do amido de milho. São classificadas pela dextrose equivalente ou DE, que é uma medida dos açúcares redutores presentes calculados como dextrose e expressos como uma porcentagem da matéria seca total. À medida que o valor de DE decresce a solubilidade das maltodextrinas também caem. A Figura 6-1 abaixo mostra a estrutura química desse polímero

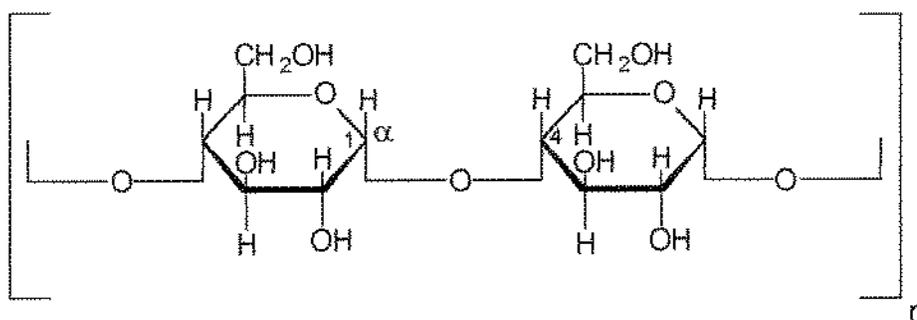
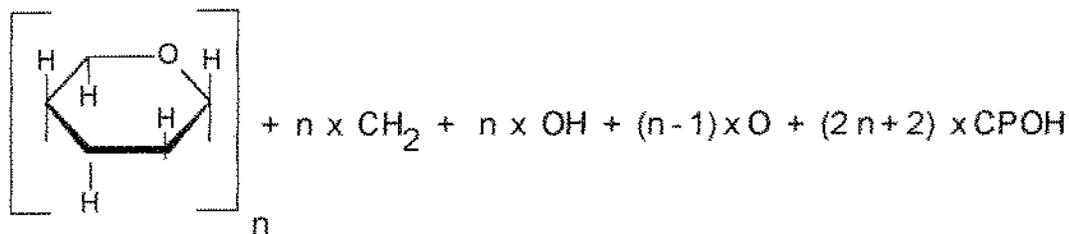


Figura 6-1 Representação da molécula de maltodextrina

Nesta etapa do trabalho, soluções de duas maltodextrinas comerciais, fornecidas pela Cia Lorenz (BRASIL), foram utilizadas para preparo de soluções aquosas com diversas concentrações para as medidas de atividade de água. A predição dessa propriedade, utilizando parâmetros ajustados por VELEZMORO (1998) usando o método de contribuição de grupos UNIFAC, foi então realizada. No trabalho citado, parâmetros para os grupos que formam o anel de glicose foram ajustados. Abaixo está esquematizada a divisão de grupos para um polímero com n unidades monoméricas:



6.1 Parâmetros de volume e área superficial

Os parâmetros de volume e área superficial (R_k e Q_k) para os grupos que formam as moléculas de maltodextrinas estão apresentados na Tabela 6-1. Os valores de R_k e Q_k para o anel de glicose são encontrados como a soma dos valores de R_k e Q_k para os grupos CH e CHO.

Tabela 6-1 Valores dos parâmetros de volume e área superficial dos grupos que formam a maltose e a água

grupo	R_k	Q_k
CH ₂	0,6744	0,540
OH	1,0000	1,200
O	0,2439	0,240
anel de glicose	2,785	1,860
H ₂ O	0,920	1,400

A tabela com os valores de parâmetros de interação de grupos entre os grupos mencionados acima encontra-se no ANEXO 6-1.

6.2 Parte Experimental

A distribuição de pesos moleculares das maltodextrinas utilizadas foi determinada através de análise em cromatógrafo de permeação em gel conforme descrito no capítulo 2 (tópico 2.9). A distribuição contínua de peso molecular foi transformada em uma distribuição discreta baseada no número de moléculas de glicose (Figuras 6-2 e 6-3). O teor de água nos solutos puros foi determinado pelo método Karl Fischer. Os resultados encontram-se na Tabela 6-2, a seguir.

Tabela 6-2 Teor de água nas maltodextrinas

maltodextrina	teor de água (%)
Lozemalt 2001	5,80±0,30
Lozemalt 2030	4,00±0,20

6.3 Resultados e discussão

As Figuras 6-2 e 6-3, a seguir, mostram a distribuição de pesos moleculares das maltodextrinas estudadas. Um histograma foi montado a partir dos resultados do cromatograma. A divisão foi feita com base no número de monômeros de glicose na molécula.

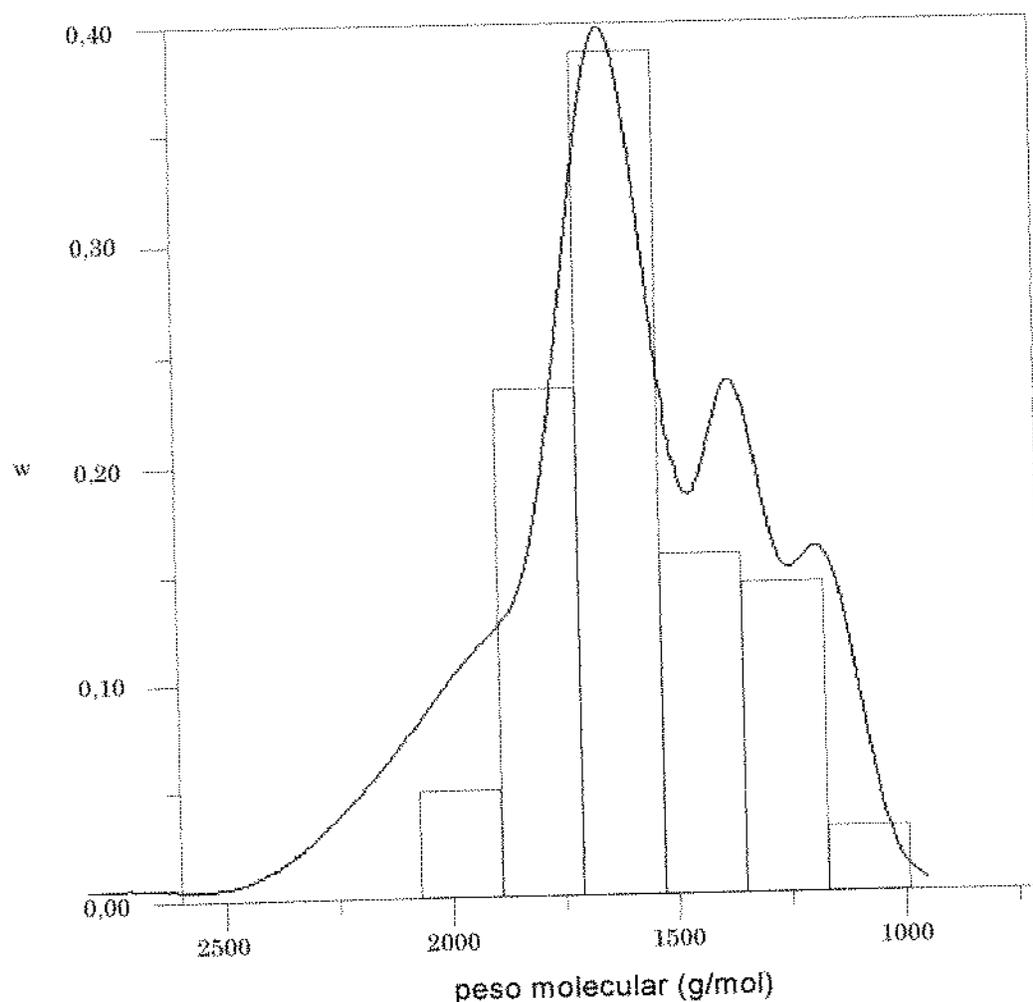


Figura 6-2 Cromatograma de GPC da maltodextrina 2030 associado ao histograma de distribuição de peso molecular

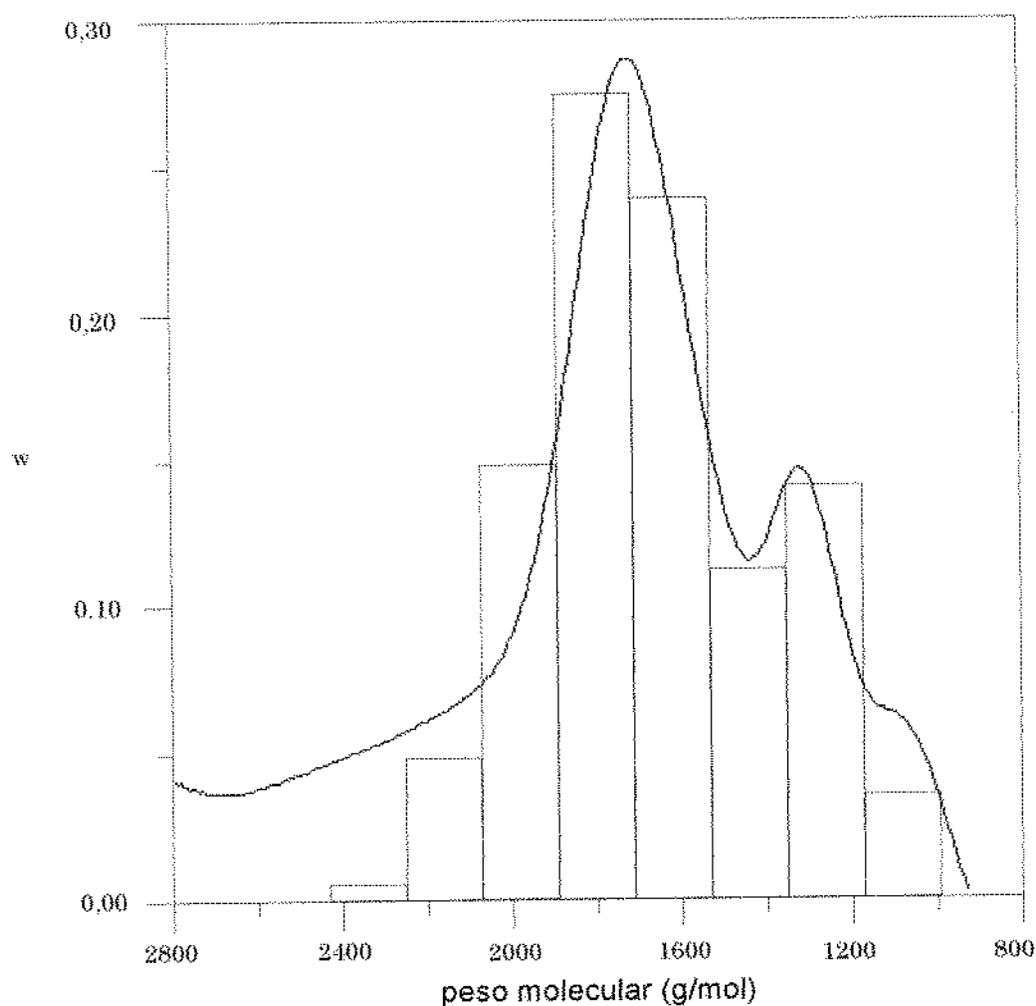


Figura 6-3 Cromatograma de GPC da maltodextrina 2001 associado ao histograma de distribuição de peso molecular

Os resultados da predição são apresentados na Tabela 6-3 abaixo. Nota-se, nas Figuras 6-4 e 6-5 que o modelo não conseguiu descrever bem o comportamento de abaixamento da a_w nas soluções desses polímeros.

Tabela 6-3 Desvios médios obtidos na predição da atividade de água nas soluções de maltodextrinas

maltodextrina	faixa de a_w	desvio (%)*	
		25°C	35°C
Loremalt 2001	0,999 - 0,982	0,43	0,65
Loremalt 2030	0,999 - 0,963	0,89	1,07

*desvio (%) = $\sum \frac{a_{w(calc.)} - a_{w(exp.)}}{a_{w(exp.)}} \times 100 / N$, onde N é o número de dados experimentais

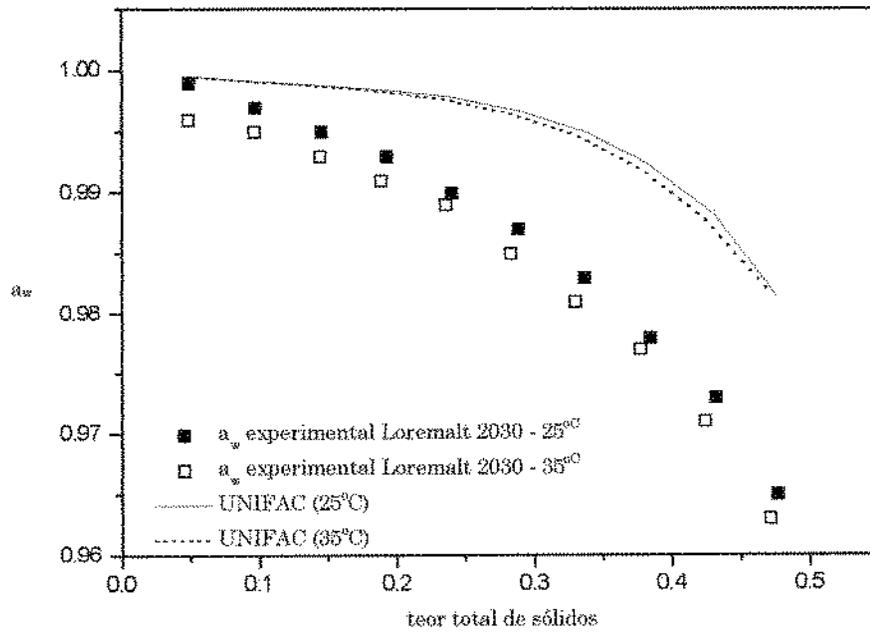


Figura 6-4 Atividade de água experimental e predita pelo modelo UNIFAC para maltodextrina Loremalt 2030

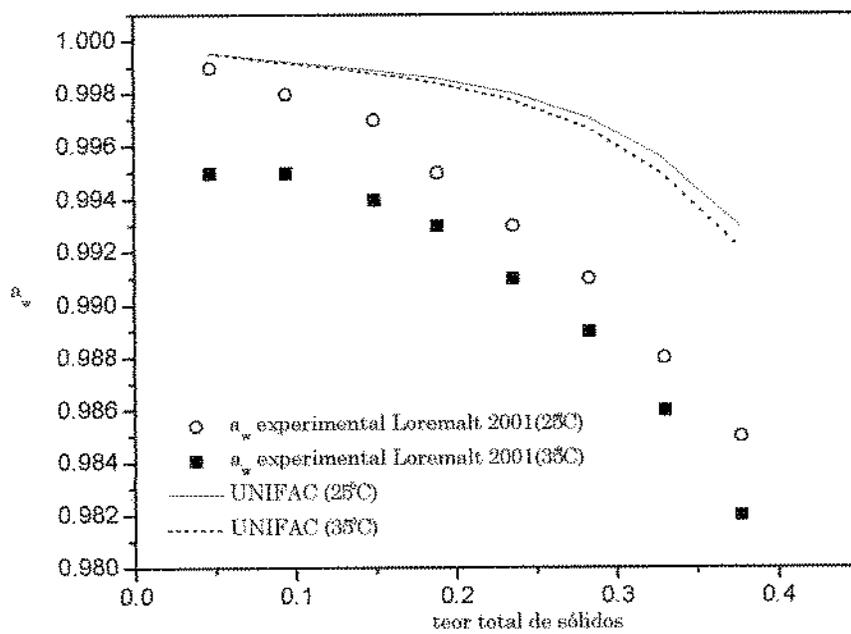


Figura 6-5 Atividade de água experimental e predita pelo modelo UNIFAC para maltodextrina Loremalt 2001

6.4 Conclusões

Como observou-se nas predições, o modelo UNIFAC não descreveu o comportamento correto de abaixamento de atividade de água com a concentração das soluções. Como se trata de um polímero natural, talvez um estudo do seu volume livre seja necessário já que os valores de a_w encontrados com parâmetros de VELEZMORO (1998) e equação UNIFAC original não foram satisfatórios.

Referências

- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M. Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* v 21, p.1086-1099, 1975
- VELEZMORO, C.E.S. *Modelagem e predição de atividade de água em fluidos alimentícios*. Tese de doutorado da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, Brasil, 1998.

ANEXO 6-1

Tabela 6-4 Atividades de água experimentais para as maltodextrinas

Lore malt 2030 (25°C)		Lore malt 2030 (35°)		Lore malt 2001 (25°C)		Lore malt 2001 (35°C)	
w	a _w	w	a _w	w	a _w	w	a _w
0,0482	0,999	0,0482	0,996	0,0472	0,999	0,0472	0,995
0,0970	0,997	0,0964	0,995	0,0943	0,998	0,0943	0,995
0,1448	0,995	0,1440	0,993	0,1495	0,997	0,1495	0,994
0,1924	0,993	0,1885	0,991	0,1885	0,995	0,1885	0,993
0,2399	0,990	0,2354	0,989	0,2356	0,993	0,2356	0,991
0,2882	0,987	0,2828	0,985	0,2828	0,991	0,2828	0,989
0,3360	0,983	0,3299	0,981	0,3299	0,988	0,3299	0,986
0,3839	0,978	0,3768	0,977	0,3769	0,985	0,3769	0,982
0,4313	0,973	0,4239	0,971				
0,4764	0,965	0,4710	0,963				

Tabela 6-5 Parâmetros de interação de grupos do modelo UNIFAC

	anel-gli	OH	CH ₂	CPOH	O	H ₂ O
anel-gli	-	-368.64	11662.2	-248.11	-712.638	-355.065
	-	-0.866	-1.413	-0.2399	-1.939	0.3442
OH	817.24	-	156.4*	2563.15	-1220.2	353.5*
	-0.512	-		1.043	0.701	
CH ₂	-171.71	986.5*	-	-98.55	472.6*	1318*
	-0.302		-	1.736		
CPOH	42.5616	1368.2	1444.34	-	675.54	502.96
	-0.0567	6.6	-2.806	-	1.615	-1.361
O	-266.78	-28.904	2160*	1056.54	-	899.32
	-0.153	0.612		5.65	-	-1.775
H ₂ O	-147.147	-229.1*	300*	209.5	-249.88	-
	0.677			-0.934	-1.114	-

* parâmetros de FREDENSLUND et al. (1975)

CONCLUSÕES FINAIS

Dos resultados obtidos neste trabalho pôde-se chegar às seguintes conclusões:

1. o higrômetro Aqua-Lab CX-2, empregado nas determinações experimentais de atividade de água, mostrou-se preciso para as medidas dessa propriedade ao longo da faixa de a_w estudada entre 1,000 e 0,393 e temperaturas entre 10 e 35°C. Comparações com dados experimentais da literatura comprovaram essa afirmação.
2. para os sistemas contendo polietilenoglicóis, a inclusão de um grupo oxietileno adicionalmente ao conjunto de grupos funcionais dos modelos ASOG e UNIFAC permitiu uma melhor descrição do comportamento desses polímeros em soluções aquosas com relação à capacidade depressora da atividade de água com o aumento da porcentagem de sólidos no sistema. Os menores desvios obtidos das correlações pelo modelo UNIFAC (desvio médio=0,545%) em comparação com os do modelo ASOG (desvio médio=1,499%) ocorreram provavelmente devido ao termo combinatorial do modelo UNIFAC ser mais estruturado que do ASOG e ainda porque a modificação do parâmetro de volume do polímero no modelo UNIFAC possa ter contribuído para uma maior aproximação do modelo para o comportamento real do sistema.
3. nos sistemas polióis-água, a utilização de grupos funcionais CH_nOH ($n=1$ ou 2) mostraram-se eficientes, após ajuste de seus parâmetros, para representar o abaixamento da atividade de água desses sistemas empregando o modelo UNIFAC. No modelo ASOG o reajuste de parâmetros entre os grupos POH (OHs ligados a carbonos consecutivos) e os outros grupos que formam as moléculas da solução permitiu a extensão do uso do modelo para o cálculo da atividade de água em sistemas mais concentrados nos solutos além de fornecer menores desvios para sistemas contendo polióis com 3 a 6 átomos de carbono na molécula.
4. empregando-se o método iterativo para o cálculo das verdadeiras concentrações das espécies decorrentes da dissociação parcial dos aminoácidos e coeficientes de atividade pelo modelo UNIFAC, uma boa predição do pH dessas soluções pode ser obtida se comparada com os valores calculados para o pH ideal. Os valores de atividade de água, entretanto, não foram satisfatórios, sugerindo um reajuste de parâmetros de interação entre grupos dos aminoácidos com água.

5. a predição da atividade de água em soluções de maltodextrinas pelo modelo UNIFAC sugere que um estudo do volume livre desses polímeros naturais seja feito, já que os termos combinatorial e residual do modelo termodinâmico não foram suficientes para representar a depressão da a_w desses sistemas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros é sugerido o uso dos dados experimentais de atividade de água deste trabalho como parte de um banco de dados que inclua outros dados de propriedades físicas e físico-químicas como solubilidade, atividade do soluto, coeficientes de atividade à diluição infinita, etc. para a obtenção, através de correlação de parâmetros de interação, de uma boa descrição do comportamento real dessas soluções aquosas.

Os parâmetros de interação ajustados para os sistemas deste trabalho podem ser usados para a predição da atividade de água em outros sistemas mais complexos que contenham os mesmos solutos. Assim, pode-se fazer uma extensão do trabalho para sistemas de interesse industrial.

Também é sugerido um estudo termodinâmico mais aprofundado de soluções contendo polímeros naturais (como pectina, xantanas, carragenanas, etc.) além das maltodextrinas utilizadas neste trabalho. Esses polímeros, por serem geralmente polidispersos apresentam distribuição contínua de pesos moleculares. A representação de uma distribuição discreta como a que foi realizada neste trabalho pode levar a erros quando modelos termodinâmicos são empregados para a determinação dos coeficientes de atividade. Dessa maneira, o uso da termodinâmica contínua nesses casos pode ser uma ferramenta útil para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes nessas soluções.