

Eliana Paula Ribeiro  
Elisena A. G. Seravalli

# Química de Alimentos

2.<sup>a</sup> edição revista



**INSTITUTO  
MAUÁ DE TECNOLOGIA**

**Blucher**



//

---

**Blucher**

ELIANA PAULA RIBEIRO  
ELISENA A. G. SERAVALLI

# QUÍMICA DE ALIMENTOS

2.<sup>a</sup> edição revista



MAUÁ

INSTITUTO  
MAUÁ DE TECNOLOGIA

*Química de alimentos*

© 2007 Eliana Paula Ribeiro

Elisena A. G. Seravalli

2ª edição – 2007

6ª reimpressão – 2015

Editora Edgard Blücher Ltda.

# Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

[contato@blucher.com.br](mailto:contato@blucher.com.br)

[www.blucher.com.br](http://www.blucher.com.br)

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios, sem autorização escrita da Editora.

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blücher Ltda.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ribeiro, Eliana Paula

Química de alimentos / Eliana Paula Ribeiro, Elisena A. G. Seravalli. 2ª edição – São Paulo: Blucher, 2007.

Bibliografia.

ISBN 978-85-212-0366-7

1. Alimentos – Análise 2. Alimentos – Composição I. Seravalli, Elisena A. G. II. Título.

03-6921

CDD-664

Índices para catálogo sistemático:

1. Química de alimentos: Tecnologia 664

# APRESENTAÇÃO

O Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia em convênio com a Editora Edgard Blücher Ltda. traz a público o livro **QUÍMICA DE ALIMENTOS** — escrito pelas Professoras Eliana Paula Ribeiro e Elisena Aparecida Guastaferrero Seravalli.

Esta ação do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia fundamenta-se nos seus objetivos estatutários de promover o ensino técnico e científico em grau universitário e em todos os demais graus, visando à formação de recursos humanos altamente qualificados nos seus campos de atuação, como contribuição ao desenvolvimento social e econômico do país.

Mantido pelo Instituto Mauá de Tecnologia, o Centro Universitário compreende a Escola de Engenharia Mauá, a Escola de Administração Mauá e o Centro de Educação Continuada em Engenharia e Administração.

As duas autoras, professoras da Escola de Engenharia Mauá, desenvolvem intensa atividade de pesquisa e ensino de graduação e de pós-graduação na área de Engenharia de Alimentos.

Esta publicação oferece aos estudantes e profissionais informações detalhadas sobre os principais constituintes dos alimentos e as transformações, físicas e químicas, a que estes constituintes estão sujeitos antes, durante e após o processamento do alimento. A apresentação dos assuntos no livro obedece a uma divisão prática, didática e de fácil acesso à informação, tornando-o uma referência tanto para os estudantes como para os profissionais da área da Engenharia de Alimentos.

Com esta publicação, o Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia amplia sua contribuição para o desenvolvimento do ensino superior na área tecnológica.

São Paulo, 11 de dezembro de 2003

Prof. Otávio de Mattos Silveiras

*Reitor*

Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia



# PREFÁCIO

Este livro foi escrito com o objetivo de oferecer um texto básico e acessível sobre Química de Alimentos aos estudantes e profissionais da área de alimentos. A idéia foi a de elaborar um texto prático e resumido, mas, caso seja necessário um tratamento mais aprofundado dos assuntos em questão, sugerimos que a bibliografia utilizada e relacionada no final de cada capítulo também seja consultada.

Com base em nossa experiência em ministrar a disciplina Química de Alimentos por mais de dez anos aos alunos do curso de graduação em Engenharia de Alimentos da Escola de Engenharia Mauá, decidimos transformar o material fornecido aos alunos sob a forma de apostilas e de textos num livro. Neste livro foram abordados os principais componentes presentes num alimento e suas alterações ao longo dos principais processos utilizados pela indústria de alimentos.

Várias pessoas contribuíram, direta ou indiretamente, para a publicação deste livro e gostaríamos de agradecer a algumas delas. Ao Professor Walter Borzani, agradecemos o estímulo e esclarecimento de dúvidas durante a redação e a revisão geral. Nossos sinceros agradecimentos àqueles que colaboraram de forma valiosa para melhor elaborar alguns capítulos como “Carboidratos” pelo Professor José Luiz Feijfar, “Água” pelo Professor Otávio de Mattos Silveiras e pela Professora Alessandra Faria Baroni, a revisão geral pelo Professor Marcello Nitz, e a elaboração da capa por Everaldo Pereira.

Um agradecimento especial à nossa amiga, Professora Antonia Miwa Iguti, pela redação do capítulo sobre “Proteínas”.

Agradecemos, também, aos nossos colegas dos cursos de Engenharia Química e de Alimentos do CEUN-IMT o incentivo e a colaboração e, principalmente, ao Instituto Mauá de Tecnologia as facilidades concedidas para o desenvolvimento deste trabalho.

São Caetano do Sul, SP.  
dezembro de 2003

*As autoras*

## LIVROS PUBLICADOS PELA EDITORA EDGARD BLÜCHER LTDA., EM CONVÊNIO COM O INSTITUTO MAUÁ DE TECNOLOGIA.

1. **Rozenberg**, Izrael Mordka  
*Química Geral*  
São Paulo : IMT/Edgard Blücher
2. **França**, Luis Novaes Ferreira; **Matsumara**, Amadeu Zenjiro  
*Mecânica Geral*  
São Paulo : IMT/Edgard Blücher
3. **Freitas**, Moacyr de  
*Infra-estrutura de pontes de vigas; distribuição de ações horizontais, método geral de cálculo*  
São Paulo : IMT/Edgard Blücher
4. **Ara**, Amilton Braio; **Musetti**, Ana Villares; **Schneiderman**, Boris  
*Introdução à Estatística*  
São Paulo : IMT/Edgard Blücher

# CONTEÚDO

## 1 ÁGUA

1.1	Introdução .....	1
1.2	Propriedades física da água .....	2
1.3	A molécula de água .....	4
1.4	Associação entre as moléculas de água .....	6
1.5	Estrutura no estado sólido .....	7
1.6	Interações de água com sólidos.....	9
1.7	Atividade da água e a conservação de alimentos .....	12
1.8	Mobilidade da água e transição vítrea.....	22
1.9	Nomenclatura.....	29
1.10	Bibliografia.....	30

## 2 CARBOIDRATOS

2.1	Introdução .....	33
2.2	Monossacarídeos .....	34
2.3	Glicosídeos.....	43
2.4	Oligossacarídeos.....	44
2.5	Reações químicas de carboidratos .....	46
2.6	Propriedades funcionais de mono e oligossacarídeos em alimentos.....	54
2.7	Amido.....	58
2.8	Glicogênio .....	68
2.9	Celulose .....	68
2.10	Hemiceluloses .....	70
2.11	Pectinas .....	71
2.12	Gomas .....	75
2.13	Bibliografia.....	83

**3 PROTEÍNAS**

3.1	Introdução .....	85
3.2	Aminoácidos .....	87
3.3	Peptídeos .....	96
3.4	Proteínas .....	97
3.5	Bibliografia .....	110

**4 LIPÍDEOS**

4.1	Introdução .....	111
4.2	Classificação geral .....	112
4.3	Composição e estrutura dos lipídeos .....	113
4.4	Reações químicas .....	126
4.5	Propriedades físicas de lipídeos .....	138
4.6	Bibliografia .....	143

**5 PIGMENTOS**

5.1	Introdução .....	145
5.2	Compostos heterocíclicos com estrutura tetrapirrólica .....	146
5.3	Compostos de estrutura isoprenóide .....	154
5.4	Flavonóides .....	157
5.5	Betalainas .....	164
5.6	Taninos .....	166
5.7	Pigmentos quinoídais .....	166
5.8	Riboflavina e riboflavina 5' fosfato .....	167
5.9	Bibliografia .....	167

**6 VITAMINAS**

6.1	Introdução .....	169
6.2	Vitaminas lipossolúveis .....	170
6.3	Vitaminas hidrossolúveis .....	174
6.4	Outras vitaminas .....	181
6.5	Estabilidade de vitaminas .....	182
6.6	Bibliografia .....	183

# 1. Água

## 1.1 INTRODUÇÃO

A água é um componente essencial aos seres vivos. É um composto que desempenha funções importantes como, por exemplo, estabilizador da temperatura do corpo, transportador de nutrientes e de produtos de degradação, reagente e meio de reação, estabilizador da conformação de polímeros formados por biomoléculas, facilitador do comportamento dinâmico de macromoléculas, etc.

A água pode ocorrer como componente intracelular ou extracelular, em vegetais e animais, e apresenta-se com teor variável nos diferentes alimentos, conforme dados apresentados na Tabela 1.1.



**TABELA 1.1 — Teores de água de alguns alimentos**

<b>Alimento</b>	<b>Teor de água (g/100 g)</b>
Carnes	50—70
Maçã, laranja	85—90
Tomate, morango	90—95
Cenoura, batata	80—90
Aspargo, lentilha	90—95
Arroz cru, milho cru	12—15
Leite em pó, ovo desidratado	9—12
Queijo prato	40—45
Pão francês	30—35
Leite	87—89

Fonte: Franco (1992).

A água na quantidade, localização e estrutura adequada é essencial para o processo vital, influencia na textura, na aparência, no sabor e na deterioração química e microbiológica dos alimentos. Quanto maior o teor de água de um alimento, maior é sua sensibilidade à deterioração e é por isso que a maioria dos métodos de preservação de alimentos baseia-se na remoção da água pela secagem, na redução da mobilidade da água por congelamento ou, ainda, na adição de solutos.

## **1.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DA ÁGUA**

Nas Tabelas 1.2 e 1.3 são apresentadas algumas das constantes físicas da água no estado líquido e no estado sólido (gelo). Quando as propriedades físicas da água são comparadas com as de moléculas de peso molecular e composição atômica semelhantes às da água (Tabela 1.4), como metano ( $\text{CH}_4$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e ácido fluorídrico ( $\text{HF}$ ), verifica-se que a água apresenta pontos de fusão e de ebulição muito mais elevados que aqueles para essas substâncias. A água apresenta também altos valores de tensão superficial, constante dielétrica, calor específico e calor de mudança de fase (fusão, vaporização ou sublimação) (Tabelas 1.2 e 1.3). Os altos valores das propriedades caloríficas da água são importantes nas operações de processamento de alimentos como secagem e congelamento. A água apresenta um valor moderadamente baixo para densidade e uma capacidade não usual de se expandir na solidificação, que pode resultar em um dano estrutural do alimento quando congelado. Além disso, a condutividade térmica da água líquida é maior que a de outros líquidos, e a condutividade térmica da água no estado sólido é maior que a de outros sólidos não-metálicos.

**TABELA 1.2 — Propriedades físicas da água**

Constantes físicas	Valores
Peso molecular	18,01534
Ponto de fusão (101,325 kPa)	0,00 °C
Ponto de ebulição (101,325 kPa)	100,00 °C
Temperatura crítica	373,99 °C
Pressão crítica	22,064 MPa
Ponto triplo	0,0099 °C e 0,610 kPa
Calor de fusão a 0 °C e 101,325 kPa	6,01 kJ/mol
Calor de vaporização a 101,325 kPa	40,6 kJ/mol
Calor de sublimação a 0 °C e 101,325 kPa	50,91 kJ/mol

Fonte: adaptado de Fennema (1996).

**TABELA 1.3 — Propriedades físicas da água nos estados líquidos e sólido (gelo) em função da temperatura**

Constantes físicas	20 °C	0 °C	0 °C (gelo)	-20 °C (gelo)
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	0,9982	0,9998	0,9168	0,9193
Viscosidade (Pa·s)	1,002 x 10 <sup>-3</sup>	1,793 x 10 <sup>-3</sup>	—	—
Tensão superficial (em relação ao ar) (N/m <sup>2</sup> )	72,75 x 10 <sup>-3</sup>	75,6 x 10 <sup>-3</sup>	—	—
Pressão de vapor (Pa)	2,337 x 10 <sup>3</sup>	6,104 x 10 <sup>2</sup>	6,104 x 10 <sup>2</sup>	1,034 x 10 <sup>2</sup>
Calor específico (kJ/kg·K)	4,1819	4,2177	2,1009	1,9544
Constante dielétrica estática	80,36	80,00	91,00	98,00
Condutividade térmica (W/mK)	5,983 x 10 <sup>2</sup>	5,644 x 10 <sup>2</sup>	22,40 x 10 <sup>2</sup>	24,33 x 10 <sup>2</sup>
Difusividade térmica (m <sup>2</sup> /s)	1,4 x 10 <sup>-5</sup>	1,3 x 10 <sup>-5</sup>	1,1 x 10 <sup>-4</sup>	1,1 x 10 <sup>-4</sup>

Fonte: adaptada de Fennema (1996).

A condutividade térmica da água no estado sólido (gelo) a 0 °C é aproximadamente quatro vezes maior que o da água líquida na mesma temperatura (Tabela 1.3), indicando que o gelo irá conduzir energia térmica mais rapidamente que a água imobilizada. A difusividade térmica da água e do gelo é muito importante, uma vez que esses valores

indicam a velocidade com a qual as formas sólidas e líquidas da água sofrem mudanças de temperatura. A água no estado sólido apresenta uma difusividade térmica de, aproximadamente, nove vezes maior que a da água líquida (Tabela 1.3), indicando que, em um dado meio, quando submetido ao mesmo gradiente de temperatura, a água no estado sólido sofrerá mudanças de temperatura em uma velocidade maior que a água líquida.

**TABELA 1.4 — Valores de ponto de fusão, de ebulição e de calor de vaporização de algumas substâncias à pressão de 101,325 kPa**

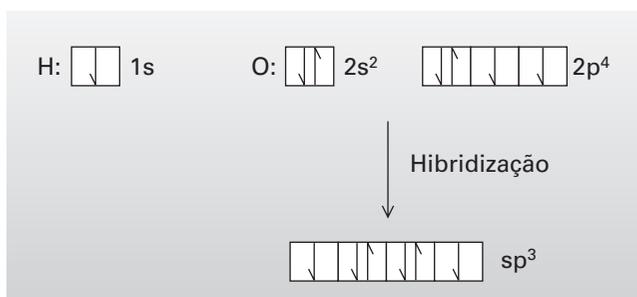
Substância	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Calor de vaporização (kJ/kg)
CH <sub>4</sub>	-184	-161	0,58
NH <sub>3</sub>	-78	-33	1,37
HF	-92	19	1,51
H <sub>2</sub> O	0	100	2,27

Fonte: adaptada de Fennema (1985).

## 1.3 A MOLÉCULA DE ÁGUA

As propriedades da água são atribuídas à estrutura de sua molécula e a sua habilidade de formar pontes de hidrogênio com outras moléculas de água, e também à formação de estruturas típicas nos estados líquido e sólido.

A interação química entre dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio é formada pela interação de elétrons nos orbitais atômicos (Figura 1.1). O hidrogênio, através do elétron no orbital 1s, forma uma ligação covalente sigma ( $\sigma$ ) com um orbital híbrido  $sp^3$  do oxigênio, e o outro orbital híbrido do oxigênio, com um elétron, forma a mesma ligação sigma com um outro átomo de hidrogênio. Cada uma dessas ligações sigma tem uma energia de dissociação de 460,6 kJ/mol.

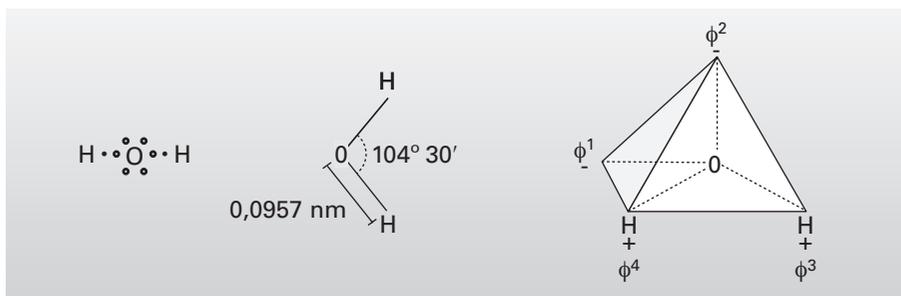


**FIGURA 1.1** Representação dos orbitais atômicos de hidrogênio e oxigênio.

Em função do fato de dois dos orbitais híbridos do oxigênio interagirem com o de hidrogênio formando a ligação sigma, e dos dois pares restantes de elétrons não-ligantes do oxigênio estenderem-se acima e abaixo do átomo de oxigênio, a estrutura da água apresenta a forma de um tetraedro distorcido (Figura 1.2). O tetraedro perfeito possui um ângulo de ligação de  $109^{\circ}28'$  e a molécula de água apresenta um ângulo de ligação de  $104^{\circ}$  e  $30'$ , e a distância entre os núcleos dos átomos de hidrogênio e oxigênio é de  $0,0957$  nm. Esse menor ângulo de ligação é devido à existência de um efeito repulsivo entre os dois pares de elétrons não ligantes do oxigênio, que reduz o ângulo de ligação entre os dois átomos de hidrogênio e oxigênio. Os elétrons em orbitais ligantes, ou seja, entre H e O, estão deslocados para o lado do oxigênio devido ao alto valor de eletronegatividade do oxigênio (atrai os elétrons para si), produzindo uma carga positiva em cada um dos hidrogênios e duas cargas negativas no oxigênio.

A molécula de água apresenta um alto momento dipolar, o mais alto entre todas as moléculas triatômicas. Esse alto valor de momento dipolar é devido ao fato de a molécula possuir diferenças de cargas e ser não linear.

A estrutura tetraédrica da molécula de água confere-lhe uma baixa densidade molecular e volume, enquanto a diferença de cargas resulta em um alto valor de constante dielétrica. Estas características, juntamente com o alto momento dipolar, são as responsáveis pelas características especiais da água como solvente. Seu pequeno volume permite sua penetração nas estruturas cristalinas e entre moléculas de grandes dimensões. Suas características elétricas e o seu momento dipolar permitem a sua participação em ligações iônicas e covalentes e a sua alta constante dielétrica é um fator importante na solvatação e separação de íons.



**FIGURA 1.2** Representação da estrutura tetraédrica da água e de seu ângulo de ligação. Onde  $\phi^1$  e  $\phi^2$  representam os pólos negativos e  $\phi^3$  e  $\phi^4$ , os pólos positivos da estrutura da molécula da água.

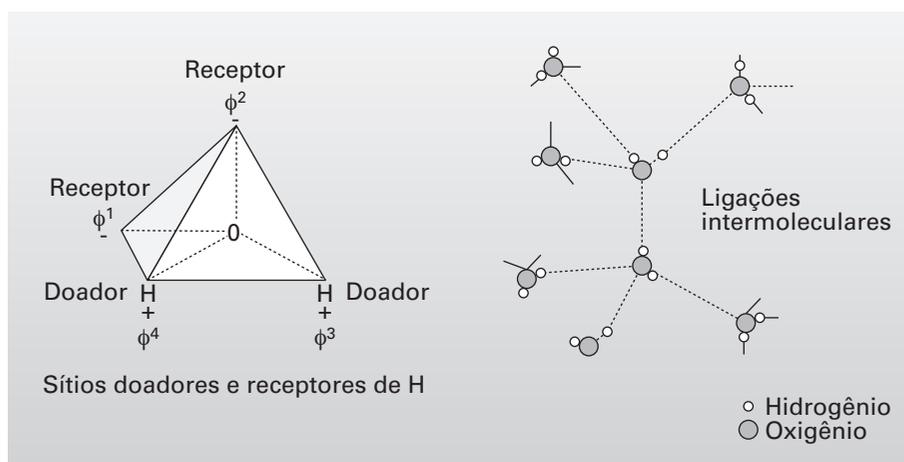
## 1.4 ASSOCIAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS DE ÁGUA

Cada molécula de água pode ligar quatro outras moléculas de água. As forças intermoleculares são muito fortes e esse comportamento pode ser atribuído à capacidade que a molécula de água tem para estabelecer pontes de hidrogênio tridimensionais.

A ponte de hidrogênio é uma ligação eletrostática dipolo-dipolo com baixo nível energético (4,19 a 41,9 kJ/mol), quando comparada com as ligações covalentes (aproximadamente 334,94 kJ/mol). Esse tipo de ligação ocorre entre o hidrogênio e átomos eletronegativos, como flúor, oxigênio e nitrogênio, e ela é mais forte quanto mais eletronegativos forem os átomos ( $F > O > N$ ) ligados ao hidrogênio. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o outro átomo, mais estável será a ligação (menor energia) e menor será a distância entre os átomos. Para as pontes de hidrogênio envolvendo o oxigênio, a energia de dissociação é de aproximadamente 20 kJ/mol.

A água é constituída de hidrogênio e oxigênio, o qual é fortemente eletronegativo e, como foi visto, em função dessa forte eletronegatividade ele atrai para si os elétrons do hidrogênio. O hidrogênio adquire carga positiva e um mínimo campo elétrico, enquanto o oxigênio tem carga negativa. Os dois átomos de hidrogênio, cada um com uma carga positiva, estão localizados em dois vértices de um tetraedro imaginário (Figura 1.2), de forma que esses dois vértices podem ser representados como linhas de força positivas e, são, portanto, sítios doadores de hidrogênio. Os outros dois vértices do tetraedro são ocupados pelos pares de elétrons não ligantes do oxigênio, apresentando cargas negativas e constituindo-se em duas linhas de forças negativas e, portanto, em dois sítios receptores de hidrogênio (Figura 1.3).

Em virtude dessas quatro linhas de força, cada molécula de água é capaz de fazer ligações do tipo pontes de hidrogênio com quatro outras moléculas de água. Em função do fato de cada molécula de água apresentar o mesmo número de sítios doadores e



**FIGURA 1.3** Representação das linhas de força na molécula de água e de suas ligações intermoleculares. Onde  $\phi^1$  e  $\phi^2$  representam os pólos negativos e  $\phi^3$  e  $\phi^4$ , os pólos positivos na estrutura da molécula da água.

receptores de hidrogênio, arrançados de forma a permitir pontes de hidrogênio tridimensionais, faz com que as forças entre as moléculas de água sejam muito fortes e maiores que as de outras moléculas que também fazem pontes de hidrogênio, como HF e NH<sub>3</sub> (Tabela 1.4). A amônia e o ácido fluorídrico não apresentam o mesmo número de sítios doadores e receptores de hidrogênio e, portanto, não fazem pontes de hidrogênio tridimensionais. Em função disso, suas estruturas são mais abertas e suas ligações mais fracas. A capacidade da água de estabelecer pontes de hidrogênio tridimensionais explica suas propriedades pouco comuns como altos pontos de fusão e ebulição, tensão superficial, e outras, uma vez que esses altos valores estão relacionados com uma quantidade maior de energia necessária para quebrar as pontes de hidrogênio intermoleculares.

A água pura contém, além das moléculas de HOH, outros constituintes em quantidades muito pequenas. Estão presentes os isótopos <sup>16</sup>O, <sup>1</sup>H, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O, <sup>2</sup>H (deutério) e <sup>3</sup>H (trítio), num total de dezoito variantes isótopos de HOH. A água também contém partículas iônicas, como íons hidroxônio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) e seus isótopos.

A água líquida encontra-se em constante movimento com formação e ruptura de ligações. Para que a água passe para o estado vapor é necessário fornecer energia para romper as pontes de hidrogênio, energia essa que correspondente ao calor latente de vaporização da água. No estado vapor, as moléculas de água ficam livres e mais afastadas, ocupando um maior volume. Para que a água passe para o estado sólido é necessário retirar energia do sistema e diminuir os movimentos das moléculas. No estado sólido, a água adquire uma estrutura mais ordenada, o retículo cristalino, sem moléculas livres.

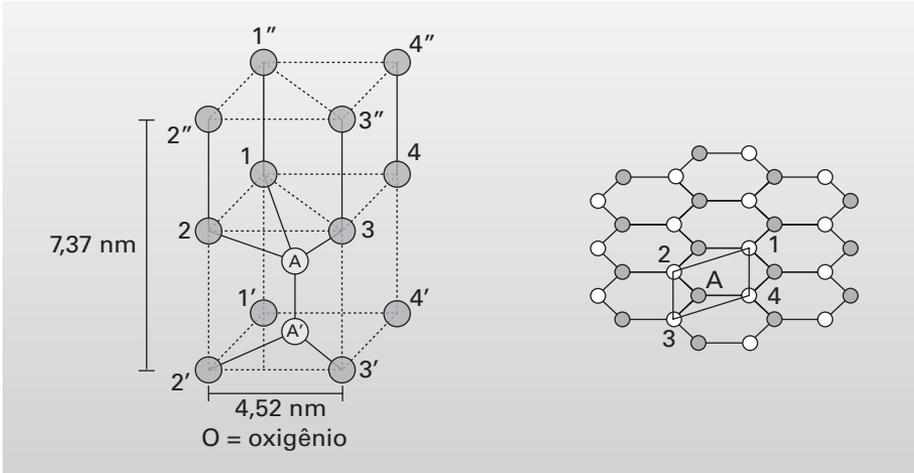
## 1.5 ESTRUTURA NO ESTADO SÓLIDO

A água no estado sólido (gelo) apresenta uma estrutura com geometria hexagonal simétrica. Cada molécula de água pode associar-se a outras quatro moléculas (número de coordenação quatro). A energia da ligação das pontes de hidrogênio no gelo atinge 20 kJ/mol. Essa estrutura apresenta espaços livres, fazendo com que o gelo tenha volume específico maior que o da água no estado líquido. Na ponte de hidrogênio, o átomo de hidrogênio está situado a 0,10 nm de um átomo de oxigênio e 0,176 nm de outro. A estrutura hexagonal do gelo é apresentada na Figura 1.4.

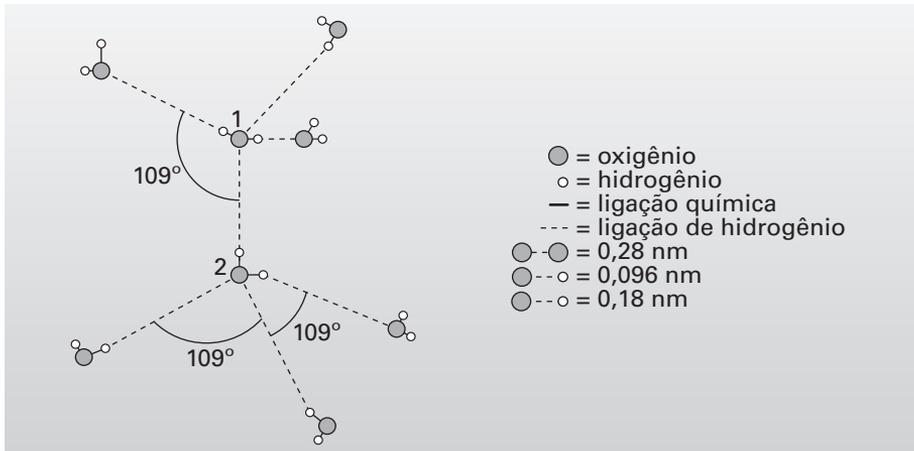
Quando se observa a estrutura do gelo (Figura 1.4), a estrutura simétrica hexagonal torna-se facilmente visível. A estrutura tetraédrica da água é evidente quando se observa a molécula A e seus vizinhos 1, 2 e 3 visíveis, o 4 está no plano abaixo da molécula. O gelo não é um sistema estático e nem homogêneo. A mobilidade de algumas moléculas da água no estado sólido tem certa relação com a velocidade de deterioração de alimentos e de materiais biológicos armazenados em baixas temperaturas.

Cada molécula de água no estado sólido (gelo) tem quatro linhas de força de atração num espaçamento tetraédrico (Figura 1.5) e é potencialmente capaz de se associar por meio de pontes de hidrogênio a quatro outras moléculas de água. Nesse arranjo, cada átomo de oxigênio faz ligações covalentes com 2 átomos de hidrogênio, cada um a uma distância de 0,096 nm e forma pontes de hidrogênio com outros 2 átomos de hidrogênio, cada um a uma distância de 0,180 nm. Isto resulta numa estrutura tetraédrica aberta com

átomos de oxigênio adjacentes espaçados por 0,276 nm e separados por átomos de hidrogênio. Todos os ângulos de ligação são de aproximadamente  $109^\circ$  (Figura 1.5). Quando ocorre a mudança de estado de sólido para líquido, a rigidez é perdida, mas a água líquida ainda mantém um grande número de redes semelhantes àsquelas encontradas no estado sólido, porém, isto não implica num arranjo idêntico ao do gelo na forma cristalina. Algumas dessas diferenças são explicadas pelo fato de o ângulo de ligação da água ser menor que o do gelo e também pela diferença na distância média entre átomos de oxigênio na água líquida (0,310 nm) e no estado sólido (0,276 nm).



**FIGURA 1.4** Representação da estrutura da água no estado sólido.

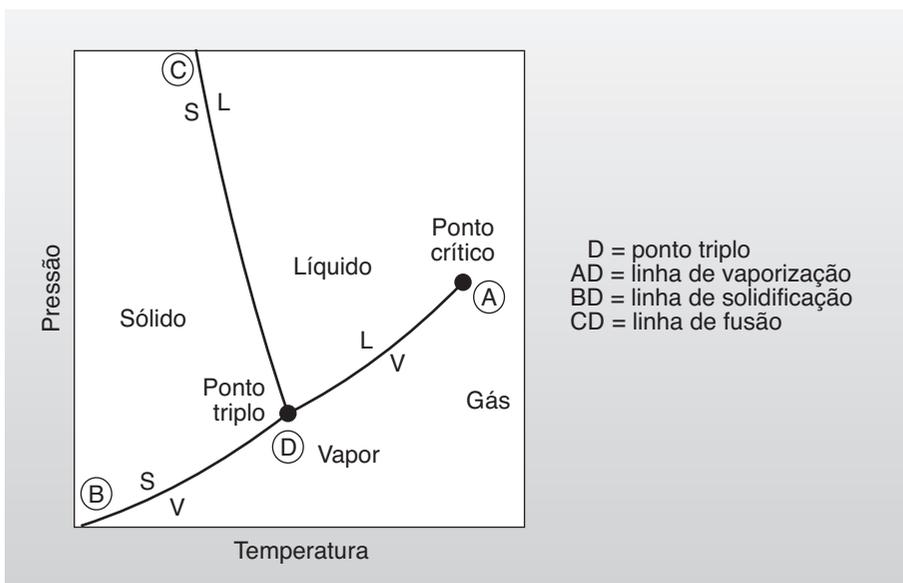


**FIGURA 1.5** Arranjo das ligações de hidrogênio das moléculas de água no estado sólido.

No congelamento, as moléculas de água se associam de maneira ordenada para formar uma estrutura rígida que é mais aberta (menos densa) que a forma líquida, contudo, permanece ainda um movimento considerável de átomos e moléculas no gelo logo abaixo do ponto de congelamento.

A 0 °C a água contém redes semelhantes àsquelas encontradas no gelo. Nessa temperatura, aproximadamente metade das pontes de hidrogênio presentes a -183 °C permanecem intactas e a 100 °C, 1/3 ainda estão intactas. Todas as pontes de hidrogênio se quebram quando a água líquida a 100 °C se transforma em vapor a 100 °C, o que explica o grande calor de vaporização da água.

O diagrama de fase (Figura 1.6) indica a existência de três fases: sólido, líquido e vapor, apresentando linhas de equilíbrio: linha de pressão de vapor (AD), linha de pressão de fusão (CD) e linha de pressão de sublimação (BD), que separam as três fases. Essas linhas se encontram em um ponto chamado de ponto triplo (D), no qual as três fases coexistem em equilíbrio. Observando a figura, verifica-se que quando o gelo saturado é aquecido a pressões inferiores à do ponto triplo (0,6105 kPa), transforma-se em vapor. O gelo nessa pressão pode ser aquecido e simplesmente ter sua temperatura elevada até à condição de saturação, quando passa a sublimar. Esta é à base do método de secagem denominado de liofilização.



**FIGURA 1.6** Diagrama de fases da água líquida. Fonte: SONNTAG et. al. (2002)

## 1.6 INTERAÇÕES DA ÁGUA COM SÓLIDOS

A adição de sólidos à água resulta em alteração das suas propriedades e também do sólido adicionado. Em vista de suas características, a água interage fortemente com substâncias hidrofílicas (afinidade pela água), por meio de ligações iônicas, dipolo-dipolo ou covalentes, o que resulta em alterações na estrutura e mobilidade da água e na estrutura e reatividade das substâncias hidrofílicas. As substâncias hidrofóbicas (aversão à água) apresentam afinidade por meios hidrofóbicos.

A água presente nos alimentos encontra-se em duas formas, ou seja, água livre e água ligada. Alguns autores dividem a água encontrada em alimentos em água ligada, água de capilar e água livre.

### 1.6.1 Água ligada e água livre

A água ligada é definida como a água em contato com solutos e outros constituintes não aquosos, que exibe mobilidade reduzida e que não congela a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Portanto, a água ligada não se comporta da mesma forma que a água pura. O teor de água livre varia com o tipo de alimento. Existem vários graus de ligação da água e, em função desse fato, a água ligada é subdividida em água constitucional, água vicinal e água de multicamadas. A água ligada está presente em quantidades muito pequenas no alimento (por exemplo, em batata, a quantidade de água ligada está em torno de 0,090 g de água/g de matéria seca), e não está disponível para o crescimento de microrganismos nem para reações enzimáticas.

- *Água constitucional*: representa uma pequena fração da água presente em alimentos com alto teor de umidade. É a água ligada mais fortemente aos constituintes não aquosos do alimento, através de ligações iônicas. Pode ser imaginada como sendo a primeira camada de água adjacente aos constituintes não aquosos do alimento (sólidos).
- *Água vicinal*: representa a próxima camada de água adjacente à água constitucional. Ocupa os sítios mais próximos da maioria dos grupos hidrofílicos presentes nos constituintes não aquosos.
- *Água de multicamadas*: representa a água ligada em menor intensidade que a água vicinal. Seria a água ligada de forma mais fraca aos constituintes não aquosos do alimento, mas que ainda possui uma intensidade de ligação com os solutos que não lhe permite comportar-se como água pura.

Além da água ligada quimicamente ao alimento, pequena quantidade de água, presente em alguns sistemas celulares, pode exibir mobilidade reduzida e menor pressão de vapor que a água pura devido ao seu confinamento físico em capilares com diâmetros menores ou iguais a  $0,10\text{ }\mu\text{m}$ . A maior parte dos alimentos possui capilares com diâmetros que variam de 10 a  $100\text{ }\mu\text{m}$ .

A água livre presente no alimento é a água que apresenta as mesmas propriedades da água pura, que está disponível para o crescimento de microrganismos e para reações enzimáticas, mas que não flui livremente do alimento quando o mesmo é cortado.

O termo *capacidade de ligar água* é utilizado para descrever a habilidade de uma matriz de moléculas, normalmente macromoléculas, de aprisionar grandes quantidades de água e prevenir, assim, sua exudação. Essa água não flui livremente do alimento, mas é facilmente retirada durante o processo de secagem e convertida em gelo durante o congelamento. Esse tipo de água constitui a principal fração da água presente nos alimentos e quaisquer alterações na sua quantidade ou forma de ligação com os sólidos afeta a qualidade do alimento. Por exemplo, quando a carne é submetida à cocção, as proteínas são desnaturadas, perdendo a capacidade de ligar água. Conseqüentemente, a carne perde massa e se torna mais dura.

## 1.6.2 Ligações da água com sólidos

As moléculas são divididas em dois grupos, em função da sua capacidade de interagir com a água: substâncias hidrofílicas (afinidade pela água) e hidrofóbicas (aversão pela água). As substâncias hidrofílicas são polares e capazes de estabelecer ligações iônicas, pontes de hidrogênio ou ligações covalentes com a água. As substâncias hidrofóbicas são de natureza apolar.

A água, que interage com os íons e grupos iônicos presentes, é a aquela que se liga mais fortemente com os constituintes sólidos do alimento. As ligações iônicas são muito mais fortes que as ligações pontes de hidrogênio, mas muito mais fracas que as ligações covalentes. A estrutura normal da água pura é rompida, quando da adição de solutos dissociáveis, como exemplo, sais inorgânicos (NaCl), que não possuem nem sítios doadores nem receptores de hidrogênio e que fazem ligações iônicas com a água. A capacidade de um íon ou grupo iônico de alterar a estrutura da água é função da intensidade de seu campo elétrico.

A interação da água com grupos polares neutros (sem carga), capazes de fazer pontes de hidrogênio, é a mais encontrada em alimentos. Quando uma substância, com estes grupos polares for adicionada à água, ela irá estabelecer novas pontes de hidrogênio, de tal maneira que as pontes de hidrogênio já existentes entre as moléculas de água serão substituídas.

A adição de substâncias hidrofóbicas, apolares, à água (tais como os hidrocarbonetos, os ácidos graxos, os triglicérides, proteínas e outros) é termodinamicamente desfavorável devido à redução na entropia. Essa redução na entropia decorre do aumento de ligações ponte de hidrogênio entre as moléculas de água adjacentes aos grupos apolares, provocado pela repulsão entre as moléculas de água e os grupos apolares. Existem dois tipos de estrutura que podem ser formadas em decorrência da adição de substâncias hidrofóbicas à água: hidratos clatratos e micelas.

Os hidratos clatratos são estruturas cristalinas semelhantes aos cristais de gelo, formados por moléculas de água unidas por pontes de hidrogênio em estruturas, semelhantes a uma gaiola, capazes de aprisionar moléculas com grupos hidrofóbicos. Essas moléculas aprisionadas nesse tipo de estrutura são de baixo peso molecular e apresentam forma e tamanho adequados para ficarem presas, tais como: dióxido de carbono, dióxido de enxofre, álcool etílico, óxido de etileno, aminas de cadeia curta.

A formação de micelas ocorre principalmente com as proteínas, estruturas dotadas de grupos polares e apolares. As proteínas em meio aquoso organizam-se na forma esférica, sendo que seus grupos polares ficam na superfície da esfera e os grupos hidrofóbicos na parte interna. As interações entre os grupos hidrofóbicos são forças do tipo Van der Waals. Esse tipo de estrutura (a micela) é alterada por mudanças nas condições do meio, tais como pH, temperatura, concentração salina, etc.

## 1.7 ATIVIDADE DE ÁGUA E A CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS

### 1.7.1 Introdução

A deterioração de um alimento é, normalmente, resultante do crescimento de microrganismos, atividade enzimática e reações químicas, as quais, na sua maioria, dependem da presença de água. Perecibilidade é o termo utilizado para designar a facilidade com que um alimento se deteriora.

Observou-se que vários alimentos com o mesmo teor de água diferem significativamente em perecibilidade. Isto é atribuído ao fato de a água estar presente no alimento, porém, sem estar disponível para o crescimento de microrganismos e reações, já que está ligada aos constituintes sólidos do alimento e/ ou apresentando mobilidade reduzida e não se comportando como água pura.

O termo atividade de água foi criado para designar o quanto de água está disponível no alimento, ou seja, para indicar a intensidade com que a água está associada aos constituintes não aquosos.

A estabilidade e a segurança de um alimento, além de outras propriedades, são mais previsíveis pela medida da atividade de água do que do teor de umidade. A determinação da atividade de água não fornece uma estimativa totalmente real, entretanto, correlaciona-se suficientemente bem com as velocidades de crescimento microbiano e de outras reações de deterioração, sendo assim, um indicador útil quanto à estabilidade de um produto e sua segurança microbiológica.

### 1.7.2 Definição e determinação

As leis da termodinâmica estabelecem que a alteração da energia livre de Gibbs determina quando uma dada reação pode ou não ocorrer, sendo o equilíbrio químico associado à condição:

$$\Delta G_{(T,p)} = 0 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde:  $T$  = temperatura

$p$  = pressão

Em um sistema aquoso ideal, o potencial químico (energia livre de Gibbs molar parcial),  $\mu_i$ , para o componente  $i$ , é proporcional à sua fração molar  $x_i$ , que pela lei de Raoult é proporcional à pressão parcial de vapor,  $p_i$ . Numa mistura em que a água é o único componente volátil, o seu potencial químico é expresso em termos de pressão de vapor, e, supondo-se que o sistema se comporta como um gás ideal, obtém-se a equação 2:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:  $R$  = constante dos gases ideais

$T$  = temperatura absoluta

$\mu_i$  = potencial químico

$p_i$  = pressão parcial de vapor em kPa

Para um sistema real, com desvios das leis de Raoult e Henry, a equação 2 é apenas uma aproximação. Lewis e Randall (1961) introduziram o conceito de fugacidade ( $f_i$ ) para aplicar aos sistemas reais as equações matemáticas já formuladas para os sistemas ideais.

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (\text{Eq. 3})$$

onde:  $R$  = constante dos gases ideais

$T$  = temperatura absoluta

$\mu_i$  = potencial químico

$f_i$  = fugacidade para o componente  $i$

A razão entre a fugacidade e a pressão parcial (para o componente  $i$ ) chama-se coeficiente de fugacidade,  $\varphi_i$ :

$$\varphi_i = f_i / p_i \quad (\text{Eq. 4})$$

Como para os gases ideais  $f_i = p_i$ , logo  $\varphi_i = 1$

A atividade de água foi definida (Lewis e Randall, 1961) pela razão entre as fugacidades da água numa mistura e em um estado de referência. Sendo o estado de referência, neste caso, água líquida pura na mesma temperatura da mistura considerada:

$$a_w = f/f^o \quad (\text{Eq. 5})$$

onde:  $a_w$  = atividade de água

$f$  = fugacidade

$f^o$  = fugacidade no estado de referência.

Considerando que a fugacidade pode ser interpretada como uma pressão de vapor corrigida e que a temperatura ambiente a pressão de vapor de água é baixa, pode-se considerar o coeficiente de fugacidade igual a 1 e pode-se definir  $a_w$  em termos de  $p/p_0$ , então:

$$a_w = p/p_0 \quad (\text{Eq. 6})$$

onde:  $a_w$  = atividade físico-química da água em um sistema em equilíbrio com todas as fases (sólido, líquido e vapor)

$p$  = pressão de vapor da água no alimento

$p_0$  = pressão de vapor da água pura na mesma temperatura, que deve sempre ser especificada.

Conforme visto anteriormente, esta igualdade baseia-se na utilização de duas hipóteses: idealidade do gás e existência de equilíbrio termodinâmico. É importante ressaltar que, em alimentos, estas hipóteses não são muitas vezes reais, principalmente, nos alimentos de umidade baixa e intermediária que apresentam um teor elevado de sólidos e não estão em equilíbrio e sim em um estado de metaestabilidade termodinâmica.

Assim sendo, a equação (6) seria escrita de forma mais adequada como:

$$a_w \cong p/p_0 \quad (\text{Eq. 7})$$

Como a relação  $p/p_0$  é mensurável e algumas vezes não é igual a  $a_w$ , alguns autores, em publicações mais recentes, preferem utilizar o termo pressão de vapor relativa (PVR) para esta relação e não  $a_w$ .

Para facilitar a compreensão, tendo-se em mente as limitações da expressão, neste livro será adotada a definição de atividade de água como:  $a_w = p/p_0$

A atividade de água é uma medida relativa a um estado padrão (pressão de 101,325 kPa e temperatura de 25 °C), ou seja, água pura, a qual possui um valor de atividade igual a 1. No alimento, a atividade de água sempre será menor que 1, pois os seus constituintes diminuem a mobilidade da água.

Da psicometria tem-se que:  $UR = (p/p_v) \times 100$ .

No equilíbrio, a atividade de água do alimento é igual à pressão de vapor exercida por uma solução ou alimento, em uma atmosfera fechada, que envolve esta solução ou alimento:

$$a_w = URE/100 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde: URE = umidade relativa de equilíbrio.

No equilíbrio também existe equivalência entre a umidade relativa do ar e a atividade de água dos alimentos em contato com esse ar.

Segundo a lei de Raoult, válida para soluções ideais:

$$p = xp_0 \quad (\text{Eq. 9})$$

onde:  $p$  = pressão de vapor exercida pelo solvente na solução

$p_0$  = pressão de vapor exercida pelo solvente puro

$x = n_1/(n_1 + n_2)$

$x$  = fração molar do solvente na solução

$n_1$  = número de moles do solvente

$n_2$  = número de moles do soluto

Das equações (6) e (9) têm-se que:

$$a_w = x \quad (\text{Eq. 10})$$

A relação entre atividade de água e fração molar (Eq. 10) aplica-se a soluções ideais no equilíbrio, e podem ser calculadas as concentrações correspondentes a diversas atividades de solvente, no caso água. Na Tabela 1.5 é apresentada a molalidade de diversos solutos em diferentes valores de  $a_w$  a 25 °C. Na segunda coluna dessa tabela, é apresentada a molalidade teórica, calculada segundo a lei de Raoult, correspondente a  $a_w$  na primeira coluna, as outras quatro colunas são valores experimentais. A maior parte dos compostos químicos abaixa a  $a_w$  muito mais do que permite prever a teoria, devido a fortes associações entre moléculas de água e moléculas dos compostos em solução, dissociação dos eletrólitos presentes, forças que atuam sobre a estrutura da água, etc.

É importante ressaltar que a atividade de água do alimento é uma propriedade intrínseca da amostra, enquanto a umidade relativa (de equilíbrio) depende da atmosfera em equilíbrio com a amostra.

A atividade de água de um alimento pode ser reduzida pelo aumento da concentração de solutos na fase aquosa do alimento, tanto pela remoção de água como pela adição de sólidos como, por exemplo, sal ou açúcar.

**TABELA 1.5 — Molalidade de diversos solutos em diferentes valores de  $a_w$  a 25 °C**

$a_w$	Molalidade				
	Ideal	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Sacarose	Glicerina
0,995	0,2810	0,150	0,101	0,272	0,277
0,990	0,5660	0,300	0,215	0,534	0,554
0,980	1,130	0,607	0,418	1,03	1,11
0,960	2,310	1,20	0,870	1,92	2,21
0,920	4,830	2,31	1,34	3,48	4,44
0,850	9,800	4,03	2,12	5,98	8,47
0,800	13,90	5,15	2,58	—	11,5
0,700	23,80	—	3,40	—	18,3
0,650	30,00	—	3,80	—	22,0

Fonte: adaptada de Chefftel (1988).

A determinação da atividade de água do alimento pode ser realizada pelos seguintes métodos:

- *Ponto de congelamento*: medida da depressão do ponto de congelamento, através de crioscópio eletrônico, e do teor de umidade da amostra. Cálculo de  $a_w$  de acordo com as relações apresentadas nas equações 5 e 7.
- *Sensores de umidade relativa*: a amostra com teor de umidade conhecido é colocada em um local fechado e pequeno a uma temperatura constante, até ocorrer o equilíbrio. Em seguida, efetua-se a medida da umidade relativa do ar por uma das técnicas eletrônicas ou psicrométricas. A atividade de água é determinada pela equação 7.
- *Equilíbrio em uma umidade relativa constante*: a amostra é colocada em um local fechado, pequeno, normalmente dessecadores, a uma temperatura constante e é mantida nessa atmosfera com umidade relativa constante, obtida por meio de soluções salinas saturadas adequadas, até atingir o equilíbrio, quando, então, determina-se à migração de água da amostra. É importante ressaltar que o equilíbrio entre a amostra e o meio circundante é um processo longo em amostras alimentícias pequenas (1,0 g) e quase impossível em grandes amostras.

### 1.7.3 Influência da temperatura

A atividade de água é dependente da temperatura. A equação modificada de Clausius-Clapeyron é utilizada para estimar essa relação.

A equação é :

$$\frac{d \ln a_w}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{R} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde:  $a_w$  = atividade de água

$T$  = temperatura absoluta

$R$  = constante universal dos gases perfeitos

$\Delta H$  = variação de entalpia

Quando se congela uma solução relativamente diluída, a atividade de água da fase líquida residual depende apenas da temperatura e não da concentração inicial da solução, pois, quando o congelamento se inicia, são formados cristais de gelo praticamente puros, enquanto os solutos restantes na fase líquida tornam-se mais concentrados.

No caso do congelamento de soluções diluídas, sendo o congelamento um fenômeno em equilíbrio do ponto de vista termodinâmico, a pressão de vapor d'água da solução residual líquida deve ser, em qualquer temperatura, igual à do gelo.

Se a temperatura do gelo diminui, a manutenção do equilíbrio exige que a pressão de vapor da fase líquida também diminua e, segundo a lei de Raoult, a concentração da solução na fase líquida aumenta. Essa concentração realiza-se por congelamento de uma quantidade suplementar de água sob a forma de gelo puro. A atividade de água dessa fase líquida é igual à atividade de água no gelo, assim como são iguais as pressões de vapor d'água nas fases, conforme dados apresentados na Tabela 1.6.

**TABELA 1.6 — Pressão de vapor d'água nos estados líquido e sólido e atividade de água em função da temperatura**

Temperatura (°C)	Pressão de vapor d'água líquida (kPa)	Pressão de vapor d'água no estado sólido (kPa)	Atividade de água
0	0,6105	0,6105	1,00
-5	0,4217	0,4017	0,953
-10	0,2865	0,2599	0,907
-20	0,1257	0,1034	0,823
-30	0,05106	0,03813	0,750
-40	0,01893	0,01293	0,680

Fonte: adaptada de Chefftel (1988).

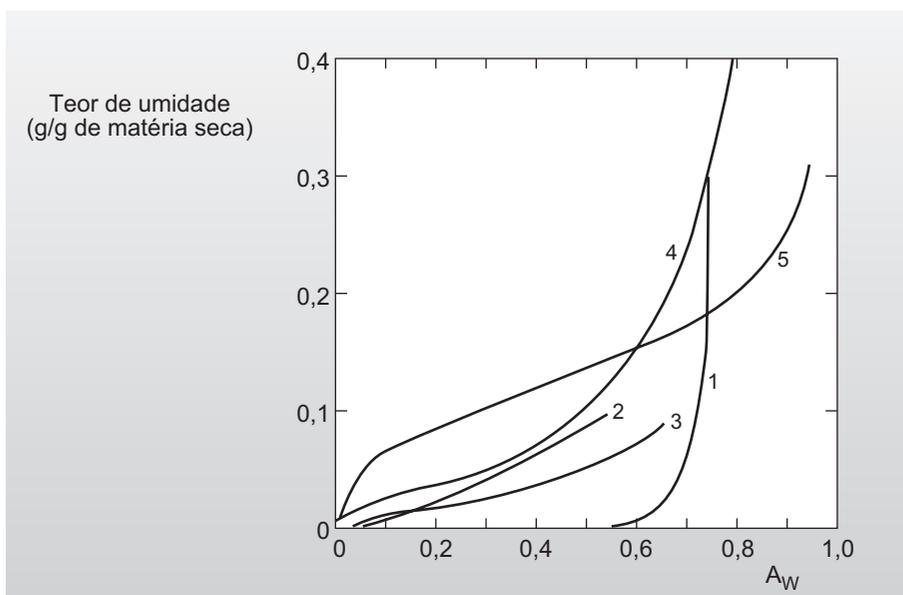
### 1.7.4 Isotermas

Os gráficos que relacionam o teor de água do alimento, expresso como massa de água por unidade de massa de matéria seca da amostra, com a sua atividade de água em uma temperatura constante, são denominados de isotermas de sorção. Esses gráficos fornecem informações úteis para processos de concentração, secagem e hidratação de alimentos, uma vez que a facilidade de retirar ou adicionar água está relacionada com a atividade de água do alimento e, ainda, para verificar e acompanhar a estabilidade de produtos alimentícios, principalmente durante o armazenamento.

As isotermas podem ser de adsorção (adição de água à amostra seca) ou desorção (retirada de água). Se a um alimento totalmente seco for gradualmente adicionado água, e efetuadas medidas de atividade de água, obtém-se uma isoterma de adsorção. Se a mesma amostra que foi totalmente hidratada for agora desidratada e efetuar-se o mesmo procedimento, na mesma temperatura, será obtida uma isoterma de desorção. Geralmente, as isotermas de adsorção são utilizadas para a medida de produtos higroscópicos, e as isotermas de desorção para acompanhamento de processos de secagem.

As isotermas de sorção apresentam várias formas (Figura 1.7). A maioria dos alimentos apresenta isotermas com formato sigmoidal. Alguns alimentos como frutas e confeitos, que contêm grandes quantidades de açúcar e outras moléculas pequenas e solúveis, apresentam isotermas do tipo J (Figura 1.7).

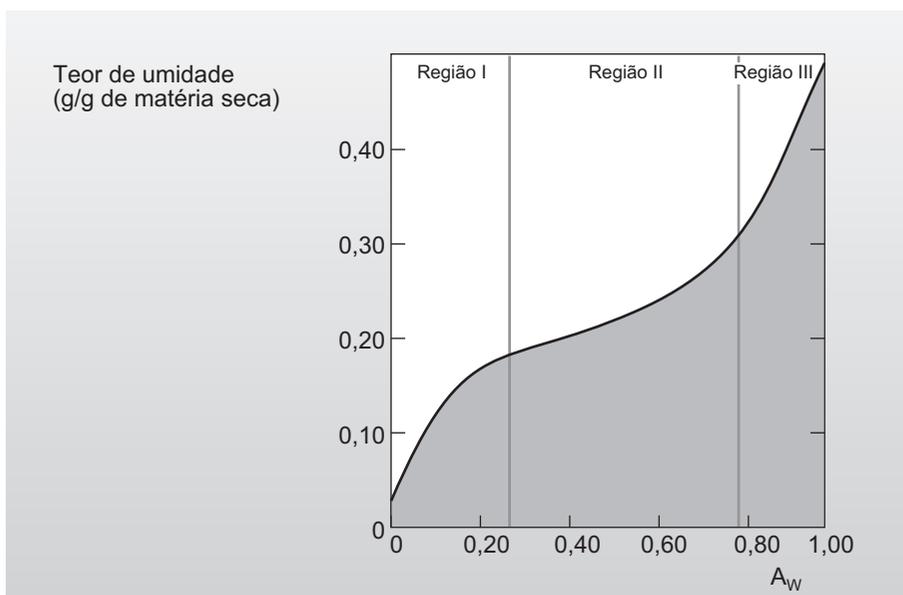
O formato e a posição da isoterma são determinados por vários fatores, tais como composição da amostra, estado físico da amostra (cristalina, vítrea ou amorfa), pré-tratamentos dados à amostra, temperatura e metodologia.



**FIGURA 1.7** Isotermas de adsorção. 1 sacarose em pó, 2 vegetal em pó, 3 café, 4 carne de porco, 5 amido de arroz. Fonte: FENNEMA (1996).

Na Figura 1.8 é apresentada uma isoterma dividida em três regiões. A água presente na região I é a mais fortemente adsorvida e imóvel que existe no alimento. Essa água é adsorvida pelos sítios polares do alimento e também se liga a outras moléculas de água através de pontes de hidrogênio. É denominada de água da monocamada. A entalpia de vaporização dessa água é muito maior que a da água pura, não se congela a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não atua como solvente e comporta-se como um sólido. Na extremidade final da região I, na interface com a região II, corresponde à água da monocamada.

A água contida na região II da isoterma contém a água da região I mais a água da região II. Essa água ocupa, os sítios remanescentes e várias camadas adicionais em torno dos grupos hidrofílicos, e é denominada de água de multicamadas. O teor de água presente nas regiões I e II é menor que 5% da água contida em um alimento com alto teor de umidade (maior que 90%).



**FIGURA 1.8** Representação de uma isoterma de adsorção.

Na região III, encontra-se a água ligada mais fracamente e mais móvel, a água livre, que possui a mesma entalpia de vaporização da água pura. É congelável, está disponível como solvente e suficientemente abundante para permitir o desenvolvimento de microrganismos, reações enzimáticas e químicas.

As linhas divisórias entre as três regiões não são definidas por nenhum valor determinado de umidade relativa.

A isoterma de desorção (Figura 1.9) não se sobrepõe à de adsorção. Esse fenômeno é denominado de *histerese*. Histerese é a diferença existente entre as duas curvas. Ao se observar a região da histerese (Figura 1.9), verifica-se que em um dado valor de atividade de água, o conteúdo de umidade da amostra é maior durante a desorção do que durante a resorção.

A intensidade da histerese, a forma das curvas, pontos iniciais e finais podem variar em função de fatores como natureza do alimento, mudanças físicas que ele sofre quando a água é removida ou adicionada, temperatura, velocidade de desorção e quantidade de água removida durante a desorção. A temperatura exerce uma forte influência. A histerese não é visível em altas temperaturas e se torna mais evidente quando a temperatura é reduzida.

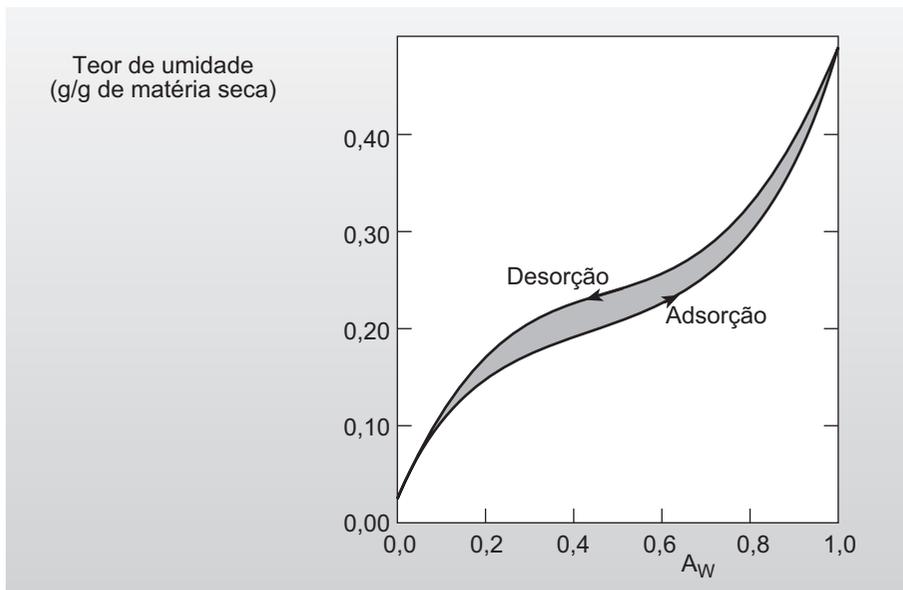


FIGURA 1.9 Isotermas de adsorção e de desorção.

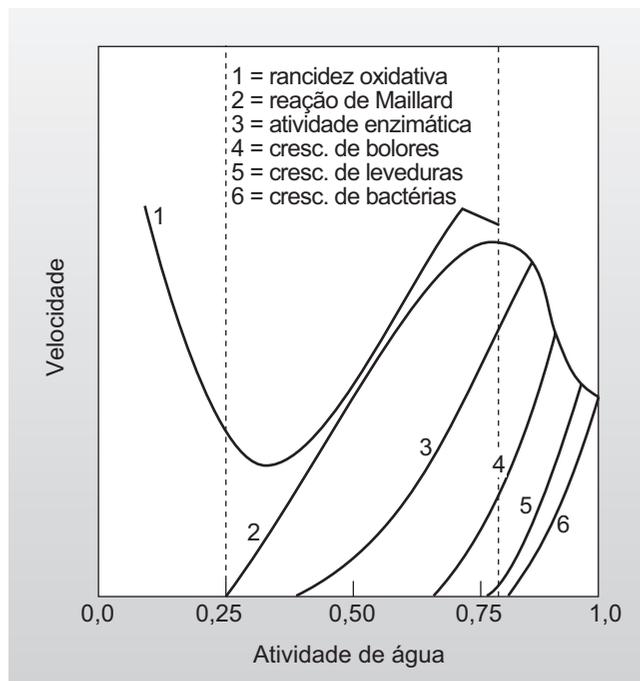
### 1.7.5 Atividade de água e estabilidade dos alimentos

A Figura 1.10 ilustra as velocidades relativas das principais reações e do crescimento de microrganismos, em função da atividade de água. É importante ressaltar que as taxas exatas das reações, a forma e a posição das curvas podem ser alteradas em função da composição, estado físico e capilaridade da amostra, da composição da atmosfera (teor de oxigênio), da temperatura e da histerese.

Os alimentos são classificados em função da atividade de água em três grupos: alimentos com baixa umidade ( $a_w$  até 0,60); alimentos com umidade intermediária ( $a_w$  entre 0,60 e 0,90) e alimentos com alta umidade ( $a_w$  com valores acima de 0,90).

Em alimentos com alto teor de água, em que a atividade de água é maior que 0,90, poderão formar-se soluções diluídas com os componentes do alimento que serão substratos para os microrganismos crescerem. Nessa faixa de atividade de água, as reações químicas e enzimáticas podem ter sua velocidade reduzida em função da baixa concentração de reagentes. Alimentos nessa condição são facilmente contaminados por microrganismos.

Se a atividade de água estiver na faixa de 0,40 a 0,80, é possível que a velocidade das reações químicas e enzimáticas aumente devido à elevação nas concentrações dos reagentes. Em regiões de atividade de água menor ou igual a 0,60, o crescimento de microrganismos é mínimo (Figura 1.10).



**FIGURA 1.10** Velocidade de reações e de crescimento de microrganismos em função da atividade de água.

Se  $a_w \geq 0,30$ , tem-se a água da monocamada que não está disponível para as reações químicas e enzimáticas e para o crescimento de microrganismos. Entretanto, ao se observar a Figura 1.10, verifica-se que a reação de rancidez oxidativa tem velocidade máxima nessa faixa de atividade de água, reduz-se com a elevação da atividade e aumenta novamente com o acréscimo da atividade. Esse comportamento é atribuído ao fato de, em baixos valores de atividade de água, a velocidade da reação aumenta, devido a uma maior proximidade entre os reagentes. Se o teor de água aumenta, a velocidade diminui, devido ao efeito de diluição dos reagentes, mas, se mais água for adicionada, a velocidade aumentará devido ao aumento da quantidade de oxigênio dissolvido e a uma maior atividade por parte dos íons metálicos, catalisadores da reação. Em valores de  $a_w \geq 0,8$ , a velocidade diminui novamente, provavelmente devido à diluição dos metais catalisadores e redução de seu efeito.

Os efeitos da atividade de água em um alimento estão também relacionados, além das reações químicas e enzimáticas e do crescimento de microrganismos, com a alteração de sua aparência e textura. Como, por exemplo, a compactação de produtos como café solúvel, leite em pó, o amolecimento de biscoitos e a alteração de folhas verdes (murcham).

Observando a Figura 1.10, pode-se verificar que a redução da atividade de água de um alimento aumenta sua estabilidade, por isso que a secagem e o congelamento são os métodos de conservação mais utilizados em alimentos. Entretanto, se o alimento for susceptível a rancidez oxidativa, sua atividade de água não pode ser reduzida até valores muito baixos, como os da região da monocamada, porque a reação de rancidez oxidativa irá ocorrer de forma muito rápida.

O conhecimento do valor da monocamada fornece uma estimativa do teor de água, na qual um alimento seco tem maior estabilidade. A determinação do valor da monocamada para um alimento específico pode ser realizada, se os dados da isoterma de adsorção desse alimento são conhecidos.

A partir desses dados, pode-se utilizar a equação de **Brunauer, Emmett e Teller (BET)** para a obtenção do valor da monocamada.

$$\frac{a_w}{m(1-a_w)} = \frac{1}{m_1C} + \frac{C-1}{m_1C} a_w \quad (\text{Eq. 12})$$

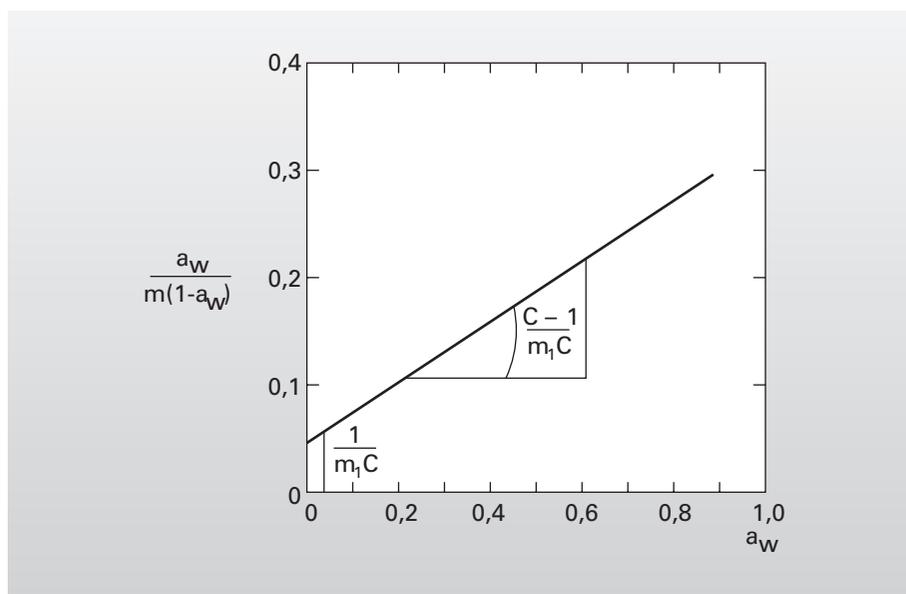
onde:  $a_w$  = atividade de água

$C$  = constante empírica e depende do material

$m$  = teor de água (g de água/g de matéria seca)

$m_1$  = valor da monocamada (g de água da monocamada/g de matéria seca)

A partir da equação de BET, é visível que um gráfico de  $a_w/m(1-a_w)$ , em função de  $a_w$ , conhecido como gráfico de BET, resultará em uma linha reta (Figura 1.11). O coeficiente linear da reta será igual a  $1/m_1C$ , e o coeficiente angular será igual a  $(C-1)/(m_1C)$ , dados suficientes para se obter o valor da monocamada. O modelo de BET é limitado a valores de  $a_w$  na faixa de 0,10 a 0,50.



**FIGURA 1.11** Representação de um gráfico de B.E.T.

Na Tabela 1.6, são apresentados teores de água da monocamada de alguns alimentos.

**TABELA 1.7 — Teores de água da monocamada ( $m_1$ ) para alimentos desidratados**

Alimento	$m_1$ (g H <sub>2</sub> O/100 g matéria seca)
Cacau	3,90
Leite integral	1,20 — 1,90
Amido de batata	6,58
Amido de milho	5,68
Frango	4,78

Fonte: adaptado de Russo (1994).

Outro modelo bastante utilizado é o de Guggenheim, Anderson e De Boer, conhecido como modelo de **GAB**. Este modelo utiliza uma equação de três parâmetros e é considerado como o que melhor ajusta os dados da maioria dos produtos alimentícios, principalmente para os de valores mais elevados de atividade de água. Essa equação pode ser considerada como uma generalização da equação de BET, que considera as modificações do comportamento da água quando adsorvida, resultante da interação com o sólido adsorvente, incluindo a formação de multicamadas. A equação de GAB é expressa por:

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde:  $X$  = teor de umidade (g de água/g de sólidos secos)

$X_m$  = valor da monocamada (g de água da monocamada/g de matéria seca)

$C$  e  $K$  são parâmetros ajustáveis.

## 1.8 MOBILIDADE DA ÁGUA E TRANSIÇÃO VÍTREA

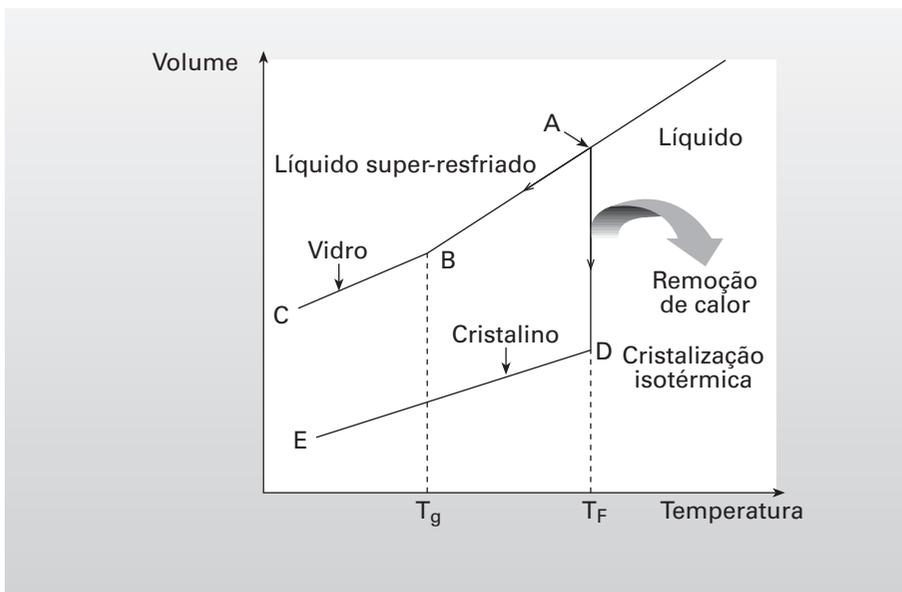
A determinação da atividade de água é utilizada, há muito tempo, como uma ferramenta para prever e controlar o processamento e a estabilidade de um alimento. Atualmente outros parâmetros são necessários para melhor prever e controlar as alterações em um alimento. Em estudos mais recentes, tem aumentado o interesse pela mobilidade molecular da água e pela transição vítrea.

A redução da mobilidade da água e as características das isotermas de adsorção variam muito de um alimento para outro. A isoterma de um determinado alimento é resultante do comportamento de diversos constituintes químicos do alimento com relação à água.

O estado físico, cristalino, amorfo ou vítreo, em que se encontram as diferentes substâncias influencia na mobilidade da água. O estado depende, na sua maior parte, dos tratamentos tecnológicos e dos processos utilizados como desidratação e congelamento.

### 1.8.1 Características da transição vítrea

Em temperaturas mais altas que as de fusão, os constituintes sólidos do alimento são encontrados na forma fundida, amorfa. O termo amorfo refere-se a um estado não cristalino, não cristalizado de uma substância. Quando ocorre uma condição de supersaturação e o soluto permanece não cristalino, a solução supersaturada é denominada de amorfa. Um sólido amorfo é denominado de vítreo ou vidro. No entanto, em temperaturas suficientemente baixas, e dependendo das condições utilizadas, esses compostos podem se solidificar por dois mecanismos: cristalização ou vitrificação. Para uma melhor ilustração desses dois mecanismos, será apresentado o comportamento volume-temperatura da glicerina, um composto de baixo peso molecular (Figura 1.12).



**FIGURA 1.12** Representação do comportamento esquemático volume-temperatura para glicerina: **A**= ponto de saturação; **A—B**= líquido supersaturado ou sub-resfriado; **B**= ponto de transição vítrea; **D—E**= sólido cristalino; **B—C**= sólido vítreo.

Em temperaturas elevadas (próximo a 100 °C), a glicerina é um líquido de baixa viscosidade. À medida que a temperatura é reduzida, o volume se contrai, de uma forma aproximadamente linear (linha AB), até atingir a temperatura de solidificação ( $T_F$ ). Nesse ponto, pode ocorrer a cristalização isotérmica, removendo-se mais calor (latente). À medida que a cristalização prossegue, uma contração brusca de volume a acompanha (linha DE). Quando a cristalização se completa, a temperatura pode, então, diminuir de novo, havendo a contração térmica normal do sólido cristalino. Entretanto, pode não acontecer a cristalização. Como a glicerina é muito viscosa na sua temperatura de fusão ( $T_F$ ) e a nucleação da fase sólida é lenta, se não existem núcleos presentes, a glicerina pode continuar a esfriar como um líquido super-resfriado (equilíbrio meta-estável), seguindo a curva ABC. A viscosidade aumenta à medida que a temperatura do líquido diminui, atingindo valores da ordem de  $10^{11}$  Pa.s e abaixo dessa temperatura, denominada de temperatura vítrea e simbolizada por  $T_g$ , o material é denominado de sólido vítreo (linha

BC). Esse sólido, estruturalmente é amorfo, tal como um líquido, mas, mecanicamente, comporta-se como um sólido. Apesar da  $T_g$  ter um valor termodinâmico bem definido para um composto orgânico puro, não é tão bem definida para soluções e a transição vítrea (não equilíbrio) ocorre em uma faixa estreita de temperaturas, e a localização dessa faixa depende da velocidade de resfriamento.

Os sólidos vítreos podem ser obtidos a partir de líquidos gomosos por resfriamento rápido, por rápida remoção do solvente, que em alimentos é a água, e cuja remoção pode ser realizada por secagem, congelamento, liofilização ou por adição de compostos que liguem fortemente a água e a tornem indisponível como plastificante, entendendo-se como plastificante um material que, incorporado a um polímero, aumenta a sua deformabilidade.

### 1.8.2 Mobilidade molecular

As moléculas de uma substância no estado vítreo, em função de sua elevada viscosidade, apresentam mobilidade rotacional e translacional insignificantes.

A mobilidade molecular ( $M_m$ ) parece estar relacionada com a limitação da difusão em alimentos que contêm água e grandes quantidades de amorfos, principalmente moléculas hidrofílicas. Como, por exemplo, alimentos ricos em amido (bolos, massas, pães), alimentos à base de proteínas, alimentos de umidade intermediária, desidratados, liofilizados e congelados. Os principais constituintes que influenciam na  $M_m$  de um alimento são a água e os solutos dominantes.

Quando um alimento é resfriado e/ou reduzido em teor de umidade de forma que uma parte é convertida em estado vítreo, a mobilidade é extremamente reduzida. No Quadro 1.1 são apresentadas algumas propriedades e características comportamentais governadas pela mobilidade molecular, ou seja, alterações limitadas por difusão em produtos contendo regiões amorfas.

#### QUADRO 1.1

##### Propriedades e características dependentes da mobilidade molecular

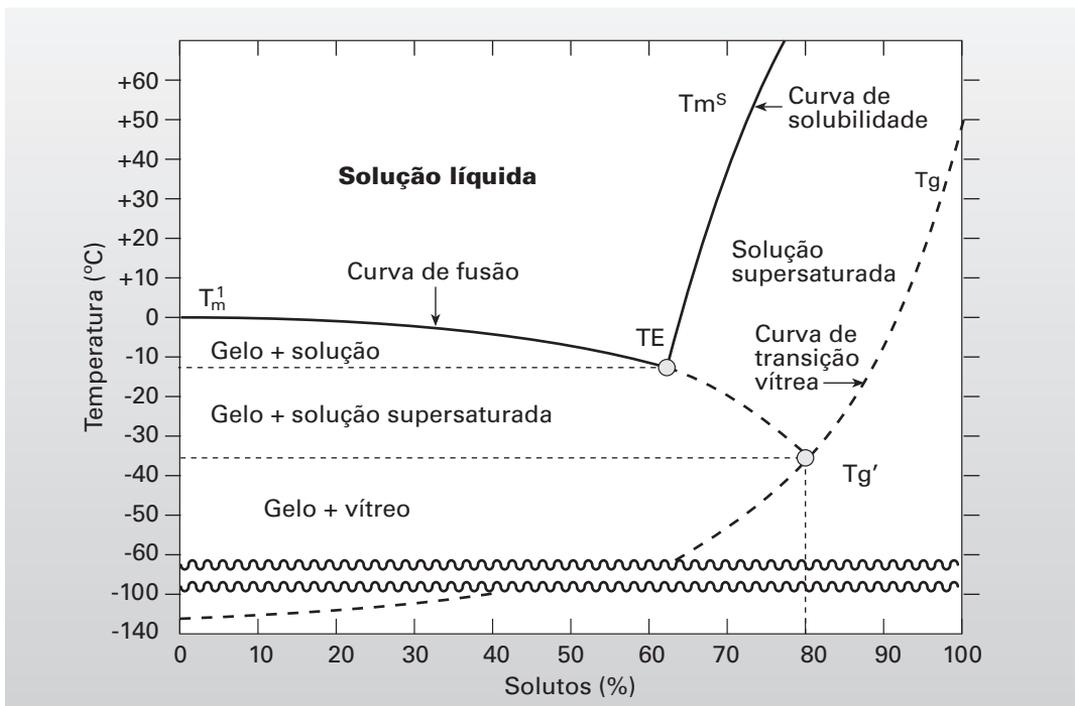
###### *Alimentos secos ou semi-secos*

Adesividade  
 Cristalização e recristalização  
 "Sugar bloom" em chocolates  
 Textura  
 Atividade enzimática  
 Reação de Maillard  
 Gelatinização e retrogradação do amido  
 Inativação térmica de esporos

###### *Alimentos congelados*

Cristalização do gelo  
 Cristalização da lactose  
 Atividade enzimática

Para a avaliação da mobilidade, os diagramas de estado são mais adequados que os de fase, pois fornecem informações tanto de estados de equilíbrio como de equilíbrio meta-estável, enquanto os diagramas de fase referem-se apenas a estados de equilíbrio. O estado meta-estável refere-se a um pseudo-equilíbrio ou equilíbrio aparente que é instável, porém, ele possui energia livre maior que a do estado de equilíbrio termodinâmico global nas mesmas condições de pressão, temperatura e composição. A conversão do estado meta-estável para um estado de equilíbrio estável de menor energia livre não irá ocorrer, se a energia de ativação for alta o suficiente. Como os alimentos que são congelados, desidratados e parcialmente desidratados não existem em um estado de equilíbrio termodinâmico e sim em estados de equilíbrio metaestáveis, então é mais adequado utilizar os diagramas de fase para esses alimentos (Figura 1.13).



**FIGURA 1.13** Diagrama de estado de um sistema binário. Onde:  $T_m^l$  = curva de fusão;  $T_E$  = ponto eutético;  $T_E - T_m^s$  = curva de solubilidade;  $T_g$  = curva de transição vítrea;  $T_g'$  = temperatura de transição vítrea de um soluto em uma solução concentrada pela máxima formação de gelo. As linhas pontilhadas representam condições de equilíbrio meta-estável, e as demais linhas representam o equilíbrio termodinâmico. Fonte: adaptado de FENNEMA (1996).

### 1.8.3 Transição vítrea

A curva da temperatura de transição vítrea ( $T_g - T'_g$ ), é o lugar geométrico das temperaturas, no qual uma solução supersaturada (líquido amorfo) converte-se em vidro. É uma transição de segunda ordem, envolvendo uma etapa de mudança no calor específico na temperatura de transição. As transições de primeira ordem envolvem mudanças no estado físico entre gases, líquidos e sólidos cristalinos. A transição vítrea é observada em substâncias que contêm regiões de sua estrutura variáveis em tamanho, que são amorfos ou parcialmente amorfos, como os alimentos. Substâncias poliméricas, com regiões amorfas e cristalinas, irão apresentar a transição vítrea apenas nas regiões amorfas. A  $T_g$  é dependente do tipo de soluto e do teor de água. O ponto da curva de transição vítrea  $T'_g$  é uma  $T_g$  especial que se aplica apenas a amostras que contêm gelo e apenas quando o gelo foi formado até sua máxima concentração. Essa transição ocorre numa faixa de temperatura, embora seja freqüentemente referida como uma temperatura única.

Regiões de alimentos com diferentes sólidos alimentícios podem existir em estado vítreo ou gomoso. Quando o material muda do estado vítreo para o gomoso, ocorrem mudanças nas suas propriedades termodinâmicas, mobilidade molecular, constante dielétrica e propriedades mecânicas. Essa transição é influenciada pela plasticização por água ou outros ingredientes, peso molecular dos ingredientes, quantidade e tipo de interações. Assim sendo, se uma região do alimento ganha ou perde umidade, pode se mover entre os estados gomoso e vítreo. A quantidade de plastificante, por exemplo, água, junto com a temperatura, determina em qual estado a região está. O diagrama de estado define o teor de umidade e a temperatura na qual o alimento está: vítreo, gomoso, cristalino, etc.

Em função de a transição vítrea ser de segunda ordem, não envolve calor latente, mas a transição é detectada pela alteração em várias propriedades dielétricas (constante dielétrica), mecânicas (viscosidade) e termodinâmicas (entalpia, volume livre, capacidade térmica, coeficiente de expansão térmica). Essas alterações permitem detectar a transição por vários métodos. O método de medida mais utilizado para determinar a  $T_g$  é a calorimetria diferencial de varredura (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”) o qual mede a mudança no calor específico da amostra quando submetida a um aumento constante de temperatura. Outros métodos adequados e sensíveis incluem análise termomecânica dinâmica e espectroscopia mecânica. Estudos importantes de mobilidade molecular e de difusão têm sido realizados pela utilização de Ressonância Nuclear Magnética (NMR, “Nuclear Magnetic Resonance”) e Ressonância de Spin de Elétrons (ESR, “Electron Spin Resonance”).

### 1.8.4 Efeitos na estabilidade física

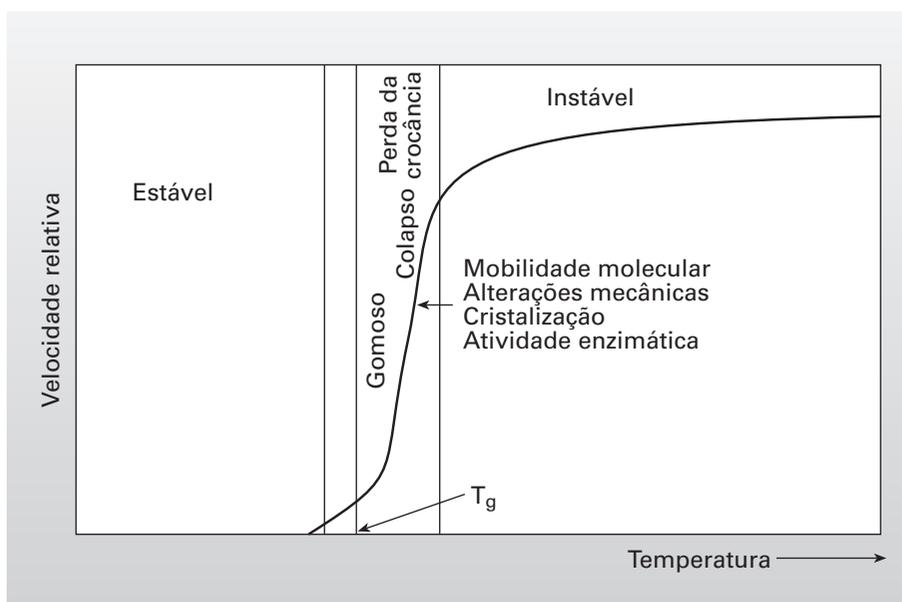
As mudanças no teor de umidade de sistemas alimentícios alteram as concentrações e podem afetar sua segurança alimentar e vida-de-prateleira. Muitas alterações físicas e químicas resultam da migração de umidade que pode estar relacionada com a transição vítrea.

Os açúcares amorfos são muito higroscópicos e, se forem expostos a altos valores de umidade, ocorrerá a cristalização, a qual, por sua vez, resultará em textura granulosa ou arenosidade no alimento. Enquanto a cristalização controlada é desejável em alguns produtos (caramelos moles, leite condensado), em outros como sorvetes e “marshmallows” não é.

Os pós, em determinadas condições de temperatura (acima da  $T_g$  do pó) e umidade, tornam-se adesivos e podem formar grumos — a água faz a ligação entre os grãos de pó, característica que é denominada de coalescência. Em alimentos preparados a partir da mistura de ingredientes diversos, esses problemas podem ocorrer, quando se adicionam ingredientes de alta  $a_w$  ou higroscópicos com pós.

No caso de produtos com alto teor de amido, o aquecimento provoca a gelatinização do amido e transforma uma rede cristalina impermeável à água em amorfo capaz de se solubilizar em água.

O efeito da transição vítrea na estabilidade e nas velocidades das alterações mecânicas e deteriorativas é apresentado na Figura 1.14. A partir dessa figura, observa-se que, em temperaturas abaixo da  $T_g$ , os alimentos são estáveis. Em temperaturas um pouco maiores que a  $T_g$ , as alterações ocorrem de forma acentuada.

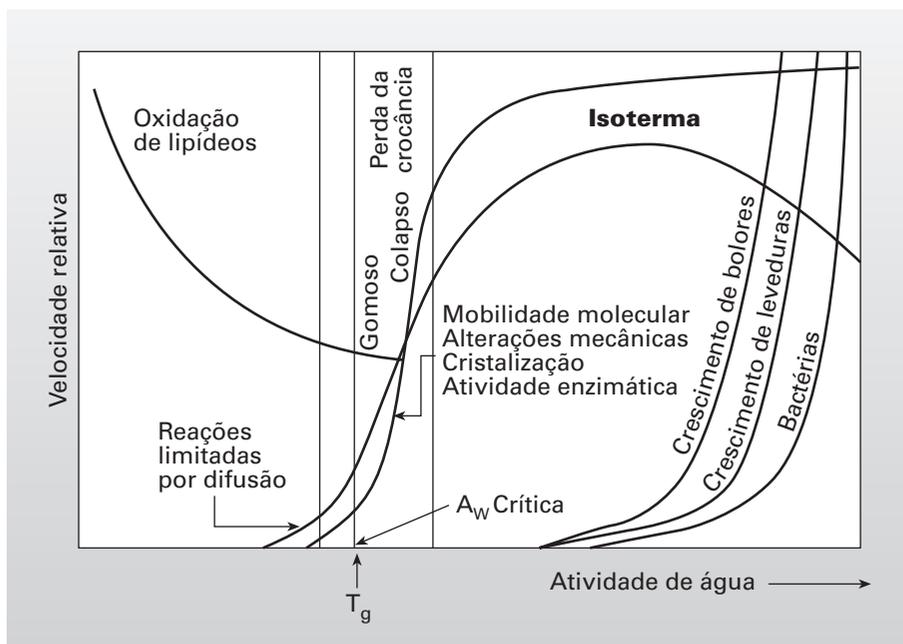


**FIGURA 1.14** Representação do efeito da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) nas velocidades de alterações mecânicas e das reações de deterioração em alimentos. *Fonte:* adaptado de Roos *et. al.* (1996).

Os fatores físicos que influenciam na vida-de-prateleira de sistemas alimentícios incluem cristalização, adesividade e textura. A taxa de cristalização aumenta com a elevação do teor de umidade, limitando a vida-de-prateleira. A velocidade de cristalização também aumenta, em função da temperatura acima da temperatura de transição vítrea, de forma proporcional à intensidade de saturação do sistema aquoso. Em temperaturas menores que a  $T_g$ , a cristalização e outras reações ocorrem muito lentamente, em função da alta viscosidade. O movimento molecular é muito reduzido nesta viscosidade, exceto para pequenas moléculas como oxigênio e vapor d'água que podem se difundir através dos poros maiores. Em temperaturas acima da  $T_g$ , a viscosidade diminui e permite o movimento de outras moléculas, permitindo que as reações ocorram.

A mobilidade é dependente da disponibilidade dos compostos químicos em alimentos e da viscosidade, enquanto a atividade de água depende da disponibilidade da água. Assim, as duas determinações são complementares, fornecendo assim parâmetros mais adequados para prever e controlar as modificações de um alimento.

Na figura 1.15 é apresentada a relação entre a atividade de água e a temperatura de transição vítrea, pela sobreposição das Figuras 1.14 e 1.10, nas velocidades de deterioração e alterações mecânicas em alimentos.



**FIGURA 1.15:** Representação da relação entre atividade de água,  $T_g$  e as taxas das reações de deterioração e alterações mecânicas em alimentos.  
Fonte: adaptado de Roos *et. al.* (1996).

Analisando a Figura 1.15, verifica-se que os alimentos apresentam estabilidade apenas em temperaturas menores que a  $T_g$ , e mesmo que o alimento apresente um valor de atividade de água propício à ocorrência de uma determinada reação de deterioração, se a sua temperatura for inferior à  $T_g$ , a reação não ocorrerá.

A estabilidade de alimentos amorfos depende da  $T_g$ , e os valores de  $a_w$  podem ser usados tanto para manipular  $T_g$  quanto para adequar o comportamento do material sob várias condições de estocagem. A compreensão da isoterma de sorção (Figura 1.9) e de sua relação com  $T_g$  fornece uma ferramenta valiosa para controlar o comportamento do material, durante o processamento e subsequente armazenamento e, também, para determinar os requisitos das embalagens de alimentos.

## 1.9 NOMENCLATURA

$\Delta G_{(t,p)}$	= energia livre de Gibbs
$T$	= temperatura
$p$	= pressão de vapor
$p_i$	= pressão parcial de vapor em kPa
$\mu_i$	= potencial químico (energia livre de Gibbs molar parcial)
$x_i$	= fração molar = $n_1/(n_1 + n_2)$
$n_1$	= número de moles do soluto
$n_2$	= número do moles do solvente
$R$	= constante dos gases ideais = $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$f_i$	= fugacidade
$\phi$	= coeficiente de fugacidade
$f^\circ$	= fugacidade no estado de referência
$p_0$	= pressão de vapor da água pura em uma temperatura específica
$a_w$	= atividade físico-química da água em um sistema em equilíbrio
UR	= umidade relativa do ar = $(p/p_v) \times 100$
URE	= umidade relativa de equilíbrio
$\Delta H$	= variação de entalpia
$C$	= constante empírica, varia com as características do material
$m$	= teor de água (g de água/g de matéria seca) na isoterma de B.E.T.
$m_1$	= valor da monocamada (g de água/g de matéria seca) na isoterma de B.E.T.
$X$	= teor de água (g de água/g de matéria seca) na isoterma de GAB
$X_m$	= teor de água (g de água/g de matéria seca) na isoterma de GAB
$T_F$	= temperatura de solidificação
$T_g$	= temperatura de transição vítrea
$M_m$	= mobilidade molecular
$T_E$	= Ponto eutético
$T'_g$	= temperatura de transição vítrea de um soluto em uma solução concentrada pela máxima formação de gelo

## 1.10 BIBLIOGRAFIA

- ALFREY, T.; GURNEE, E.T. **Polímeros Orgânicos**. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, 1971.
- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do Processamento de Alimentos**. 2ª ed., São Paulo, Livraria Varela, 1992.
- BUYONG, N.; FENNEMA, O. Amount and size of ice crystals in frozen samples as influenced by hydrocolloids. **Journal of Dairy Science**, **71** (—): 2630-2639 (1988).
- CHEFTEL, J.C.; CHEFTEL, H. **Introducción a la Bioquímica y Tecnología de Los Alimentos**. Vol. I, Zaragoza – SP., Editorial Acribia, 1988.
- CHIRIFE, J.; BUERA, M. del P. Water activity, water glass dynamics, and the control of microbiological growth in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, **36** (5): 465-513, (1996).
- FENNEMA, O.R. ed. **Principles of Food Science. Part I: Food Chemistry**. 3ª ed., New York, Marcel Dekker Inc., 1996.
- FENNEMA, O.R. ed. **Principles of Food Science. Part I: Food Chemistry**. 2ª ed., New York, Marcel Dekker Inc., 1985.
- FRANCO, G. **Tabela de Composição Química dos Alimentos**. 8ª ed., Rio de Janeiro, Livraria Atheneu Editora, 1992.
- JOUPPILA, K.; ROOS, Y. H. Water sorption isotherms of freeze dried milk products: applicability of linear and non-linear regression analysis in modelling. **International Journal of Food Science and Technology**, **32** (—): 459-471, 1997.
- LABUZA, T. P.; MEDELLIN, R. C. Prediction of moisture protection requirements for foods. **Cereal Foods World**, **6** (7): 335-343, 1981.
- LABUZA, T. P. Standard procedure for isotherm determination. **Cereal Foods World**, **28** (—), 1983.
- LABUZA, T. P.; HYMAN, C. R. Moisture migration and control in multi-domain foods. **Trends in Food Science and Technology**, **9** (2): 47-55 (1998).
- LEUNG, H.K. Structure and properties of water. **Cereal Food World**, **26** (—), 1981.
- LEWICK, P. P. Raoult's law based food water sorption isotherm. **Journal of Food Engineering**, **43** (1): 31-40, 2000.
- NORENA, C.Z.; HUBINGER, M. D.; MENEGALLI, F. C. Técnicas básicas de determinação de atividade de água: uma revisão. **Bol. SBCTA**, **30** (1): 91-96 (1996).
- PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science** **53** (4): 1216-1219 (1988).
- PIMENTA, M. M. F S. **Interpretação do Comportamento e Estabilidade dos Alimentos Considerados Como Sistemas Poliméricos Naturais Plastificados Pela Água**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto — Pt., 1997
- QUAST, D. G. Físico-química da água em alimentos desidratados. **Boletim do C.T.P.A.**, **13**, 1968.

- QUAST, D.G.; TEIXEIRA NETO, R. O. Atividade de água em alguns alimentos de teor intermediário de umidade. **Coletânea do ITAL**, **6**, 1975.
- ROOS, Y. H.; KAREL, M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. **Journal of Food Science**, **56** (—), 38-43, 1991.
- ROOS, Y. H.; KAREL, M. Applying state diagrams in food processing and product development. **Food Technology**, **45** (12): 38-43, 1991.
- ROOS, Y. H.; KAREL, M. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrates solutions. **Journal of Food Science**, **56** (—): 1676-1681, 1991.
- ROSS, Y., H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. **Journal of Food Processing and Preservation**, **16** (6): 433-447. ( 1993 ).
- ROSS, Y., H.; KAREL, M., KOKINI, J. C. Glass transitions in low moisture and frozen foods effects on shelf life and quality. **Food Technology**, **50** (11): 95-108. ( 1996 ).
- RUSSO, C. L'attivit  della' acqua negli alimenti: quale credibilita' ha ancora la sua misura? **Industrie Alimentari**, **33** (5): 505-521 (1994).
- SLADE, L.; LEVINE, H.; TROLLER, J. A. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, **30** (—): 115-360 (1991)
- SLADE, L.; LEVINE, H. Glass transitions and water food structure interactions. **Advances in Food Nutrition Research**, **38** (—): 103-269 (1995).
- SONNTAG, R. E., BORGNAKKE, C., WYLEN, G. J., Fundamentos da Termodin mica. Trad. ZERBINI. E. J., 6<sup>a</sup> ed., S o Paulo - Editora Edgard Bl cher Ltda., 2002.
- TROLLER, J. A; CHRISTIAN, J. H. B. **Water Activity and Food**. London – UK, Academic Press, Inc., 1978.