CYNTHIA DITCHFIELD

ESTUDO DOS MÉTODOS PARA A MEDIDA
DA ATIVIDADE DE ÁGUA

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

SÃO PAULO

2000

CYNTHIA DITCHFIELD

ESTUDO DOS MÉTODOS PARA A MEDIDA DA ATIVIDADE DE ÁGUA

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração
Engenharia Química

Orientador:
Masazi Maeda

São Paulo
2000

À Minha Família

Ao Cássio

com todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Masazi Maeda pela orientação e pelo apoio.

À Prof.a. Dra. Maria Elena Santos Taqueda, à Prof.a. Dra. Idalina Vieira Aoki e à Prof.a. Dra. Carmen Cecília Tadini pelas sugestões e colaboração.

À funcionária Flávia Luzia Aparecida dos Santos e à ex-funcionária Lindamar Aparecida Fragoso pela grande colaboração na parte técnica.

Ao Cássio Minghini Quirino dos Santos por todas as sugestões e apoio recebidos.

Aos amigos Maria Elisa Marciano Martinez, Rosana Kazuko Tomita, Rosana Maria de Macedo Borges, Fernando Malta Diniz, Denise Sayuri Shigueoka e muitos outros que não estão nessa lista mas que de alguma forma contribuíram na execução desse trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Prof.a. Dra. Cecília Maria Nami Adum pela revisão do trabalho.

À Tânia Shibata da Braseq, ao Wolf Marcus e ao Hurni Jürg da Axair, ao Gary Moliver da Rotronic, ao Wayne Seemungal da General Eastern, à Senja Paasimaa da Vaisala e à Karin Ruemler da Lufft por todas as informações prestadas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	1
2 ATIVIDADE DE ÁGUA	3
3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - DESSORÇÃO DE UMIDADE	13
4 CONTROLE DA UMIDADE	21
4.1 ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO	21
4.2 ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES INSATURADAS	26
4.3 ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES SATURADAS DE SAIS	35
5 PREPARO DE AMOSTRAS	53
6 MÉTODOS PARA A MEDIDA DA ATIVIDADE DE ÁGUA	55
6.1 MEDIDA DO ABAIXAMENTO DO PONTO DE CONGELAMENTO	55
6.2 MEDIDA DA UMIDADE RELATIVA DE EQUILÍBRIO	61
6.2.1 <i>Métodos que Utilizam Equipamentos Comuns de Laboratório</i>	61
6.2.2 <i>Métodos que Utilizam Equipamentos Especiais</i>	91

7 MÉTODO PROPOSTO PARA A MEDIDA DA ATIVIDADE DE ÁGUA	120
8 CONCLUSÃO	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Taxas generalizadas de reações de deterioração em alimentos como função da atividade de água em temperatura ambiente.....	5
2.2 Textura dos alimentos como função da atividade de água.....	10
3.1 Isoterma genérica de adsorção-dessorção.....	12
3.2 Esquema de uma isoterma de sorção com os pontos principais marcados.....	18
6.1 Equipamento para a medida de A_w pelo método do equilíbrio bitérmico.....	57
6.2 Isoterma de adsorção da celulose microcristalina a 25 °C.....	61
6.3 Comparação entre os dados experimentais obtidos para as celulosas microcristalinas Unitab e Fibrocel e a curva padrão fornecida por SPIESS; WOLF (1987) do projeto COST 90 a 25 °C.....	62
6.4 Exemplo do método de interpolação gráfica.....	64
6.5 Modelo de uma célula de equilíbrio por proximidade segundo LANG et al. (1981).....	65
6.6 Modelo de uma célula de equilíbrio por proximidade segundo McCUNE et al. (1981).....	66

Figura	Página
6.7 Esquema de uma montagem experimental para levantar isotermas de sorção por um método dinâmico.....	70
6.8 Esquema de um método dinâmico que utiliza diferença de pressão para mudar a umidade relativa do ar.....	72
6.9 Diagrama do detetor termométrico da atividade de água.....	74
6.10 Aparato experimental para a medida da atividade de água acima de 100 °C.....	76
6.11 Manômetro a óleo para a medida da pressão de vapor.....	93
6.12 Manômetro capacitivo para a medida da pressão de vapor.....	94
6.13 Esquema de aparelhagem para a medida da atividade de água usando um “pellet” de cerâmica de dióxido de titânio dopado.....	97
6.14 Seção frontal de uma célula de pressão.....	98
6.15 Esquema de um arranjo óptico do medidor da atividade de água a laser.....	101
6.16 Partes principais de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear.....	102
7.1 Esquema de aparelhagem do novo método para a medida da atividade de água.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1 A_w mínima para crescimento e para produção de toxina de alguns microorganismos importantes para a saúde pública.....	7
2 Usos teóricos e práticos das isotermas de sorção.....	16
3 Atividade de água e densidade de soluções de ácido sulfúrico entre 0 e 90 %peso a 25°C.....	20
4 Atividade de água e densidade de soluções de ácido sulfúrico entre 0,5 e 40 %peso entre 0 e 55°C.....	21
5 Atividade de água de soluções insaturadas de cloreto de sódio para diferentes concentrações: valores propostos como padrões na faixa de 15 – 50°C.....	24
6 Atividade de água de soluções insaturadas de cloreto de sódio a 25°C.....	25
7 Atividade de água de soluções de sacarose de diferentes concentrações a 25°C.....	26
8 Atividade de água de soluções insaturadas de cloreto de lítio entre 5 e 45°C.....	27
9 Atividade de água de soluções insaturadas de cloreto de cálcio	

entre 5 e 50°C.....	28
---------------------	----

Tabela		Página
10	Recomendação para preparação de soluções saturadas de sais a 25°C.....	31
11	Comparação entre valores da atividade de água de acetato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20°C e 25°C.....	33
12	Comparação entre valores da atividade de água de brometo de potássio de várias referências para a temperatura de 25°C.....	34
13	Comparação entre valores da atividade de água de brometo de sódio de várias referências para as temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C e 40°C.....	34
14	Comparação entre valores da atividade de água de carbonato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20°C e 25°C.....	35
15	Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de bário de várias referências para a temperatura de 25°C.....	35
16	Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de cobalto de várias referências para a temperatura de 25°C.....	36
17	Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de estrôncio de várias referências para a temperatura de 25°C.....	36
18	Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de lítio de várias referências para as temperaturas de 20°C e 25°C.....	37

Tabela		Página
19	Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de magnésio de várias referências para as temperaturas de 20°C e 25°C.....	37
20	Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de potássio de várias referências para as temperaturas de 25°C e 30°C.....	38
21	Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de sódio de várias referências para as temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25°C, 30°C, 35°C e 40°C.....	39
22	Comparação entre valores da atividade de água de dicromato de potássio de várias referências para a temperatura de 25°C.....	39
23	Comparação entre valores da atividade de água de iodeto de potássio de várias referências para a temperatura de 25°C.....	40
24	Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de cálcio de várias referências para a temperatura de 25°C.....	40
25	Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de estrôncio de várias referências para a temperatura de 25°C.....	40
26	Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de magnésio de várias referências para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C.....	41

Tabela	Página
27 Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C.....	42
28 Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de sódio de várias referências para a temperatura de 25°C.....	42
29 Comparação entre valores da atividade de água de sulfato de amônio de várias referências para as temperaturas de 20°C e 25°C.....	43
30 Comparação entre valores da atividade de água de sulfato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20°C e 25°C.....	43
31 Sais que apresentaram menor discrepância entre as diferentes referências para 25°C.....	44
32 Umidade relativa dos sais utilizados no método dos papéis de filtro impregnado com sais a 20°C.....	54
33 Comparação dos métodos de medida de A_w que utilizam equipamentos comuns de laboratório quanto à faixa de medida, precisão, exatidão e tempo de equilíbrio.....	78
34 Comparação dos métodos de medida de A_w que utilizam equipamentos especiais quanto à faixa de medida, precisão, exatidão e tempo de equilíbrio.....	104

Tabela	Página
35	Dados de umidade relativa do ar antes e depois de passagem desse por uma solução saturada de cloreto de sódio mantida num banho a 25°C.....
	109

LISTA DE SÍMBOLOS

A. S. T. M.:	american society for testing and materials, sociedade americana que normatiza testes para equipamentos e materiais
A_w :	atividade de água
B.E.T.:	método de aproximação de isotermas de sorção de Brunauer-Emmet-Teller
c :	constante da equação de B.E.T.
c' :	constante da equação de G.A.B. relacionada ao calor de sorção de saturação de todos os sítios primários por uma molécula de água
C :	constante de Guggenheim
d_w :	densidade da água adsorvida no método da célula de pressão (g/cm^3)
D.F.:	frasco do dessecante do método manométrico
eVALC	filtro químico específico para etanol para o higrômetro eletrônico Novasina
eVC 21	filtro químico para o higrômetro eletrônico Novasina
eVC 26	filtro universal para o higrômetro eletrônico Novasina
f :	fugacidade da água no alimento
f_0 :	fugacidade da água pura na mesma temperatura
F.:	ventilador do método manométrico

F.D.A.:	Food and Drug Administration, órgão americano que cuida da fiscalização e regulamentação de alimentos e remédios
G:	gramas de solvente usados na preparação da solução
G. A. B.:	método de aproximação de isothermas de sorção de Guggenheim-Anderson-De Boer
H.:	aquecedor do método manométrico
H ₀ :	calor total de sorção da primeira camada de água nos sítios primários
H ₁ :	calor de condensação do vapor da água puro
H _q :	calor total de sorção das moléculas de água da multicamada
k:	fator de correção das propriedades das moléculas da multicamada em relação ao líquido médio
k':	constante da equação de G.A.B. relacionada ao calor de sorção da multicamada
K _c :	constante molal do abaixamento do ponto de congelamento (°C/mol)
m:	teor de umidade (g água/100 g de sólidos)
m ₀ :	teor de umidade na monocamada (g água/100 g de sólidos)
M _w :	massa molar da água (g/gmol)
n _a :	número de moles do solvente no meio
n _s :	número de moles efetivos de soluto
N.E.	não estabelecido
NMR	ressonância magnética nuclear

p_1 :	pressão de vapor da água pura na temperatura t_1 do método do equilíbrio bitérmico (mmHg)
p_2 :	pressão de vapor da água pura a 25 °C no método do equilíbrio bitérmico (mmHg)
P :	pressão de vapor da água no alimento
P_0 :	pressão de vapor
P_b :	ponto de Brunauer, ponto na isoterma de sorção em que o alimento apresenta maior estabilidade com relação à oxidação de lipídios, reação de Maillard e atividade enzimática
P_c :	ponto de congelamento em °C
P_{cr} :	ponto crítico na isoterma de sorção a partir do qual as mudanças químicas, físicas e biológicas ficam muito rápidas
P_e :	ponto de equilíbrio na isoterma de sorção do alimento com o ambiente
P_i :	ponto que marca a umidade inicial do alimento na isoterma de sorção
P_t :	pressão de vapor no sistema na medida da atividade de água acima de 100 °C (mb)
P_{Tb} :	pressão de vapor da água pura na temperatura da amostra (T_b) na medida da atividade de água acima de 100 °C (mb)
P.S.R.:	“display” da medida manométrica da pressão de vapor
P.T.:	transdutor para a medida da pressão de vapor no método manométrico
R :	constante dos gases ($R = 82,08 \text{ cm}^3 \text{ atm/gmol K}$)

R.T.D.:	termômetro que mede a temperatura da amostra no método manométrico
S.A.W.:	sensor para higrômetro de ponto de orvalho que usa a técnica de oscilador de onda acústica de superfície
S.F.:	frasco da amostra do método manométrico
t_1 :	temperatura conhecida do método de equilíbrio bitérmico menor que 25 °C (°C)
T:	temperatura em escala absoluta (K)
T_b :	temperatura da amostra na medida da atividade de água acima de 100 °C (°C)
T_{bs} :	temperatura corrigida pela equação de calibração a partir da temperatura lida ($T_{bs \text{ lida}}$) no termômetro de bulbo seco do psicrômetro (°C)
T_{bu} :	temperatura corrigida pela equação de calibração a partir da temperatura lida ($T_{bu \text{ lida}}$) no termômetro de bulbo úmido do psicrômetro (°C)
$T_{bs \text{ lida}}$:	temperatura lida no termômetro de bulbo seco do psicrômetro (°C)
$T_{bu \text{ lida}}$:	temperatura lida no termômetro de bulbo úmido do psicrômetro (°C)
T.C.:	controlador de temperatura do método manométrico
U.R.:	umidade relativa
U.R.E.:	umidade relativa no equilíbrio

$V_{x(x=1-6)}$:	válvulas do método manométrico
$\bar{V}$:	volume molar da água adsorvida no método da célula de pressão (cm ³ /gmol)
X_d :	fração mássica de umidade em base seca do método da célula de pressão
Z.S.R.	método de Zdanovskii, Stokes e Robinson para predição da atividade de água
α :	coeficiente da equação transformada de G.A.B.
β :	coeficiente da equação transformada de G.A.B.
γ :	coeficiente da equação transformada de G.A.B.
ΔP :	pressão aplicada no método da célula de pressão (psi)
ΔR :	diferença de resistência requerida para equilibrar a ponte de Wheatstone do osmômetro (ohms)
ΔT :	depressão do ponto de congelamento (K)
ΔT_c :	abaixamento do ponto de congelamento (°C)
μ_0 :	potencial químico da água no estado padrão
μ_1 :	potencial químico da água
ρ :	densidade (g/cm ³)

RESUMO

A atividade de água é um dos parâmetros mais importantes para a indústria de alimentos. Existem muitos métodos para a medida da atividade de água e cada um tem suas limitações. Foram analisados os diversos métodos existentes para a medida da atividade de água, considerando-se seu princípio de funcionamento, o manuseio do equipamento, o tempo para realização da medida, a faixa de medida, a calibração do equipamento, a repetibilidade e reprodutibilidade e o custo do equipamento. Foram comparados dados da atividade de água de soluções saturadas e insaturadas de sais e de soluções de ácido sulfúrico de várias referências. O objetivo foi uniformizar os padrões adotados nos diversos métodos de medida da atividade de água. Não apenas, são apresentados os modelos matemáticos de Brunauer, Emmett e Teller e o de Guggenheim, Anderson e De Boer, para aproximar isotermas de sorção, mas também, são analisadas as aplicações das medidas da atividade de água e isotermas de sorção de água em alimentos. Os melhores métodos existentes atualmente são o higrômetro eletrônico e o higrômetro de ponto de orvalho. A principal desvantagem desses métodos é seu custo elevado, o que os torna inacessíveis a uma parcela significativa da indústria de alimentos brasileira. Um novo método foi proposto para ser usado na indústria e deve reunir as características de rapidez suficiente e baixo custo.

ABSTRACT

Water activity is one of the most important parameters for the food industry. There are many methods to measure water activity and each one of them has its handicaps. Several of the available methods to measure water activity were studied considering their technical details, handling of the equipment, measurement speed, measurement range, calibration of the equipment, repeatability and reproducibility and cost. Water activity data of saturated and unsaturated salt solutions and sulphuric acid solutions from various sources are compared. The purpose is to provide standards to be adopted by the different methods to measure water activity. The mathematical models of Brunauer, Emmett and Teller and Guggenheim, Anderson and De Boer for estimating sorption isotherms are presented. The many uses of water activity and sorption isotherms are also discussed. The best methods to measure water activity that exist nowadays are the electric hygrometers and the dew point hygrometer. The main disadvantage of these methods is that their cost is far too high for a significant part of the Brazilian food industry. A new method to measure water activity is proposed that should combine the speed required by the food industry and a low cost.

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais componentes dos alimentos é a água, que exerce uma influência importante na conservação dos alimentos. O termo atividade de água (A_w) foi criado para denominar a água disponível para crescimento microbiano e reações que possam deteriorar o alimento.

Os alimentos possuem diferentes curvas de conteúdo de umidade em função da atividade de água. Essas curvas são levantadas à temperatura constante, sendo então conhecidas como isothermas de sorção de umidade.

O conhecimento e a compreensão das isothermas de sorção dos alimentos são de grande importância na área de tecnologia e de ciência dos alimentos para a resolução de muitos problemas, tais como: avaliação e caracterização das ligações da água; análise do calor de sorção; otimização do processamento, como, por exemplo, nos processos de secagem, avaliação de problemas de estocagem e embalagem, na estimativa da estabilidade microbiológica, química e física dos alimentos, etc. (SPIESS; WOLF, 1983).

Existem vários métodos para a medida da atividade de água, cada um com suas limitações.

O objetivo desse trabalho é estudar os métodos de medida da atividade de água existentes abordando os seguintes aspectos:

- Princípio de funcionamento;

- Manuseio do equipamento;
- Tempo para realização da medida;
- Faixa de medida;
- Calibração do equipamento;
- Repetibilidade e reprodutibilidade;
- Custo do equipamento.

Para tal, os métodos foram divididos em duas categorias: medida do abaixamento do ponto de congelamento de uma solução e posterior conversão a A_w , ou medida da umidade relativa de equilíbrio, sendo esses por sua vez, divididos em métodos que requerem equipamentos comuns de laboratório e métodos que requerem equipamentos especializados.

Foi proposto o desenvolvimento de um novo método para a medida da atividade de água que atenda melhor às necessidades da indústria brasileira de alimentos.

2 ATIVIDADE DE ÁGUA

Controlar a água presente nos alimentos é uma das técnicas mais antigas para a preservação dos alimentos (PRIOR, 1979). Somente é considerada a água disponível para crescimento de microorganismos e reações de deterioração, também conhecida como “água livre”.

Existem várias formas de se controlar a “água livre”: essa pode ser removida por secagem, solidificada por congelamento ou indisponibilizada pela adição de eletrólitos como o NaCl ou não-eletrólitos, como a sacarose. Os microorganismos não conseguem desenvolver-se se não houver “água livre” no alimento, e o alimento torna-se então estável contra a deterioração microbiana (ANAGNOSTOPOULOS, 1979).

Nos alimentos a água existe sob duas formas: água livre e água combinada (KARMAS, 1980).

Ainda não existe uma definição formal sobre o que pode ser considerado como “água combinada”, mas uma de suas propriedades mais importantes é que ela não é congelável. Outras propriedades são sua baixa pressão de vapor, alta energia de ligação, não disponibilidade como solvente, reduzida mobilidade molecular e propriedades dielétricas diferentes das da água livre (LEUNG, 1981).

O grau de disponibilidade de água num alimento pode ser expresso como atividade de água (A_w) e define-se como a relação entre a fugacidade da água no alimento (f) e a fugacidade da água pura numa mesma temperatura (f_o) (GUILBERT;

MORIN, 1986):

$$A_w = \frac{f}{f_0} \quad (1)$$

Para baixas pressões e temperaturas pode-se escrever essa equação na seguinte forma, que é a mais comum (COULTATE, 1996):

$$A_w = \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

Em que P é a pressão de vapor da água no alimento, e P₀ é a pressão de vapor da água pura.

No equilíbrio, existe uma relação entre a A_w de um alimento e a umidade relativa no equilíbrio (U.R.E.) do ar (expressa como porcentagem) no ambiente fechado em que esse se encontra, e portanto é sempre 100 vezes maior que o valor de A_w (COULTATE, 1996):

$$A_w = \frac{\%URE}{100} \quad (3)$$

A relação entre a U.R.E. e a A_w permite prever quais alimentos irão ganhar ou perder umidade, quando forem expostos a um ar com determinada umidade.

O grau em que a água interage com os componentes químicos presentes e contribui para a textura do alimento é definido como teor de umidade (g de água/100g de sólidos) e seu estado termodinâmico é definido pelo potencial químico na equação :

$$m_1 = m_0 + RT \ln A_w \quad (4)$$

em que: μ₁ = potencial químico da água, μ₀= potencial químico no estado padrão, R= constante dos gases, T= temperatura absoluta, A_w = atividade de água termodinâmica (LABUZA, 1975).

A força que promove as reações químicas com água num alimento é proporcional ao potencial químico da água existente nele. Pela formulação ou processamento, a atividade de água num alimento pode ser variada ou controlada (BONE, 1969).

O principal fator na estabilidade de um alimento não é, portanto, o teor de umidade desse, mas sim a disponibilidade da água para o crescimento de microorganismos e reações químicas (Figura 2.1). O conceito da atividade de água é, hoje em dia, universalmente adotado por cientistas e tecnólogos da área de alimentos para quantificar a disponibilidade (COULTATE, 1996).

Fig. 2.1 Taxas generalizadas de reações de deterioração em alimentos como função da atividade de água em temperatura ambiente (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981).

A figura 2.1 nos mostra que as reações têm sua velocidade relativa reduzida com a diminuição da A_w , até que numa A_w abaixo de 0,2 todas as reações estejam praticamente inibidas, com exceção da oxidação de lipídios. A oxidação de lipídios

passa por um mínimo, depois sofre uma rápida elevação (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981).

É importante notar que a figura 2.1 serve apenas como indicação de comportamento provável das reações num determinado alimento. Para se conhecer o comportamento real dessas reações num dado alimento, é necessário que sejam realizadas experiências para efetivamente se levantarem essas curvas.

Os fungos são os microorganismos mais resistentes à diminuição da atividade de água, sendo os principais responsáveis pela deterioração de alimentos na faixa de A_w de 0,61-0,70 (BEUCHAT, 1983). Isto se deve ao fato de que nessa faixa não há competição de bactérias. Na tabela 1, está colocada a atividade de água mínima para crescimento e para produção de toxinas de alguns microorganismos.

O F.D.A. (Food and Drug Administration), o órgão americano de regulamentação de alimentos e remédios, define a severidade do tratamento térmico em alimentos enlatados com base em sua A_w e em seu pH. Os valores considerados limite, ou seja, abaixo dos quais não há crescimento de bactérias patogênicas, são de 0,85 para A_w e de 4,5 para o pH. Os alimentos podem ser classificados em quatro categorias principais (JOHNSTON; LIN, 1987):

1. $A_w < 0,85$ e $pH < 4,5$
2. $A_w < 0,85$ e $pH > 4,5$
3. $A_w > 0,85$ e $pH < 4,5$
4. $A_w > 0,85$ e $pH > 4,5$

Essas categorias são definidas pela possibilidade de crescimento de bactérias patogênicas, principalmente o *Clostridium botulinum*. Os alimentos da categoria 4 precisam ser esterilizados em autoclave ou sofrer um processo combinado de pasteurização e acidificação (JOHNSTON; LIN, 1987).

Tabela 1 - A_w mínima para crescimento e para produção de toxina de alguns microorganismos importantes para a saúde pública. (adaptado de BEUCHAT, 1981).

Microorganismo	Aw Mínima	
	Crescimento	Produção de Toxina
<i>Bacillus cereus</i>	0,95 0,93	
<i>Clostridium botulinum</i>	0,93 (A) 0,95 (A) 0,93 (B) 0,94 (B) 0,95 (E) 0,97 (E)	0,95 (A) 0,94 (A) 0,94 (B) 0,97 (E)
<i>Clostridium perfringens</i>	0,93-0,95	
<i>Salmonella</i> spp.	0,93 0,94-0,95 0,92	
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,86	<0,90 (enterotoxina A) 0,87 (enterotoxina A) 0,97 (enterotoxina B)
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	0,94	
<i>Aspergillus clavatus</i>	0,85	0,99 (patulina)
<i>Aspergillus flavus</i>	0,78 0,80	0,84 (aflatoxina) 0,83-0,87
<i>Aspergillus ochraceus</i>	0,81 0,76	0,88 (ácido penicílico) 0,80 0,81
<i>Aspergillus ochraceus</i>	0,83 0,77	0,85 (ocratoxina) 0,83-0,87
<i>Aspergillus parasiticus</i>	0,82	0,87 (aflatoxina)
<i>Byssochlamys nivea</i>	0,84	
<i>Penicillium cyclopium</i>	0,87 0,82	0,97 (ácido penicílico)
<i>Penicillium cyclopium</i>	0,81 0,82 0,83	0,87-0,90 (ocratoxina)
<i>Penicillium expansum</i>	0,83-0,85 0,83	0,99 (patulina)
<i>Penicillium islandicum</i>	0,83	
<i>Penicillium martensii</i>	0,83 0,79	0,99 (ácido penicílico)
<i>Penicillium patulum</i>	0,83-0,85 0,81	0,95 (patulina)
<i>Penicillium viridicatum</i>	0,83	0,83-0,86 (ocratoxina)
<i>Stachybotrys atra</i>	0,94	0,94 (stacibotrina)
<i>Trichothecium roseum</i>	0,90	

SCOTT; BERNARD (1983) fizeram um estudo que buscava verificar se a influência da temperatura na medida da A_w era realmente significativa. As medidas foram realizadas num higrômetro eletrônico em que foi colocado um termopar. A temperatura era controlada com uma incubadora. A faixa de trabalho escolhida foi de 20-30 °C, por ser a mais utilizada na indústria de alimentos. Foram realizadas medidas com amostras de soluções saturadas e de alguns alimentos também. Os resultados apresentados indicaram que para uma A_w maior, o efeito da temperatura tende a ser menor. Para alguns produtos até 94% da variação total da A_w pode ser explicada pela temperatura. Os autores concluem que a temperatura é um fator muito importante na comparação de valores de laboratórios diferentes e na medida da A_w na região próxima a valores críticos. A temperatura padrão sugerida para a medida da A_w é de 30 °C pois essa é mais fácil de controlar e normalmente não requer um banho com capacidade de refrigeração.

O uso mais importante da atividade de água tem sido para garantir a estabilidade de alimentos e controlar o crescimento de microorganismos deterioradores e causadores de intoxicação e infecção alimentar. RÜEGG; BLANC (1981), no entanto, mostraram que é possível a utilização desses dados para controle do crescimento de microorganismos em processos de fermentação. Foi realizado um estudo em que a atividade de água de vários tipos de queijo foi comparada.

O estudo procurou correlacionar a atividade de água com a condição ótima de crescimento dos inóculos e com o funcionamento das enzimas durante o envelhecimento. Foram comparadas as atividades de água de queijos tipo “emmental” e “gruyère” com e sem defeitos. E as conclusões obtidas foram que a atividade de água do queijo é influenciada pelos componentes usados em sua fabricação, há mudanças na

atividade de água do queijo durante o envelhecimento; o crescimento das bactérias e o

envelhecimento do queijo dependem da atividade de água do queijo; há uma diferença significativa entre as atividades de água encontradas nos queijos com e sem defeitos.

O controle da atividade de água na fabricação de queijos pode ser usado para melhorar sua qualidade e garantir produtos mais uniformes e com menos defeitos. Na fermentação do salame, é a medida da atividade de água que determina o ponto do processo de maturação em que o salame está pronto para consumo. Outros produtos fermentados também podem ter o controle da sua fermentação mediante a medida da atividade de água, embora ainda não haja muitos estudos nesse sentido.

A textura de um alimento é afetada pela sua atividade de água (BOURNE, 1987). No momento do consumo, a maior parte dos alimentos tem uma atividade de água superior a 0,8. Isso garante que o alimento está tenro e úmido, o que facilita a mastigação, além de ser mais agradável ao paladar. Porém alimentos nessa faixa de A_w ($> 0,8$) estão sob risco de desenvolvimento de microorganismos. Se a A_w for baixada até um ponto em que não haja possibilidade de desenvolvimento microbiano, o alimento torna-se desagradável ao paladar, como pode ser visto na figura 2.2.

Segundo BOURNE (1987), uma forma de contornar o problema é armazenar o alimento a longo prazo numa forma seca, portanto estável, mas não comestível (Ex.: arroz, feijão, sopa desidratada). O alimento é transformado depois, normalmente pelo cozimento, para uma forma úmida, perecível e comestível. O armazenamento após a transformação é de curto prazo.

Fig. 2.2 Textura dos alimentos como função da atividade de água (adaptado de BOURNE, 1987)

Alguns alimentos, como os petiscos, bolachas e biscoitos, precisam ter uma menor A_w para ser crocantes. KATZ; LABUZA (1981) estudaram a pipoca, a batata frita, a bolacha de água e sal e o petisco de milho inflado, correlacionando-lhes a textura crocante com a A_w . A conclusão obtida foi que existe uma A_w máxima, geralmente entre 0,35-0,50, a partir da qual o alimento começa a amolecer e deixa de ser agradável ao paladar.

Ainda assim, esses alimentos devem hidratar-se rápido quando em contato com a saliva, para facilitar a mastigação. É raro um alimento que se mantém seco mesmo quando colocado em contato com a saliva ser consumido.

As aplicações da atividade de água são muitas e podem sempre ser usadas para melhorar a qualidade de um produto alimentício, facilitando e uniformizando sua fabricação. Ainda existem muitas áreas em que há possibilidade de desenvolvimento de correlações entre as diversas propriedades dos alimentos e a A_w .

3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - DESSORÇÃO DE UMIDADE

A isoterma de adsorção - dessorção de um alimento pode ser mais bem descrita como uma grande quantidade de água adsorvida (ou dessorvida) contra a umidade relativa no equilíbrio ou atividade de água.

Existem duas maneiras de construir uma isoterma: a isoterma de adsorção é obtida colocando-se um material completamente seco em contato com várias atmosferas de umidades relativas crescentes e medindo-se o ganho de massa após atingido o equilíbrio; já a isoterma de dessorção é obtida colocando-se um material inicialmente úmido sob umidades relativas decrescentes, e, nesse caso, medindo-se a perda de massa após o equilíbrio (LABUZA, 1968).

As isotermas de adsorção e dessorção raramente percorrem o mesmo caminho. Tal diferença, que pode ser vista na Figura 3.1, é denominada histerese. IGLESIAS; CHIRIFE (1976) fizeram um análise da histerese a partir de dados experimentais em muitos alimentos e um estudo bastante detalhado sobre esse assunto pode ser encontrado na revisão de KAPSALIS (1981).

A isoterma divide-se em várias regiões, segundo a quantidade de água presente. Na Figura 3.1, podem ser observadas 3 regiões: região A, que corresponde à adsorção da camada monomolecular (ou monocamada) de água; região B, onde temos a adsorção de camadas adicionais sobre a monocamada, e a região C que corresponde à

condensação da água nos poros do alimento seguida pela dissolução do material solúvel presente.

Fig. 3.1 Isoterma genérica de adsorção - dessorção (LABUZA et al., 1970).

Muitos modelos matemáticos têm sido propostos para a obtenção das isotermas de adsorção de alimentos. No entanto a maioria dos diferentes modelos, empíricos, semi-empíricos ou teóricos apenas são precisos num limitado intervalo de A_w ou para alguns tipos de alimentos (LANG; STEINBERG, 1981).

Por exemplo, a equação de BRUNAUER; EMMETT; TELLER (1938) tem sido empregada mais freqüentemente para caracterizar a região da monocamada de água (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981).

A equação geral para a isoterma de B.E.T. é:

$$\frac{A_w}{(1 - A_w)m} = \frac{1}{m_0 c} + \frac{(c - 1)A_w}{m_0 c} \quad (5)$$

em que: m = teor de umidade (g de água/100g de sólidos), m_0 = teor de umidade na monocamada (mesma unidade de m), c = constante.

AGUERRE et al. (1989a, 1989b) apresentaram duas modificações para essa equação, a fim de abranger valores maiores de A_w . Eles se basearam na hipótese de que o calor de sorção para as camadas adsorvidas sobre a monocamada é maior, menor ou

igual ao calor latente de evaporação-condensação. Se o calor de sorção para as camadas acima da monocamada for menor que o calor latente de evaporação - condensação (equação 6), então a isoterma estaria acima da isoterma B.E.T.; por outro lado, se for maior, a isoterma estará abaixo (equação 7).

$$m = \frac{cm_0 A_w}{(1 - A_w)(1 - c \ln(1 - A_w))} \quad (6)$$

$$m = \frac{cm_0 A_w (1 + A_w)}{(1 - A_w)((1 - A_w)^2 + c A_w)} \quad (7)$$

em que: m = teor de umidade (g de água/100g de sólidos), m_0 = teor de umidade na monocamada (mesma unidade de m), c = constante de B.E.T..

AGUERRE et al. (1989a, 1989b) aplicaram as 2 equações em 74 isotermas, obtidas experimentalmente de diferentes fontes, de determinados grupos de alimentos. Com a equação 6, conseguiram ajustar os dados de equilíbrio de carnes, amiláceos, proteínas, condimentos, nozes e sementes oleaginosas. Frutas, produtos derivados do leite e alguns vegetais, cuja capacidade de adsorção resultaram muito maiores que a isoterma B.E.T. para as atividades de água acima de 0,45, foram adequadamente correlacionados pela equação 7. Segundo os autores, o fato de a equação 6 correlacionar uma grande variedade de alimentos deve-se à tendência de a maioria dos alimentos apresentar uma menor capacidade de adsorção do que a prevista pela teoria B.E.T., para alta A_w .

Atualmente, um dos modelos mais usados é o de G.A.B. (Guggenheim - Anderson- De Boer) que é recomendado pelo projeto COST 90. Segundo BIZOT (1983), esse modelo de três parâmetros pode ser considerado com uma extensão do

modelo de B.E.T.; na maioria dos casos, ele consegue aproximar muito bem dados até uma atividade de água de 0,9. A equação pode ser escrita como:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{CkA_w}{(1 - kA_w)(1 - kA_w + CkA_w)} \quad (8)$$

em que: m = teor de umidade em base seca, m_0 = teor de umidade correspondente à saturação de todos os sítios primários de adsorção por uma molécula da água (chamado de monocamada na teoria de B.E.T.), C = constante de Guggenheim $= c' \exp\left[\frac{(H_1 - H_0)}{RT}\right]$, k = fator de correção das propriedades das moléculas da multicamada em relação à do líquido médio $= k' \exp\left[\frac{(H_1 - H_q)}{RT}\right]$, H_1 = o calor de condensação do vapor da água puro, H_0 = calor total de sorção da primeira camada de água nos sítios primários, H_q = calor total de sorção das moléculas de água da multicamada, R = constante dos gases e T = temperatura de equilíbrio em escala absoluta (K). Para facilitar os cálculos esse modelo é transformado num polinômio de segundo grau (LAZARIDES, 1991):

$$\frac{A_w}{m} = \mathbf{a}A_w^2 + \mathbf{b}A_w + \mathbf{g} \quad (9)$$

em que:

$$\mathbf{a} = \frac{k}{m_0} \left[\frac{1}{C} - 1 \right] \quad (10)$$

$$\mathbf{b} = \frac{1}{m_0} \left[1 - \frac{2}{C} \right] \quad (11)$$

$$\mathbf{g} = \frac{1}{m_0 C k} \quad (12)$$

A partir de uma regressão quadrática, é possível obter os parâmetros para se ajustarem os dados experimentais. No entanto, os melhores ajustes de dados experimentais para alimentos têm sido obtidos pela regressão não linear da equação 8 (FARIA, 1998).

IGLESIAS; CHIRIFE (1995) apresentam uma série de referências de isothermas experimentais que são usadas na comparação entre o método de G.A.B. e um outro método.

Uma revisão mais detalhada sobre os métodos teóricos poder ser encontrada em VAN DEN BERG; BRUIN (1981). Para cada caso vários métodos são testados e o mais adequado para cada situação é determinado.

IGLESIAS et al. (1980) estudaram a viabilidade de serem calculadas isothermas de adsorção de água de sistemas alimentícios compostos de misturas de vários componentes não solúveis, a partir do comportamento de adsorção de cada um dos seus componentes. Foi assumido que a quantidade de água adsorvida em qualquer umidade relativa é derivada da porcentagem em peso de cada componente multiplicada pela quantidade que ele adsorveria quando sozinho. Os resultados obtidos foram satisfatórios para alguns casos, mas em outros o teor de umidade no equilíbrio previsto foi significativamente mais alto que os valores experimentais. A conclusão dos autores foi que, mesmo na presença de constituintes solúveis, a predição de isothermas compostas não pode sempre ser dada como certa. De acordo com eles, os componentes interagem alterando as propriedades de adsorção de cada componente, levando a diferenças significativas entre os valores teóricos e os valores medidos.

CORREA; VEGA (1989) analisam vários métodos de predição da atividade de água em soluções de eletrólitos fortes e indicam quais os melhores métodos para cada

tipo de situação. KIM et al. (1994) usaram o método Z.S.R. (Zdanovskii, Stokes e Robinson) para estimar a atividade de água de misturas de sulfato de amônio e ácido sulfúrico e compararam com dados experimentais. KABIRI-BADR; ZAFARANI-MOATTAR (1995) aplicaram a correlação de Pitzer para prever a atividade de água num sistema com água, K_2HPO_4 e KH_2PO_4 .

Existem na literatura várias publicações sobre isotermas e sua importância na área de alimentos. Desde sua relação com reações de oxidação, estabilidade de vitaminas, escurecimento, até métodos de processamento e embalagem e controle de qualidade por meio do estudo das isotermas.

Em GÁL (1983) são discutidas diversas aplicações das isotermas de sorção e sua importância. Na tabela 2 podem ser vistos alguns usos teóricos e práticos das isotermas de sorção.

Tabela 2 - Usos teóricos e práticos das isotermas de sorção (GÁL, 1983).

Termodinâmica

Entalpias de adsorção/dessorção

Água combinada

Investigações estruturais

Área específica de superfície

Distribuição de volume/tamanho de poro

Cristalinidade

Processamento de alimentos

Secagem

Mistura

Embalagem

Armazenamento/condicionamento de ar

Segundo GÁL (1983), no processamento de alimentos é importante definir alguns pontos principais na isoterma de sorção para que essa seja aplicada corretamente. O ponto inicial P_i pode estar em qualquer lugar da isoterma, e representa o ponto em que o alimento se encontra ao final do seu processamento (normalmente o ponto final da secagem ou resultante de uma operação de mistura).

O P_b , ou ponto de Brunauer é aquele em que o alimento apresenta maior estabilidade com relação à oxidação de lipídios, reação de Maillard (escurecimento não enzimático) e atividade enzimática. Para a maior parte dos alimentos, P_b está entre uma A_w de 0,15 a 0,25.

O P_e é o ponto de equilíbrio com o ambiente que cerca o alimento. Seu uso principal é em cálculos de embalagem. Finalmente, o P_{cr} é o ponto crítico a partir do qual as mudanças químicas, físicas e biológicas são tão rápidas, que o alimento se deteriora antes de atingir o período desejado de armazenamento. O ponto crítico é determinado para cada produto separadamente pois depende das reações que vão ocorrer primeiro no alimento. Na figura 3.2 pode ser vista uma representação esquemática de uma isoterma com seus pontos principais.

No processo de secagem as isotermas são usadas na escolha do ponto final de processamento e no dimensionamento do próprio secador. Essa é uma das aplicações mais importantes das isotermas de sorção. Uma A_w muito alta ao final do processo implica numa estabilidade reduzida do alimento, enquanto que uma muito baixa requer um alto gasto de energia. A isoterma também é usada no cálculo do tempo de secagem. O primeiro passo para o dimensionamento de qualquer secador é levantar a isoterma de sorção e usar um modelo conveniente (normalmente o de G.A.B.) para aproximar a curva e possibilitar a execução dos cálculos.

Fig. 3.2. Esquema de uma isoterma de sorção com os pontos principais marcados (GÁL, 1983).

Quando ocorre mistura de vários componentes, a mistura tende ao equilíbrio. Dessa forma os componentes de A_w mais alta perdem umidade, de acordo com sua isoterma de dessorção, enquanto os componentes de A_w mais baixa ganham umidade, de acordo com suas isotermas de adsorção. É importante saber o ponto de equilíbrio final da mistura para poder prever-se sua estabilidade (GÁL, 1975).

A embalagem de um alimento deve protegê-lo de uma perda ou ganho de umidade que pode influenciar sua durabilidade. O tempo máximo de armazenamento para uma determinada embalagem pode ser calculado, ou, dado o tempo de armazenamento desejado, pode-se calcular qual deve ser a permeabilidade da embalagem. A umidade do ar que circula na fábrica e nas áreas de armazenamento pode ser escolhida pela isoterma de sorção para garantir-se a máxima durabilidade do alimento. As isotermas de sorção são ferramentas muito importantes na caracterização dos alimentos e na previsão de comportamento de um alimento antes, durante e depois do seu processamento. Não se deve trabalhar com um alimento sem levantar sua isoterma de sorção.

4 CONTROLE DA UMIDADE

O controle da umidade é necessário tanto na obtenção de isotermas quanto na calibração de instrumentos de medida de A_w .

O método mais simples para se construir uma isoterma de adsorção consiste em colocar-se uma amostra de um alimento inicialmente seco dentro de câmaras de umidade controlada (por ex.: dessecadores com soluções de A_w conhecida), a uma temperatura constante, e medir-se o ganho de massa da amostra até que o equilíbrio tenha sido atingido.

Existem várias formas de controlar-se a A_w . Costuma-se utilizar soluções de ácido sulfúrico, soluções insaturadas de sais ou soluções saturadas de sais.

4.1 ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO

As soluções de ácido sulfúrico têm a vantagem de possibilitar a obtenção de valores de umidade relativa entre 0-95% apenas pela modificação da concentração. As soluções devem ser preparadas a partir de ácido sulfúrico P.A. e água destilada. O ácido é adicionado lentamente à água; após a adição do volume total do ácido, a solução é resfriada até a temperatura ambiente, e sua concentração exata é medida. Ao término do experimento faz-se nova medição da concentração para se saber se houve alguma alteração na umidade relativa. O ácido é muito corrosivo, especialmente em baixas A_w

(alta concentração), devendo ser manipulado com cuidado, respingos da solução no alimento precisam ser evitados.

Na tabela 3, estão dados de densidade e atividade de água de ácido sulfúrico a 25 °C em várias concentrações. Usando-se esses dados, é possível calcular a quantidade de ácido sulfúrico necessária para preparar uma solução com uma determinada A_w , para a temperatura de 25 °C. Com as concentrações apresentadas, nessa temperatura, é possível cobrir quase toda a faixa de A_w de 0 – 1,0, obtendo-se uma isoterma de sorção bastante completa.

Tabela 3 - Atividade de Água e densidade de Soluções de Ácido Sulfúrico entre 0 e 90 %Peso a 25 °C (TEIXEIRA NETO, 1987).

% Peso	ρ a 25 °C(g/cm ³)	A_w a 25 °C
0	0,9971	1,0000
5	1,0300	0,9809
10	1,0640	0,9562
15	1,0994	0,9236
20	1,1365	0,8808
25	1,1750	0,8237
30	1,2150	0,7515
40	1,2991	0,5650
50	1,3911	0,3498
60	1,4940	0,1624
70	1,6059	0,0456
80	1,7221	0,0053
90	1,8091	0,0002

A tabela 4 contém dados que permitem calcular a quantidade de ácido sulfúrico necessária para se obterem soluções com A_w conhecida em temperaturas de 0 a 55 °C. No entanto, com os dados apresentados, não é possível obter uma isoterma de sorção completa sem que sejam feitas extrapolações.

Tabela 4 - Atividade de Água e densidade de Soluções de Ácido Sulfúrico entre 0,5 e 40 % Peso entre 0 e 55 °C (JARDIM, 1987).

r a 35 °C (g/cm ³)	% Peso	A _w											
		0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C
	0,50	0,9980	0,9980	0,9980	0,9980	0,9981	0,9981	0,9981	0,9981	0,9981	0,9981	0,9981	0,9981
	1,00	0,9961	0,9961	0,9962	0,9962	0,9962	0,9962	0,9963	0,9963	0,9963	0,9964	0,9964	0,9964
	1,50	0,9942	0,9942	0,9943	0,9943	0,9944	0,9944	0,9945	0,9945	0,9945	0,9946	0,9946	0,9946
	2,00	0,9923	0,9923	0,9924	0,9924	0,9925	0,9925	0,9926	0,9926	0,9927	0,9927	0,9928	0,9928
	2,50	0,9903	0,9904	0,9905	0,9905	0,9906	0,9906	0,9907	0,9907	0,9908	0,9908	0,9909	0,9909
	3,00	0,9883	0,9884	0,9885	0,9886	0,9886	0,9887	0,9888	0,9888	0,9889	0,9889	0,9890	0,9890
	3,50	0,9863	0,9864	0,9865	0,9865	0,9866	0,9867	0,9868	0,9868	0,9869	0,9870	0,9870	0,9871
	4,00	0,9843	0,9843	0,9844	0,9845	0,9846	0,9847	0,9847	0,9848	0,9849	0,9850	0,9851	0,9851
	4,50	0,9822	0,9822	0,9823	0,9824	0,9825	0,9826	0,9827	0,9828	0,9828	0,9829	0,9830	0,9831
1,0300	5,00	0,9800	0,9801	0,9802	0,9803	0,9803	0,9804	0,9805	0,9806	0,9807	0,9808	0,9809	0,9810
	5,50	0,9778	0,9779	0,9780	0,9781	0,9782	0,9783	0,9784	0,9785	0,9786	0,9787	0,9788	0,9789
	6,00	0,9755	0,9756	0,9757	0,9758	0,9759	0,9760	0,9761	0,9763	0,9764	0,9765	0,9766	0,9767
	6,50	0,9732	0,9733	0,9734	0,9735	0,9736	0,9737	0,9738	0,9740	0,9741	0,9742	0,9744	0,9745
	7,00	0,9709	0,9709	0,9710	0,9711	0,9712	0,9714	0,9715	0,9716	0,9718	0,9719	0,9721	0,9722
	7,50	0,9684	0,9685	0,9686	0,9687	0,9688	0,9690	0,9691	0,9692	0,9694	0,9696	0,9697	0,9699
	8,00	0,9659	0,9660	0,9661	0,9662	0,9663	0,9665	0,9666	0,9668	0,9670	0,9671	0,9673	0,9675
	8,50	0,9634	0,9635	0,9635	0,9637	0,9638	0,9639	0,9641	0,9643	0,9644	0,9646	0,9648	0,9650
	9,00	0,9608	0,9608	0,9609	0,9610	0,9612	0,9613	0,9615	0,9617	0,9619	0,9621	0,9623	0,9625
	9,50	0,9581	0,9581	0,9582	0,9583	0,9585	0,9586	0,9588	0,9590	0,9592	0,9594	0,9597	0,9599
1,0640	10,00	0,9553	0,9554	0,9554	0,9556	0,9557	0,9559	0,9561	0,9563	0,9565	0,9568	0,9570	0,9572
	10,50	0,9525	0,9525	0,9526	0,9527	0,9529	0,9531	0,9533	0,9535	0,9537	0,9540	0,9542	0,9545
	11,00	0,9496	0,9496	0,9497	0,9498	0,9500	0,9502	0,9504	0,9506	0,9509	0,9511	0,9514	0,9517
	11,50	0,9466	0,9466	0,9466	0,9468	0,9470	0,9472	0,9474	0,9477	0,9479	0,9482	0,9485	0,9488
	12,00	0,9435	0,9435	0,9435	0,9437	0,9439	0,9441	0,9444	0,9446	0,9449	0,9452	0,9455	0,9458
	12,50	0,9403	0,9403	0,9403	0,9405	0,9407	0,9409	0,9412	0,9415	0,9418	0,9421	0,9425	0,9428
	13,00	0,9370	0,9370	0,9370	0,9372	0,9374	0,9377	0,9380	0,9383	0,9386	0,9390	0,9393	0,9397
	13,50	0,9337	0,9336	0,9337	0,9338	0,9341	0,9343	0,9347	0,9350	0,9354	0,9357	0,9361	0,9365
	14,00	0,9302	0,9301	0,9302	0,9303	0,9306	0,9309	0,9312	0,9316	0,9320	0,9324	0,9328	0,9332
	14,50	0,9266	0,9265	0,9266	0,9267	0,9270	0,9273	0,9277	0,9281	0,9285	0,9289	0,9294	0,9298
1,0994	15,00	0,9229	0,9228	0,9228	0,9230	0,9233	0,9237	0,9241	0,9245	0,9249	0,9254	0,9259	0,9263
	15,50	0,9191	0,9189	0,9190	0,9192	0,9195	0,9199	0,9204	0,9208	0,9213	0,9218	0,9222	0,9227
	16,00	0,9152	0,9150	0,9151	0,9153	0,9156	0,9161	0,9165	0,9170	0,9175	0,9180	0,9185	0,9191
	16,50	0,9111	0,9109	0,9110	0,9112	0,9116	0,9121	0,9126	0,9131	0,9136	0,9142	0,9147	0,9153
	17,00	0,9069	0,9067	0,9068	0,9071	0,9075	0,9080	0,9085	0,9091	0,9096	0,9102	0,9108	0,9114
	17,50	0,9026	0,9023	0,9024	0,9027	0,9032	0,9037	0,9043	0,9049	0,9055	0,9062	0,9068	0,9074
	18,00	0,8981	0,8979	0,8980	0,8983	0,8988	0,8994	0,9000	0,9006	0,9013	0,9020	0,9026	0,9033
	18,50	0,8935	0,8932	0,8933	0,8937	0,8943	0,8949	0,8956	0,8963	0,8970	0,8977	0,8984	0,8991
	19,00	0,8887	0,8884	0,8886	0,8890	0,8896	0,8903	0,8910	0,8918	0,8925	0,8933	0,8940	0,8948
	19,50	0,8838	0,8835	0,8837	0,8841	0,8848	0,8855	0,8863	0,8871	0,8879	0,8887	0,8895	0,8903
1,1365	20,00	0,8787	0,8784	0,8786	0,8791	0,8798	0,8806	0,8815	0,8824	0,8832	0,8841	0,8849	0,8858
	20,50	0,8734	0,8731	0,8734	0,8740	0,8747	0,8756	0,8765	0,8775	0,8784	0,8793	0,8802	0,8811

	21,00	0,8680	0,8677	0,8680	0,8686	0,8695	0,8704	0,8714	0,8724	0,8734	0,8744	0,8753	0,8763
--	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Continuação da Tabela 4 - Atividade de Água e densidade de Soluções de Ácido

Sulfúrico entre 0,5 e 40 % Peso entre 0 e 55 °C (JARDIM, 1987).

r a 35 °C (g/cm ³)	% Peso	A _w						A _w					
		0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C
	21,50	0,8623	0,8621	0,8624	0,8632	0,8641	0,8651	0,8662	0,8673	0,8683	0,8693	0,8704	0,8713
	22,00	0,8565	0,8563	0,8567	0,8575	0,8586	0,8597	0,8608	0,8620	0,8631	0,8642	0,8652	0,8662
	22,50	0,8505	0,8503	0,8508	0,8518	0,8529	0,8541	0,8553	0,8565	0,8577	0,8589	0,8600	0,8611
	23,00	0,8443	0,8442	0,8448	0,8458	0,8470	0,8483	0,8496	0,8509	0,8522	0,8534	0,8546	0,8558
	23,50	0,8380	0,8378	0,8386	0,8397	0,8410	0,8424	0,8438	0,8452	0,8465	0,8478	0,8491	0,8503
	24,00	0,8314	0,8313	0,8322	0,8334	0,8349	0,8364	0,8379	0,8393	0,8403	0,8421	0,8434	0,8447
	24,50	0,8246	0,8246	0,8256	0,8270	0,8286	0,8302	0,8310	0,8333	0,8340	0,8363	0,8377	0,8390
1,1750	25,00	0,8176	0,8178	0,8189	0,8204	0,8221	0,8238	0,8255	0,8272	0,8288	0,8303	0,8317	0,8331
	25,50	0,8100	0,8107	0,8120	0,8137	0,8155	0,8173	0,8191	0,8209	0,8225	0,8241	0,8257	0,8271
	26,00	0,8030	0,8035	0,8049	0,8068	0,8087	0,8107	0,8126	0,8144	0,8162	0,8179	0,8195	0,8210
	26,50	0,7954	0,7960	0,7977	0,7997	0,8018	0,8039	0,8059	0,8078	0,8097	0,8114	0,8131	0,8147
	27,00	0,7876	0,7884	0,7903	0,7925	0,7947	0,7970	0,7991	0,8011	0,8030	0,8049	0,8066	0,8083
	27,50	0,7796	0,7806	0,7827	0,7851	0,7875	0,7899	0,7921	0,7942	0,7963	0,7982	0,8000	0,8018
	28,00	0,7714	0,7727	0,7750	0,7775	0,7801	0,7826	0,7850	0,7872	0,7893	0,7913	0,7932	0,7951
	28,50	0,7630	0,7646	0,7671	0,7699	0,7726	0,7752	0,7777	0,7800	0,7823	0,7843	0,7863	0,7882
	29,00	0,7544	0,7563	0,7590	0,7620	0,7649	0,7677	0,7703	0,7727	0,7750	0,7772	0,7793	0,7813
	29,50	0,7456	0,7478	0,7509	0,7540	0,7571	0,7600	0,7627	0,7653	0,7677	0,7699	0,7721	0,7741
1,2150	30,00	0,7367	0,7392	0,7425	0,7459	0,7492	0,7522	0,7550	0,7577	0,7602	0,7625	0,7648	0,7669
	30,50	0,7295	0,7304	0,7340	0,7376	0,7411	0,7442	0,7472	0,7499	0,7525	0,7550	0,7573	0,7595
	31,00	0,7183	0,7215	0,7254	0,7292	0,7328	0,7361	0,7392	0,7421	0,7447	0,7473	0,7497	0,7518
	31,50	0,7088	0,7125	0,7166	0,7207	0,7244	0,7279	0,7311	0,7340	0,7368	0,7394	0,7419	0,7442
	32,00	0,6992	0,7033	0,7077	0,7120	0,7159	0,7195	0,7228	0,7259	0,7287	0,7314	0,7340	0,7364
	32,50	0,6895	0,6940	0,6987	0,7032	0,7072	0,7110	0,7144	0,7176	0,7205	0,7233	0,7259	0,7284
	33,00	0,6796	0,6845	0,6896	0,6942	0,6985	0,7023	0,7059	0,7091	0,7122	0,7150	0,7178	0,7203
	33,50	0,6696	0,6750	0,6803	0,6851	0,6895	0,6935	0,6972	0,7005	0,7037	0,7066	0,7094	0,7121
	34,00	0,6595	0,6653	0,6709	0,6759	0,6805	0,6846	0,6884	0,6918	0,6951	0,6981	0,7010	0,7037
	34,50	0,6493	0,6555	0,6614	0,6666	0,6713	0,6755	0,6794	0,6830	0,6863	0,6894	0,6923	0,6951
1,2563	35,00	0,6389	0,6456	0,6517	0,6572	0,6620	0,6663	0,6703	0,6740	0,6774	0,6806	0,6836	0,6864
	35,50	0,6285	0,6356	0,6420	0,6476	0,6525	0,6570	0,6611	0,6648	0,6683	0,6716	0,6747	0,6776
	36,00	0,6181	0,6256	0,6322	0,6379	0,6430	0,6476	0,6517	0,6556	0,6592	0,6625	0,6657	0,6687
	36,50	0,6075	0,6154	0,6222	0,6281	0,6333	0,6380	0,6423	0,6462	0,6498	0,6533	0,6565	0,6596
	37,00	0,5969	0,6051	0,6121	0,6182	0,6235	0,6283	0,6326	0,6367	0,6404	0,6439	0,6472	0,6503
	37,50	0,5862	0,5947	0,6019	0,6081	0,6136	0,6185	0,6229	0,6270	0,6308	0,6344	0,6377	0,6409
	38,00	0,5754	0,5843	0,5917	0,5988	0,6035	0,6085	0,6130	0,6172	0,6211	0,6247	0,6281	0,6314
	38,50	0,5646	0,5738	0,5813	0,5877	0,5934	0,5984	0,6030	0,6073	0,6112	0,6149	0,6184	0,6217
	39,00	0,5538	0,5632	0,5708	0,5774	0,5831	0,5882	0,5929	0,5972	0,6012	0,6050	0,6086	0,6119
	39,50	0,5429	0,5525	0,5603	0,5669	0,5727	0,5779	0,5827	0,5871	0,5911	0,5950	0,5986	0,6020
1,2991	40,00	0,5319	0,5417	0,5496	0,5563	0,5622	0,5675	0,5723	0,5767	0,5809	0,5848	0,5884	0,5919

As soluções de ácido sulfúrico são de grande utilidade pois permitem se obterem soluções com atividades de água que cubram praticamente toda a faixa de 0 – 1,0, em muitas temperaturas, apenas pela variação de sua concentração, além de fornecer ótimos resultados no levantamento de isotermas de sorção. Para que os resultados sejam válidos, é preciso que a preparação da solução se realize com o devido cuidado e que sua concentração, antes e depois do experimento, seja conferida. A manipulação do ácido sulfúrico, principalmente quando em alta concentração, requer precauções para se evitarem acidentes.

4.2 ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES INSATURADAS

As soluções insaturadas de sais permitem a obtenção de várias umidades relativas, utilizando-se apenas uma única solução salina e variando-se sua concentração (CHIRIFE; RESNIK, 1984). Para as soluções de cloreto de sódio, há uma boa concordância entre os valores preditos e experimentais de vários pesquisadores (como pode ser visto pela comparação das tabelas 5 e 6) e não há grandes variações com a temperatura, para cada concentração na faixa de 15-50 °C. Na tabela 5 estão relacionados os valores usados como padrão nessa faixa para várias concentrações.

Variações no teor de água podem, entretanto, alterar consideravelmente a concentração e, conseqüentemente, a umidade relativa. É necessário, então, que a concentração seja verificada no início e no fim do experimento e que a solução seja preparada com cuidado para garantir que a umidade relativa seja aquela que desejamos.

O limite mínimo de A_w é o do sal saturado, no caso do cloreto de sódio aproximadamente 0,75, que, segundo a tabela 6, corresponde a uma solução com aproximadamente 26,50 % em peso.

Tabela 5 - Atividade de Água de Soluções Insaturadas de Cloreto de Sódio Para Diferentes Concentrações: Valores Propostos como Padrões na Faixa de 15 - 50 °C (CHIRIFE; RESNIK, 1984).

Concentração (%peso)	A_w	Concentração (%peso)	A_w
0,5	0,997	13,5	0,906
1,0	0,994	14,0	0,902
1,5	0,991	14,5	0,897
2,0	0,989	15,0	0,892
2,5	0,986	15,5	0,888
3,0	0,983	16,0	0,883
3,5	0,980	16,5	0,878
4,0	0,977	17,0	0,873
4,5	0,973	17,5	0,867
5,0	0,970	18,0	0,862
5,5	0,967	18,5	0,857
6,0	0,964	19,0	0,851
6,5	0,960	19,5	0,845
7,0	0,957	20,0	0,839
7,5	0,954	20,5	0,833
8,0	0,950	21,0	0,827
8,5	0,946	21,5	0,821
9,0	0,943	22,0	0,815
9,5	0,939	22,5	0,808
10,0	0,935	23,0	0,802
10,5	0,931	23,5	0,795
11,0	0,927	24,0	0,788
11,5	0,923	24,5	0,781
12,0	0,919	25,0	0,774
12,5	0,915	25,5	0,766
13,0	0,911	26,0	0,759

Tabela 6 - Atividade de Água de Soluções Insaturadas de Cloreto de Sódio a 25 °C (TROLLER, 1983a).

Concentração		A _w
g NaCl/100 g H ₂ O	% peso	
0,88	0,87	0,995
1,75	1,72	0,99
3,57	3,45	0,98
7,01	6,55	0,96
10,34	9,37	0,94
13,5	11,89	0,92
16,54	14,19	0,90
23,56	19,07	0,85
30,10	23,13	0,80
36,06	26,50	0,75

Soluções de sacarose também possuem diferentes atividades de água e podem ser utilizadas para se obterem ambientes com diferentes umidades relativas (ver tabela 7); são necessárias, no entanto, quantidades muito maiores de sacarose para obter-se o mesmo efeito na diminuição da atividade de água que de cloreto de sódio. Tanto o cloreto de sódio, quanto a sacarose são adicionados a alimentos com o objetivo de reduzir-lhes a atividade de água.

Outras soluções insaturadas de sais, tais como o cloreto de lítio (tabela 8) e o cloreto de cálcio (tabela 9), são utilizadas para se obterem ambientes com atividade de água constante e conhecida. O cloreto de lítio, quando saturado a 25 °C, tem uma A_w de aproximadamente 0,11, e o cloreto de cálcio saturado a 25 °C tem uma A_w em torno de 0,29, o que garante uma faixa mais ampla das atividades de água do que é possível com a solução insaturada de cloreto sódio.

Tabela 7 - Atividade de Água de Soluções de Sacarose de Diferentes Concentrações a 25 °C (TROLLER, 1983a).

Concentração g sacarose/100 g H₂O	A_w
11	0,99
25	0,96
78	0,95
93	0,94
107	0,93
120	0,92
144	0,90
169	0,88
194	0,86
208	0,85
220	0,84
243	0,82

Tabela 8 - Atividade de Água de Soluções Insaturadas de Cloreto de Lítio entre 5 °C e 45 °C (JARDIM, 1987).

Concentração (peso)	A _w								
	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
0,5	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996
1,0	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992
1,5	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988	0,988
2,0	0,983	0,983	0,983	0,983	0,983	0,983	0,983	0,983	0,983
2,5	0,979	0,979	0,979	0,979	0,979	0,979	0,979	0,979	0,979
3,0	0,974	0,974	0,974	0,974	0,974	0,974	0,975	0,975	0,975
3,5	0,969	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970	0,970
4,0	0,964	0,964	0,965	0,965	0,965	0,965	0,965	0,965	0,965
4,5	0,959	0,959	0,959	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960	0,960
5,0	0,954	0,954	0,954	0,954	0,954	0,954	0,955	0,955	0,955
5,5	0,948	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,950
6,0	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943	0,943	0,944	0,944	0,944
6,5	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937	0,938	0,938	0,938	0,938
7,0	0,931	0,931	0,931	0,931	0,931	0,932	0,932	0,932	0,932
7,5	0,924	0,924	0,925	0,925	0,925	0,925	0,925	0,926	0,926
8,0	0,917	0,918	0,918	0,918	0,919	0,919	0,919	0,919	0,919
8,5	0,911	0,911	0,911	0,911	0,912	0,912	0,912	0,913	0,913
9,0	0,904	0,904	0,905	0,905	0,905	0,905	0,906	0,906	0,907
9,5	0,896	0,897	0,897	0,897	0,898	0,898	0,898	0,899	0,900
10,0	0,889	0,889	0,889	0,890	0,890	0,891	0,891	0,892	0,892
10,5	0,881	0,881	0,882	0,882	0,883	0,883	0,884	0,884	0,885
11,0	0,873	0,873	0,874	0,874	0,875	0,875	0,876	0,876	0,877
11,5	0,864	0,865	0,865	0,866	0,867	0,867	0,868	0,868	0,870
12,0	0,855	0,856	0,857	0,857	0,858	0,859	0,859	0,860	0,861
12,5	0,847	0,847	0,848	0,849	0,849	0,851	0,851	0,852	0,853
13,0	0,837	0,838	0,839	0,840	0,841	0,841	0,842	0,843	0,844
13,5	0,828	0,829	0,830	0,830	0,831	0,832	0,833	0,834	0,836
14,0	0,818	0,819	0,820	0,821	0,822	0,823	0,823	0,825	0,826
14,5	0,808	0,809	0,810	0,811	0,812	0,813	0,814	0,815	0,817
15,0	0,797	0,799	0,800	0,801	0,802	0,803	0,804	0,805	0,807
15,5	0,787	0,788	0,789	0,790	0,792	0,793	0,794	0,795	0,797
16,0	0,776	0,777	0,778	0,780	0,781	0,782	0,783	0,785	0,787
16,5	0,764	0,766	0,767	0,769	0,770	0,771	0,773	0,774	0,777
17,0	0,753	0,754	0,756	0,757	0,759	0,760	0,762	0,763	0,766
17,5	0,741	0,743	0,744	0,746	0,747	0,749	0,750	0,752	0,755
18,0	0,729	0,730	0,732	0,734	0,736	0,737	0,739	0,741	0,744
18,5	0,716	0,718	0,720	0,722	0,724	0,725	0,727	0,729	0,732
19,0	0,703	0,705	0,707	0,709	0,711	0,713	0,715	0,717	0,721
19,5	0,690	0,692	0,695	0,696	0,699	0,701	0,702	0,705	0,709
20,0	0,677	0,679	0,681	0,683	0,686	0,688	0,690	0,692	0,696
21,0	0,649	0,652	0,654	0,657	0,659	0,662	0,664	0,666	0,671
22,0	0,621	0,623	0,626	0,629	0,632	0,634	0,637	0,640	0,645

23,0	0,591	0,594	0,597	0,600	0,603	0,606	0,608	0,612	0,618
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabela 9 - Atividade de Água de Soluções Insaturadas de Cloreto de Cálcio entre 5 °C e 50 °C (JARDIM, 1987).

Concentração (peso)	A _w									
	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C
0,5	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
1,0	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996
1,5	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994
2,0	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992	0,992
2,5	0,989	0,989	0,989	0,989	0,989	0,989	0,989	0,989	0,989	0,989
3,0	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987	0,987
3,5	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985	0,985
4,0	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982	0,982
4,5	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980	0,980
5,0	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977	0,977
5,5	0,975	0,975	0,974	0,974	0,974	0,974	0,974	0,974	0,974	0,974
6,0	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972	0,972
6,5	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969
7,0	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966	0,966
7,5	0,963	0,963	0,963	0,963	0,963	0,963	0,963	0,963	0,963	0,963
8,0	0,960	0,960	0,959	0,959	0,959	0,959	0,959	0,959	0,959	0,959
8,5	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956
9,0	0,953	0,953	0,953	0,953	0,953	0,953	0,953	0,953	0,953	0,953
9,5	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949	0,949
10,0	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945	0,945
10,5	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941	0,941
11,0	0,938	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937
11,5	0,933	0,933	0,933	0,933	0,933	0,933	0,933	0,933	0,933	0,933
12,0	0,929	0,929	0,929	0,929	0,929	0,929	0,929	0,929	0,929	0,929
12,5	0,925	0,924	0,924	0,924	0,924	0,924	0,924	0,924	0,925	0,925
13,0	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920
13,5	0,915	0,915	0,915	0,915	0,915	0,915	0,915	0,915	0,915	0,915
14,0	0,910	0,909	0,910	0,910	0,910	0,910	0,910	0,910	0,911	0,911
14,5	0,905	0,905	0,905	0,905	0,905	0,905	0,905	0,905	0,906	0,906
15,0	0,899	0,899	0,899	0,899	0,899	0,899	0,900	0,900	0,900	0,900
15,5	0,894	0,894	0,894	0,894	0,894	0,894	0,894	0,894	0,895	0,895
16,0	0,888	0,888	0,888	0,888	0,888	0,888	0,889	0,889	0,889	0,889
16,5	0,882	0,882	0,882	0,882	0,882	0,882	0,883	0,883	0,884	0,884
17,0	0,875	0,875	0,876	0,876	0,876	0,876	0,877	0,877	0,878	0,878
17,5	0,869	0,869	0,869	0,869	0,869	0,870	0,871	0,871	0,872	0,872
18,0	0,862	0,862	0,863	0,863	0,863	0,864	0,864	0,865	0,865	0,866
18,5	0,855	0,855	0,856	0,856	0,856	0,857	0,857	0,858	0,859	0,859
19,0	0,848	0,848	0,849	0,849	0,850	0,850	0,851	0,851	0,852	0,853
19,5	0,841	0,841	0,841	0,841	0,842	0,843	0,844	0,844	0,845	0,846
20,0	0,833	0,833	0,834	0,834	0,835	0,836	0,836	0,837	0,838	0,839
20,5	0,825	0,825	0,826	0,827	0,827	0,828	0,829	0,830	0,831	0,832

21,0	0,817	0,817	0,818	0,819	0,819	0,820	0,821	0,822	0,823	0,824
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Continuação da Tabela 9 - Atividade de Água de Soluções Insaturadas de Cloreto de Cálcio entre 5 °C e 50 °C (JARDIM, 1987).

Concentração (peso)	A _w									
	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C
21,5	0,808	0,809	0,810	0,810	0,811	0,812	0,813	0,814	0,816	0,817
22,0	0,800	0,800	0,801	0,802	0,803	0,804	0,805	0,806	0,807	0,809
22,5	0,790	0,791	0,792	0,793	0,794	0,796	0,797	0,798	0,799	0,801
23,0	0,781	0,782	0,783	0,785	0,786	0,787	0,788	0,790	0,791	0,793
23,5	0,771	0,773	0,735	0,737	0,738	0,740	0,742	0,744	0,746	0,748
24,0	0,762	0,763	0,765	0,766	0,767	0,769	0,770	0,772	0,774	0,776
24,5	0,752	0,754	0,755	0,756	0,757	0,760	0,761	0,763	0,765	0,767
25,0	0,742	0,743	0,745	0,747	0,748	0,750	0,752	0,754	0,756	0,758
25,5	0,731	0,733	0,735	0,737	0,738	0,740	0,742	0,744	0,746	0,748
26,0	0,721	0,723	0,724	0,726	0,728	0,730	0,732	0,734	0,737	0,739
26,5	0,710	0,712	0,714	0,716	0,718	0,720	0,722	0,724	0,727	0,729
27,0	0,699	0,701	0,703	0,705	0,707	0,710	0,712	0,714	0,717	0,719
27,5	0,687	0,689	0,692	0,694	0,696	0,699	0,701	0,704	0,707	0,709
28,0	0,675	0,679	0,680	0,683	0,686	0,688	0,691	0,694	0,696	0,699
28,5	0,664	0,666	0,669	0,672	0,675	0,677	0,680	0,683	0,686	0,689
29,0	0,652	0,654	0,657	0,660	0,663	0,666	0,669	0,672	0,675	0,678
29,5	0,639	0,642	0,645	0,648	0,651	0,655	0,657	0,661	0,664	0,667
30,0	0,627	0,630	0,633	0,637	0,640	0,643	0,646	0,650	0,653	0,657
31,0	0,601	0,605	0,609	0,612	0,616	0,619	0,623	0,627	0,631	0,634

A utilização mais freqüente para soluções insaturadas de sais é na calibração de equipamentos, pois, se forem preparadas corretamente, na concentração desejada, fornecem um padrão mais confiável que as soluções saturadas de sais. Já seu uso em recipientes fechados, para criar-se um ambiente da atividade de água constante e conhecida, não é muito recomendado dada a possibilidade de grande variação na umidade relativa do ambiente, por mudança do conteúdo de umidade da solução.

4.3 ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES SATURADAS DE SAIS

As soluções saturadas de sais são consideradas como as mais adequadas, porque podem liberar ou adsorver água sem sofrer alteração da sua umidade relativa de equilíbrio, apesar de não haver concordância unânime entre os pesquisadores quanto ao valor exato da A_w de muitos sais (CHIRIFE; RESNIK, 1984).

Alguns autores recomendam alguns cuidados no preparo de soluções saturadas. LABUZA (1984) diz que o sal e a água devem ser puros; o sal deve ser P.A., a água destilada e a mistura deve ser feita num recipiente limpo. Algumas soluções são cáusticas tais como, o cloreto de potássio, os hidróxidos de sódio e de potássio, e os dicromatos de sódio e de potássio; outras tóxicas como, o brometo de potássio, o fluoreto de potássio, o nitrato de chumbo, o cloreto de cobalto, o brometo de lítio, o cloreto de bário, o cromato de potássio e o cloreto de lítio, e devem ser manipuladas com o devido cuidado.

Se o alimento for utilizado para uma posterior análise sensorial, é preciso considerar que sais tóxicos podem contaminá-lo, e que outros sais podem modificá-lo, como é o caso do acetato de potássio, que pode deixá-lo com gosto de vinagre, e do nitrito de sódio, que catalisa a oxidação de lipídios. O nitrito de sódio possui um valor limite em alimentos que consta da legislação.

Soluções alcalinas (por exemplo, o carbonato de potássio) podem vir a absorver dióxido de carbono, com o passar do tempo, o que diminui a A_w . Outras soluções se degradam como os acetatos e iodetos, modificando suas características.

A solução deve ser uma pasta com excesso de cristais (LABUZA, 1984). Todo o fundo do recipiente deve ser coberto pela solução. Os cristais não podem estar acima da

camada de líquido, e essa, por sua vez, não deve ter uma espessura maior do que 1,5-2 mm. A solução deve ser preparada numa temperatura igual ou maior que a do levantamento da isoterma, pois a solubilidade de muitos sais aumenta significativamente com a temperatura, e uma solução aparentemente saturada pode ter sua A_W alterada com o aumento da temperatura.

SPIESS; WOLF (1987) prepararam uma tabela com as quantidades de sal e água destilada que devem ser misturadas para obter uma solução supersaturada a 25 °C (ver tabela 10). Após realizada a mistura, segundo eles, o recipiente deve ser fechado e deixado por uma semana, devendo a solução ser agitada uma vez por dia. É importante frisar que essa recomendação é válida apenas para a temperatura de 25 °C, não devendo ser usada para ensaios em outras temperaturas, principalmente, em temperaturas superiores a 25 °C.

Tabela 10 - Recomendação para Preparação de Soluções Saturadas de Sais a 25 °C (SPIESS; WOLF, 1987).

Sal	Umidade Relativa (%)	Quantidade	
		Sal (g)	Água (ml)
LiCl	11,15	150	85
CH ₃ COOK	22,60	200	65
MgCl ₂	32,73	200	25
K ₂ CO ₃	43,80	200	90
Mg(NO ₃) ₂	52,86	200	30
NaBr	57,70	200	80
SrCl ₂	70,83	200	50
NaCl	75,32	200	60
KCl	84,32	200	80
BaCl ₂	90,26	250	70

Segundo STOLOFF (1978), o sal deve ser colocado no fundo do recipiente, numa camada de aproximadamente 4 cm para sais de baixa A_W e de aproximadamente

1,5 cm para sais de alta A_w ; para sais intermediários, a altura deve ficar entre esses dois valores. A água deve ser acrescentada de 2 em 2 ml, e a solução agitada até que haja uma película de líquido livre acima da camada de sal. A película de líquido livre deve ser mínima. A solução pode ser usada assim que estiver pronta e pode ser usada indefinidamente para a maioria dos sais, desde que guardada de forma que evite a perda substancial de umidade por evaporação. Preparar uma solução de acetato de potássio por tal método é muito difícil, pois esse sal é muito higroscópico e absorve mais água com o passar do tempo, tornando-se insaturada.

Há discordância entre os autores quanto ao período de tempo em que as soluções devem ser deixadas. De acordo com JARDIM (1987), devem ficar 20 dias para estabilizar na forma saturada; já SPIESS; WOLF (1987) recomendam uma semana, e STOLOFF (1978) assevera que elas podem ser utilizadas assim que estiverem prontas. Na realidade não há necessidade de se esperar para se utilizarem as soluções, principalmente se elas podem sofrer alterações com a passagem do tempo (pela absorção de CO_2 , deterioração microbiana, degradação etc.). Pelo contrário, se puderem ser preparadas na hora da realização do experimento, é melhor.

O mais importante é que a solução seja bastante supersaturada na temperatura de realização do experimento, que cubra todo o fundo do recipiente e que nele haja líquido livre.

No trabalho de KIMURA (1992) foram testados três métodos de preparação de soluções: o método descrito por LABUZA (1983), em que a água é adicionada ao sal até que se forme uma camada de cerca de 2 mm de líquido livre acima do sal; o método descrito anteriormente de SPIESS; WOLF (1987), e preparando-se a solução a partir de dados de solubilidade do “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 1980. A conclusão

a

que se chegou foi que não há diferença significativa entre os dois primeiros métodos citados, mas o último, que utiliza os dados do “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 1980, não apresentou resultados satisfatórios.

No apêndice encontram-se tabelas com as atividades de água de algumas das principais soluções saturadas de sais utilizadas. Os dados foram obtidos de várias referências.

Para efeito de comparação, alguns dos dados das tabelas do apêndice foram tratados estatisticamente, e os resultados colocados nas tabelas 11 a 30. Para cada solução salina foram separados apenas os dados que possuíam pelo menos quatro referências diferentes para uma mesma temperatura. Para cada temperatura foi calculada a média dos dados, e foi analisado se havia uma diferença significativa entre os dados.

Tabela 11 – Comparação entre valores da atividade de água de acetato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20 °C e 25 °C.

Referência	Temperatura (°C)	
	20	25
SPENCER, 1926	0,20	
STOKES; ROBINSON, 1949		0,2245
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,227
ROCKLAND, 1960	0,23	0,23
LABUZA et al., 1976	0,200	
GREENSPAN, 1977	0,2311	0,2251
LABUZA, 1983		0,227
SPIESS; WOLF, 1987		0,23
WEXLER, 1998	0,20	
Média	0,212	0,227
Desvio padrão	0,017	0,002
Erro estimado da média	0,007	0,001

Tabela 12 – Comparação entre valores da atividade de água de brometo de potássio de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
STOKES; ROBINSON, 1949	0,8071
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,807
ROCKLAND, 1960	0,83
GREENSPAN, 1977	0,8167
STOLOFF, 1978	0,809
LABUZA, 1983	0,809
WEXLER, 1998	0,81
Média	0,813
Desvio padrão	0,008
Erro estimado da média	0,003

Tabela 13 – Comparação entre valores da atividade de água de brometo de sódio de várias referências para as temperaturas de 20 °C, 25 °C, 30 °C e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)			
	20	25	30	40
SPENCER, 1926	0,58			
CARR; HARRIS, 1949	0,58			0,524
STOKES; ROBINSON, 1949		0,577		
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,577		
ROCKLAND, 1960	0,57	0,57	0,57	0,57
GREENSPAN, 1977	0,5914	0,5757	0,5603	0,5317
STOLOFF, 1978		0,576		
LABUZA, 1983		0,576	0,574	
RESNIK et al., 1984		0,577		
SPIESS; WOLF, 1987		0,577		
GERVAIS, 1989		0,577		
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,588	0,586	0,583	0,573
WEXLER, 1998		0,58		
Média	0,582	0,577	0,572	0,550
Desvio padrão	0,008	0,004	0,009	0,025
Erro estimado da média	0,004	0,001	0,005	0,013

Tabela 14 – Comparação entre valores da atividade de água de carbonato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20 °C e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	20	25
SPENCER, 1926	0,44	0,43
STOKES; ROBINSON, 1949		0,4276
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,431
ROCKLAND, 1960	0,44	0,43
GREENSPAN, 1977	0,4316	0,4316
STOLOFF, 1978		0,432
LABUZA, 1983		0,432
SPIESS; WOLF, 1987		0,438
GERVAIS, 1989		0,438
WEXLER, 1998	0,44	0,43
Média	0,438	0,432
Desvio padrão	0,004	0,003
Erro estimado da média	0,002	0,001

Tabela 15 – Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de bário de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	25	
STOKES; ROBINSON, 1949	0,9019	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,902	
ROCKLAND, 1960	0,90	
STOLOFF, 1978	0,902	
FAVETTO et al., 1983	0,902	
LABUZA, 1983	0,902	
RESNIK et al., 1984	0,902	
JARDIM, 1987	0,903	
SPIESS; WOLF, 1987	0,9026	
STEKELENBURG; LABOTS, 1991	0,902	
COULTATE, 1996	0,902	
WEXLER, 1998	0,90	
Média	0,902	
Desvio padrão	0,001	
Erro estimado da média	0,000	

Tabela 16 – Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de cobalto de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
ROCKLAND, 1960	0,64
GREENSPAN, 1977	0,6492
STOLOFF, 1978	0,649
LABUZA, 1983	0,649
Média	0,647
Desvio padrão	0,005
Erro estimado da média	0,002

Tabela 17 – Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de estrôncio de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
STOKES; ROBINSON, 1949	0,7083
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,708
ROCKLAND, 1960	0,71
GREENSPAN, 1977	0,7085
STOLOFF, 1978	0,709
LABUZA, 1983	0,709
SPIESS; WOLF, 1987	0,7083
WEXLER, 1998	0,71
Média	0.709
Desvio padrão	0.001
Erro estimado da média	0.000

Tabela 18 – Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de lítio de várias referências para as temperaturas de 20 °C e 25 °C.

Referência	Temperatura (°C)	
	20	25
SPENCER, 1926	0,15	
STOKES; ROBINSON, 1949		0,1105
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,111
ROCKLAND, 1960	0,12	0,11
LABUZA et al., 1976	0,124	0,12
GREENSPAN, 1977	0,1131	0,113
LABUZA, 1983		0,112
SPIESS; WOLF, 1987		0,1115
WEXLER, 1998		0,11
Média	0,127	0,112
Desvio padrão	0,016	0,003
Erro estimado da média	0,008	0,001

Tabela 19 – Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de magnésio de várias referências para as temperaturas de 20 °C e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	20	25
SPENCER, 1926	0,33	0,32
STOKES; ROBINSON, 1949		0,33
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,324
ROCKLAND, 1960	0,33	0,33
LABUZA et al., 1976	0,336	0,332
LABUZA et al., 1976	0,34	0,331
GREENSPAN, 1977	0,3307	0,3278
STOLOFF, 1978		0,328
LABUZA, 1983		0,328
SPIESS; WOLF, 1987		0,3273
STEKELNBURG; LABOTS, 1991		0,33
WEXLER, 1998		0,33
Média	0,333	0,328
Desvio padrão	0,004	0,003
Erro estimado da média	0,002	0,001

Tabela 20 – Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de potássio de várias referências para as temperaturas de 25 °C e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	25	30
CARR; HARRIS, 1949		0,845
STOKES; ROBINSON, 1949	0,8426	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,843	
ROCKLAND, 1960	0,86	0,84
GREENSPAN, 1977	0,8434	0,8362
STOLOFF, 1978	0,843	
FAVETTO et al., 1983	0,843	
LABUZA, 1983	0,843	0,85
RESNIK et al., 1984	0,843	
JARDIM, 1987	0,842	
SPIESS; WOLF, 1987	0,8432	
GERVAIS, 1989	0,843	
STEKELENBURG; LABOTS, 1991	0,843	
COULTATE, 1996	0,843	
WEXLER, 1998	0,84	
Média	0,844	0,843
Desvio padrão	0,005	0,006
Erro estimado da média	0,001	0,003

Tabela 21 – Comparação entre valores da atividade de água de cloreto de sódio de várias referências para as temperaturas de 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	15	20	25	30	35	40
SPENCER, 1926		0,76	0,75	0,75		
CARR; HARRIS, 1949	0,759	0,757		0,749		0,747
STOKES; ROBINSON, 1949			0,7528			
RICHARDSON; MALTHUS, 1955			0,753			
ROCKLAND, 1960	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
LABUZA et al., 1976		0,765	0,758			
LABUZA et al., 1976		0,755	0,758			
GREENSPAN, 1977	0,7561	0,7547	0,7529	0,7509	0,7487	0,7468
STOLOFF, 1978			0,753			
FAVETTO et al., 1983			0,752			
LABUZA, 1983			0,753	0,769		
RESNIK et al., 1984			0,753			
JARDIM, 1987	0,753		0,751		0,749	
SPIESS; WOLF, 1987			0,7532			
GERVAIS, 1989			0,753			
STEKELENBURG; LABOTS, 1991			0,753			
COULTATE, 1996			0,753			
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,754	0,756	0,758	0,758	0,758	0,756
WEXLER, 1998			0,75			
Média	0,754	0,757	0,753	0,754	0,751	0,750
Desvio padrão	0,003	0,005	0,003	0,008	0,004	0,004
Erro estimado da média	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002

Tabela 22 – Comparação entre valores da atividade de água de dicromato de potássio de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	25	
STOKES; ROBINSON, 1949	0,98	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,98	
STEKELENBURG; LABOTS, 1991	0,98	
COULTATE, 1996	0,98	
Média	0,980	
Desvio padrão	0,000	
Erro estimado da média	0,000	

Tabela 23 – Comparação entre valores da atividade de água de iodeto de potássio de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,696
GREENSPAN, 1977	0,6886
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,786
WEXLER, 1998	0,69
Média	0,715
Desvio padrão	0,047
Erro estimado da média	0,024

Tabela 24 – Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de cálcio de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
SPENCER, 1926	0,51
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,505
ROCKLAND, 1960	0,54
LABUZA et al., 1976	0,558
WEXLER, 1998	0,51
Média	0,525
Desvio padrão	0,023
Erro estimado da média	0,010

Tabela 25 – Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de estrôncio de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
GREENSPAN, 1977	0,8506
STOLOFF, 1978	0,851
LABUZA, 1983	0,851
WEXLER, 1998	0,85
Média	0,851
Desvio padrão	0,000
Erro estimado da média	0,000

Tabela 26 – Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de magnésio de várias referências para as temperaturas de 20 °C, 25 °C e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)		
	20	25	30
SPENCER, 1926	0,55	0,52	
STOKES; ROBINSON, 1949		0,5286	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,529	
ROCKLAND, 1960	0,52	0,52	0,52
LABUZA et al., 1976	0,549	0,534	
GREENSPAN, 1977	0,5438	0,5289	0,5140
STOLOFF, 1978		0,529	
LABUZA, 1983		0,529	0,52
SPIESS; WOLF, 1987		0,5286	
STEKELENBURG; LABOTS, 1991		0,529	
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,547	0,546	0,541
WEXLER, 1998		0,53	
Média	0,542	0,529	0,524
Desvio padrão	0,013	0,007	0,012
Erro estimado da média	0,006	0,002	0,006

Tabela 27 – Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20 °C, 25 °C e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)		
	20	25	30
SPENCER, 1926	0,94	0,93	0,93
STOKES; ROBINSON, 1949		0,925	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,925	
ROCKLAND, 1960	0,94	0,93	0,92
LABUZA et al., 1976	0,942	0,930	
LABUZA et al., 1976	0,932	0,920	
GREENSPAN, 1977	0,9462	0,9358	0,9231
STOLOFF, 1978		0,936	
LABUZA, 1983		0,936	
FAVETTO et al., 1983		0,926	
RESNIK et al., 1984		0,925	
STEKELENBURG; LABOTS, 1991		0,925	
COULTATE, 1996		0,925	
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,924	0,917	0,907
WEXLER, 1998		0,92	
Média	0,937	0,927	0,920
Desvio padrão	0,008	0,006	0,010
Erro estimado da média	0,003	0,002	0,005

Tabela 28 – Comparação entre valores da atividade de água de nitrato de sódio de várias referências para a temperatura de 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	25	
STOKES; ROBINSON, 1949	0,7379	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,738	
GREENSPAN, 1977	0,7425	
STOLOFF, 1978	0,743	
LABUZA, 1983	0,743	
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,737	
WEXLER, 1998	0,74	
Média	0,740	
Desvio padrão	0,003	
Erro estimado da média	0,001	

Tabela 29 – Comparação entre valores da atividade de água de sulfato de amônio de várias referências para as temperaturas de 20 °C e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	20	25
SPENCER, 1926	0,810	0,811
ROCKLAND, 1960	0,79	0,79
LABUZA et al., 1976	0,817	0,81
LABUZA et al., 1976	0,806	0,803
GREENSPAN, 1977	0,8134	0,8099
STOLOFF, 1978		0,81
FAVETTO et al., 1983		0,802
LABUZA, 1983		0,81
RESNIK et al., 1984		0,801
JARDIM, 1987		0,803
COULTATE, 1996		0,79
WEXLER, 1998		0,81
Média	0,807	0,804
Desvio padrão	0,010	0,008
Erro estimado da média	0,005	0,002

Tabela 30 – Comparação entre valores da atividade de água de sulfato de potássio de várias referências para as temperaturas de 20 °C e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	20	25
SPENCER, 1926	0,97	0,97
ROCKLAND, 1960	0,97	0,97
LABUZA et al., 1976	0,972	0,969
GREENSPAN, 1977	0,9759	0,9730
STOLOFF, 1978		0,973
FAVETTO et al., 1983		0,974
LABUZA, 1983		0,973
RESNIK et al., 1984		0,972
JARDIM, 1987		0,975
GERVAIS, 1989		0,969
WEXLER, 1998		0,97
Média	0,972	0,972
Desvio padrão	0,003	0,002
Erro estimado da média	0,001	0,001

Para a temperatura de 25 °C, vê-se que é possível obter uma ampla faixa das atividades de água com boa precisão. Portanto, apesar de não haver uma concordância unânime entre os pesquisadores, como ressaltam RESNIK et al. (1984), há dados suficientes na literatura para que se obtenham para 25 °C dados relativamente confiáveis. Na tabela 31 estão os sais que apresentaram melhor resultado e sua atividade de água. Alguns sais tiveram variações muito grandes, como é o caso do nitrato de cálcio, cujo valor correto da sua atividade de água não é possível determinar com os dados apresentados.

Em temperaturas diferentes de 25 °C, as discrepâncias entre os valores tendem a ficar maiores, sendo mais difícil obter valores confiáveis para a atividade de água dos sais. Ainda são necessárias muitas pesquisas nesse sentido para obter mais valores e com maior precisão.

Tabela 31 – Sais que apresentaram menor discrepância entre as diferentes referências para 25 °C.

Solução Salina	Atividade de Água
cloreto de lítio	0,112
Acetato de potássio	0,227
cloreto de magnésio	0,328
Carbonato de potássio	0,432
Brometo de sódio	0,577
cloreto de estrôncio	0,709
nitrato de sódio	0,740
cloreto de sódio	0,753
cloreto de potássio	0,844
nitrato de estrôncio	0,851
cloreto de bário	0,902
sulfato de potássio	0,972
Dicromato de potássio	0,980

Não há uma tendência de mudança de valores ao longo do tempo porque os métodos mais modernos para a medida da atividade de água são calibrados, usando-se

OS

valores obtidos da literatura, medidos conforme métodos mais antigos. Cada referência bibliográfica usa um número de casas decimais diferente. Para alimentos, é importante que a medida da A_w seja conhecida com três casas decimais. Na verdade, para que possa haver comparação de resultados de diferentes laboratórios, é imprescindível, que se chegue a valores padrão da atividade de água para várias temperaturas, em toda a faixa de A_w de 0 – 1,0.

5 PREPARO DE AMOSTRAS

Para JARDIM (1987) a medida da atividade de água só é confiável se as amostras forem armazenadas, manuseadas e preparadas adequadamente.

A amostra precisa ser representativa do lote analisado. Se o produto for heterogêneo, podem ser retiradas amostras de diferentes partes do produto (por exemplo na superfície e no centro), ou pode-se trabalhar com o pedaço de mais alta A_w . A amostragem deve ser aleatória dentro de cada parte, e, pelo menos, duas amostras de cada parte devem ser analisadas.

O histórico da amostra deve ser conhecido, e deve ser registrado seu estado de conservação, sua composição e sua embalagem.

A amostra deve ser mantida em sua embalagem original até ser analisada. Se a retirada do produto de sua embalagem original for necessária, essa deve ser transferida para um recipiente impermeável ao vapor de água.

A armazenagem da amostra deve ser feita na temperatura correta. Se a amostra não for resfriada ou congelada, essa não deve ser mantida em baixas temperaturas para evitar-se que a condensação altere a A_w . Antes da determinação, a amostra é equilibrada na temperatura de realização do ensaio.

O peso e o volume da amostra devem ser padronizados para o método utilizado.

Amostras sólidas normalmente são fragmentadas antes de transferidas para o recipiente de medida, de modo que aumente a taxa de difusão entre o produto e o ambiente.

No entanto deve-se levar em consideração o tipo de produto que se vai analisar. Se o produto for heterogêneo, sua moagem não deve ser feita para se evitarem interações, que normalmente não ocorreriam. Pode-se pensar em cortar o produto em fatias finas, ou, se possível, analisar cada ingrediente separadamente.

A amostra deve ser colocada no recipiente de medida o mais rápido possível e esse fechado hermeticamente.

Se o tempo para realização do experimento for muito longo, pode ocorrer o desenvolvimento de microorganismos, o que é indesejável uma vez que a medida é alterada e perde seu sentido. O desenvolvimento de microorganismos deve então ser evitado. Se a amostra já estiver deteriorada, sua análise não deve ser feita pois o resultado não é confiável, e, ainda, pode ocorrer contaminação do recipiente de medida.

Como há grande variação nos resultados de A_w entre os pesquisadores, é necessário que fique claro o tipo da amostra, seu histórico, o modo de preparo, a temperatura e o método utilizados.

6 MÉTODOS PARA A MEDIDA DA ATIVIDADE DE ÁGUA

A medida da atividade de água está baseada nas propriedades coligativas das soluções. Os métodos empregados podem ser complexos ou simples, dispendiosos ou não (TROLLER, 1983a). PRIOR (1979) os classifica a partir de dois tipos de medidas:

1. Medida do abaixamento do ponto de congelamento de uma solução e posterior conversão em valores de A_w ;
2. Medida da umidade relativa de equilíbrio (U.R.E.) de um sólido ou líquido. Nesse caso, os métodos subdividem-se em métodos que utilizam instrumentos comuns de laboratório e os que utilizam equipamentos especiais.

Outras coletâneas de métodos de medida são: LEISTNER; RÖDEL (1974), GÁL, S. (1975), LABUZA et al. (1976), PRIOR (1979), TROLLER (1983), STAMP et al. (1984), GUILBERT; MORIN (1986), JARDIM (1987), SPIESS; WOLF (1987), DÍAZ (1992) e NOREÑA et al. (1996).

6.1 MEDIDA DO ABAIXAMENTO DO PONTO DE CONGELAMENTO

O ponto de congelamento de uma solução é menor que o da água pura na mesma temperatura e pressão. Isto se deve à diminuição da pressão de vapor, que, segundo a lei de **RAOULT**, está diretamente relacionada com o abaixamento do ponto de congelamento da solução. De modo que a A_w diminui de forma proporcional à depressão do ponto de congelamento. Em JARDIM (1987) podem ser encontradas

tabelas

que

relacionam o abaixamento do ponto de congelamento com a pressão de vapor da solução, assim como também com a pressão de vapor da água pura, de modo que se possa calcular a A_w . Segundo JARDIM (1987), é possível calcular a A_w utilizando a lei de RAOULT da seguinte maneira:

$$A_w = \frac{n_a}{n_a + n_s} \quad (13)$$

que é a fração molar da solução, em que:

n_a = número de moles de solvente no meio;

n_s = número de moles efetivos de soluto.

O n_s pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$n_s = \frac{G\Delta T_C}{1000K_C} \quad (14)$$

em que:

G = gramas de solvente usados na preparação da solução;

ΔT_C = abaixamento do ponto de congelamento em °C;

K_C = constante molal do abaixamento do ponto de congelamento [$K_C = 1,86$ °C/mol para a água QUAGLIANO; VALLARINO (1979)].

CHEN (1987) sugere o uso das seguintes equações para soluções aquosas que relacionam a A_w diretamente com a depressão do ponto de congelamento. Para soluções diluídas:

$$A_w = \frac{1}{(1 + 0,0097\Delta T)} \quad (15)$$

em que ΔT é a depressão do ponto de congelamento em K. Para altas

concentrações, a equação fica:

$$A_w = \frac{1}{(1 + 0,0097\Delta T + 5 \times 10^{-5} \Delta T^2)} \quad (16)$$

com ΔT sendo a depressão do ponto de congelamento em K. Essas equações fornecem resultados muito bons, comparáveis aos obtidos usando a equação 18.

A medida do abaixamento do ponto de congelamento é realizada em um crioscópio, que pode ser tanto um equipamento construído no próprio laboratório, como um equipamento especializado. PRIOR (1979) diz que o termômetro usado no crioscópio deve ter precisão de pelo menos 0,1 °C para que se possa calcular a A_w com três casas decimais. O erro da atividade de água calculada pela depressão do ponto de congelamento pode ser estimado por (CHEN, 1987):

$$A_w \cong -0,01\Delta(\Delta T) \quad (17)$$

em que: $\Delta(\Delta T)$ é o erro na medida da depressão do ponto de congelamento em K. Por essa equação, percebe-se realmente que usando-se um termômetro com precisão de 0,1 °C, o erro na A_w será de 0,001.

A amostra é resfriada vários graus abaixo de seu ponto de congelamento num banho que pode ser de álcool ou de uma solução concentrada de sal e açúcar que permanece líquida a -15 °C. O congelamento é, então, induzido pela adição de cristais de gelo à solução ou pela agitação interna da solução.

A temperatura inicial de congelamento é, pois medida e, a partir dessa, é calculada a A_w . É necessário que seja construída uma curva de calibração do aparelho, usando-se soluções de A_w conhecida para que se obtenha a A_w .

CHIRIFE; FERRO FONTÁN (1982) calcularam a atividade de água de vários alimentos frescos, utilizando dados do ponto de congelamento de frutas, verduras e carnes, obtidos na literatura com a seguinte equação:

$$-\ln A_w = 9,6934 \cdot 10^{-3} P_C + 4,761 \cdot 10^{-6} P_C^2 \quad (18)$$

em que P_C é o ponto de congelamento em °C.

No caso de frutas, verduras e carnes a temperatura de congelamento depende mais do conteúdo de sólidos solúveis do que da estrutura, portanto os valores de A_w calculados com a equação são coerentes com outras formas de medir a A_w (CHIRIFE; FERRO FONTÁN, 1982).

MOURA et al. (1998) correlacionaram a atividade de água de sucos de frutas com a depressão do ponto de congelamento.

ESTEBÁN et al. (1987) mediram o ponto de congelamento de queijos e obtiveram a A_w desses. Segundo eles o abaixamento do ponto de congelamento na maioria dos alimentos se dá pela concentração aquosa de solutos de baixo peso molecular, que podem ser extraídos dos alimentos sólidos com água, separados dos componentes insolúveis e colocados no crioscópio para que o ponto de congelamento seja medido.

Nos laticínios, a medida do ponto de congelamento é rotineira, pois detecta uma possível adulteração do leite por adição de água. Procedeu-se então a uma verificação da possibilidade de se usar esse método de medida para calcular-se também a A_w .

A casca do queijo foi retirada e a parte interna triturada. Ao queijo triturado adicionou-se água, e ele então foi centrifugado. A mistura foi levada à geladeira para que a camada superior de gordura endurecesse. A temperatura de congelamento foi medida na faixa intermediária (entre a camada inferior de matéria insolúvel e a gordura

solidificada da camada superior). A conclusão a que se chegou foi que os resultados obtidos concordavam com os valores obtidos em um psicrômetro, o que torna possível a utilização pelos laticínios da temperatura de congelamento para cálculo da A_w dos queijos.

RÖDEL et al. (1990) descreveram um método crioscópico para a medida da atividade de água de produtos cárneos. A amostra é colocada num cilindro com tampas rosqueadas nas partes superior e inferior. Um sensor de temperatura é colocado através de uma abertura na tampa superior. O tubo com a amostra é colocado em um banho refrigerante com $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sinal do sensor é enviado a um microcomputador que determina o ponto de congelamento da amostra por derivação da curva de tempo por temperatura. Com a temperatura de congelamento o sistema calcula automaticamente o valor da atividade de água a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O método descrito foi desenvolvido especialmente para produtos cárneos e é usado na faixa de 0,780-0,999, que serve para a maioria dos produtos cárneos comerciais. O tempo de medida depende muito da amostra, variando entre oito e 30 minutos e pode ser reduzido se a amostra for guardada em geladeira. Amostras com substâncias voláteis que podem contaminar sensores higrométricos não apresentam problema para esse método. Se houver subresfriamento e o congelamento demorar muito para ocorrer, pode haver erro na medida. Segundo os autores isso normalmente não ocorre em produtos cárneos.

O crioscópio é usado em geral para medidas de A_w acima de 0,80, que representa a faixa em que há maior risco de crescimento microbiano. O método aparenta ser bastante preciso uma vez que o erro médio para esse método é de $\pm 0,002$ unidades de A_w (DÍAZ, 1992; PRIOR, 1979).

Uma das vantagens desse método é que a amostra pode ser reutilizada para repetir-se o teste. Tal método é mais utilizado para alimentos líquidos, mas, como foi mostrado anteriormente, pode ser usado em alimentos sólidos desde que o abaixamento do ponto de congelamento seja influenciado pela concentração dos sólidos solúveis, não tanto pela estrutura do alimento. No caso dos laticínios em que a medida do ponto de congelamento já faz parte da rotina de ensaios da indústria, a técnica passa a ser uma forma interessante de medir a atividade de água.

A medida da depressão do ponto de congelamento é pouco utilizada por ser um pouco trabalhosa. No entanto representa uma das poucas alternativas viáveis, relativamente rápida, quando o alimento contém substâncias que interferem nos sensores usados nas medidas, tais como o etanol, o glicerol e o ácido acético.

6.2 MEDIDA DA UMIDADE RELATIVA DE EQUILÍBRIO

6.2.1 Métodos que Utilizam Equipamentos Comuns de Laboratório

6.2.1.1 Método dos Papéis de Filtro Impregnado com Sais

Um sal dissolve-se apenas, se a umidade do ambiente em que ele se encontra for igual à umidade de saturação do sal. Baseado nisso, KVAALE; DALHOFF (1963) desenvolveram um método de medida simples, em que são preparadas soluções saturadas de sais, usadas para impregnar tiras de papel de filtro. As tiras são expostas ao ambiente para que sequem. Após a secagem, todas as tiras são fixadas à tampa de uma mesma placa de Petri plástica com fita adesiva. No fundo da placa de Petri coloca-se a

amostra.

A placa é então selada mergulhando-se as bordas em acetona. Como as placas são plásticas imagina-se que a acetona reaja com o plástico, colando as bordas. As amostras são equilibradas por 20 horas a 20 °C. Depois desse período, algumas tiras de papel de filtro estarão molhadas e outras secas. A A_w da amostra estará entre a A_w da tira úmida da maior A_w e a da tira seca de menor A_w .

A precisão desse método depende dos sais utilizados, bem como, a faixa de medida.

Os autores realizaram ensaios na faixa de 0,9 – 1,0 usando os seguintes sais:

Tabela 32 – Umidade Relativa dos Sais Utilizados no Método dos Papéis de Filtro Impregnados com Sais a 20 °C (KVAALE; DALHOFF, 1963).

Sal	% U. R.*
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	90,5
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$	91,5
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	92,5
$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$	94,5
KNO_3	95,0
$NaBrO_3$	95,5
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	97,5
$Pb(NO_3)_2$	98,5
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	99,0

* % Umidade Relativa acima da qual o papel de filtro fica com aparência molhada após 20 h a 20 °C.

A precisão do método na faixa de 0,9-1,0 usando os sais indicados pelos autores foi de 0,005 unidades de A_w .

O método é bastante simples e não destrutivo para as amostras. A mudança na aparência dos papéis de filtro de seco para molhado é reversível, o que possibilita o acompanhamento de mudanças na A_w durante o armazenamento do alimento e portanto em estudos de embalagem. Pode ser usado para acompanhar a variação da atividade de

água durante o congelamento de um alimento.

A temperatura e a faixa de trabalho podem ajustar-se de acordo com a necessidade do processo. O cuidado que se impõe é na escolha dos sais, que devem permitir uma fácil caracterização da aparência seca ou molhada da tira de papel de filtro, devem ter conhecida a umidade acima da qual ocorre a mudança na aparência do papel (na temperatura de trabalho) e que seu número seja suficiente para que a medida da A_w seja precisa.

O método não fornece um valor exato para a A_w , apenas uma faixa em que ela está contida. O método não é adequado para determinação de valores da A_w , mas como é simples e de baixo custo, é possível montar experimentos em larga escala, obtendo-se resultados aproximados da A_w relativamente rápido. Esse é um dos poucos métodos que permitem monitorar a variação da A_w de um dia para outro, sem precisar abrir o recipiente em que a amostra se encontra, evitando-se assim interações com o ambiente externo.

6.2.1.2 Método das Mudanças de Cor Induzidas pela Umidade

O tiocianato de cobalto sofre alterações de cor em função da umidade relativa de equilíbrio. Nesse método, desenvolvido por SOLOMON(1957), o papel de filtro é impregnado com tiocianato de cobalto. A partir de valores da A_w conhecida, é montada uma escala padrão, equilibrando-se os papéis de filtro com sais escolhidos, de modo que sejam representativos da faixa de trabalho desejada, por duas horas. Os papéis são, assim, montados em óleo num vidro opalescente.

Para saber-se a A_w de uma determinada amostra, basta colocá-la por duas horas num recipiente fechado com um papel de filtro impregnado com tiocianato de cobalto.

O

papel é então imediatamente montado em óleo num vidro opalescente e comparado com a escala padrão.

O método é indicativo e foi aplicado numa faixa de 0,30-1,00. A precisão na faixa de 0,70-1,00 é de 0,05 unidades de A_w (com 95% de confiança). Já na faixa de 0,30-0,70, a precisão é de 0,15 unidades de A_w , o que não é um bom resultado. O método é relativamente rápido e dá uma noção do valor da A_w do alimento.

Por ser um método aproximado, é útil apenas para se ter uma resposta rápida da atividade de água. Como a precisão não é grande, e há uma diferença significativa nos valores obtidos por cada pessoa, o método não é muito recomendado.

6.2.1.3 *Equilíbrio Bitérmico*

O princípio desse método está em que se estabeleça uma destilação em regime permanente entre uma solução a 25 °C e água pura a uma temperatura conhecida mais baixa t_1 (STOKES, 1947). Quando o regime permanente é atingido, a pressão dos dois lados é igual. Se a pressão de vapor da água pura a t_1 for p_1 , então a pressão da solução a 25 °C também é p_1 . A pressão de vapor da água pura a 25 °C também é conhecida (p_2). Portanto a atividade de água da solução a 25 °C é :

$$A_w = \frac{p_1}{p_2} \quad (19)$$

O equipamento consiste em dois sinos de cobre formados de um domo e uma base plana, que podem ser vistos na figura 6.1. Os sinos têm seu interior banhado de prata e são conectados por um fino tubo flexível que originalmente, era de cobre. Em um dos sinos é colocada a placa da solução e, no outro, a da água pura. Os sinos são, então, selados com graxa e faz-se vácuo no sistema. Cada sino é posto em um banho,

estando no banho a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ o que contém a solução, e no banho a t_1 o que contém água. A destilação é mantida por 36 a 48 horas. A solução final é pesada, e sua concentração de equilíbrio determinada.

Fig. 6.1 Equipamento para a medida da A_w pelo método do equilíbrio bitérmico (TROLLER, 1983a).

A importância desse método reside em que ele foi usado para determinar a A_w de uma grande quantidade de soluções saturadas de sais e se tornou uma das principais referências para outros procedimentos. Por ser muito trabalhoso e demorado, não é muito utilizado atualmente. Não há dados quanto à sua precisão nem sua exatidão, pois a maior parte dos valores-padrão da literatura foi obtida por esse método, e os métodos mais recentes dependem dos valores-padrão para sua calibração.

6.2.1.4 Isotermas de Sorção

Uma isoterma de sorção é a curva que indica (no equilíbrio e para uma determinada temperatura) a quantidade de água retida pelo alimento em função da umidade relativa do ambiente que o cerca (DÍAZ, 1992). Mediante a isoterma de sorção

de um alimento, é possível, dado seu conteúdo de umidade, saber sua atividade de água.

Para se construir a isoterma de sorção de um alimento o método mais comum é utilizando dessecadores. Podem-se construir três tipos de isoterma: a isoterma de adsorção, em que o alimento, de início completamente seco, é exposto a ambientes de umidade crescente; a isoterma de dessorção, em que o alimento, inicialmente muito úmido, é exposto a ambientes de umidade decrescente; e, por último a isoterma de trabalho, em que se determina o conteúdo inicial de umidade da amostra e se faz a exposição aos diferentes ambientes de umidade relativa, de modo que abaixo de seu conteúdo inicial de umidade, a amostra vai sofrer dessorção e, acima, adsorção.

No fundo dos dessecadores são colocadas soluções saturadas de sais escolhidos de forma que abranjam atividades de água de 0-1,0. LABUZA (1983) recomenda a utilização de nove dessecadores em duplicata em pelo menos duas temperaturas diferentes.

Levantar a isoterma em duas temperaturas é importante para se saber como o alimento reage a mudanças de temperatura. As temperaturas mais comuns estão na faixa de 20-40 °C, ou seja, próximas da temperatura ambiente.

Para a isoterma de adsorção a amostra deve ser secada em uma estufa a vácuo por 48 horas a 30 °C ou colocada num dessecador com um dessecante (sulfato de cálcio, por exemplo), por no mínimo três semanas. No caso da isoterma de dessorção, as amostras devem ser umidificadas ao máximo, ficando em um ambiente fechado com água por um período de no mínimo 48 horas.

O tempo de equilíbrio depende da forma de apresentação das amostras. Um produto granulado ou em pó por sua maior área de contato entra em equilíbrio de forma mais rápida.

Após a preparação das amostras, essas são colocadas em placas e pesadas. Em cada dessecador são colocadas pelo menos duas amostras. Os dessecadores devem ficar em um ambiente de temperatura controlada até que o equilíbrio seja atingido. Se o experimento for realizado a pressão atmosférica, o equilíbrio é atingido em aproximadamente 15 dias. Para se verificar se o equilíbrio foi alcançado, são feitas pesagens sucessivas das placas com as amostras, com um intervalo de tempo suficiente entre elas, até que não haja mais variação de massa. Nas umidades relativas mais altas, o tempo necessário é maior, podendo em alguns casos chegar a meses.

Com o uso do vácuo, o tempo de equilíbrio diminui para cerca de cinco dias (TEIXEIRA NETO, 1987). O uso do vácuo apresenta alguns problemas com os quais é preciso tomar cuidado. O dessecador precisa resistir ao vácuo, e a junção entre a tampa e o corpo do dessecador deve ser lubrificada para que sua abertura seja facilitada.

Na hora de criar-se o vácuo, a solução saturada pode entrar em ebulição e contaminar a amostra. Para evitar-se esse problema, pode-se pôr uma fina camada de lã de vidro no prato do dessecador. O vácuo deve ser quebrado suavemente para que as amostras em pó não sejam sopradas para fora das placas.

O método é trabalhoso e demorado, além de precisar ser repetido para cada alimento estudado, e para um mesmo alimento quando houver qualquer alteração em sua composição. Nas umidades relativas mais altas, existe o risco de desenvolvimento microbiano, o que pode deteriorar o alimento e alterar sua atividade de água. As vantagens do método são a simplicidade instrumental e a reprodutibilidade dos resultados. Sua maior utilização é em pesquisa, como pode ser visto em GIOIELLI et al. (1994) e PITOMBO et al. (1994), por ser de baixo custo e exigir apenas os instrumentos

existentes em qualquer laboratório. Há muitas variações desse método, algumas das quais serão discutidas a seguir.

6.2.1.5 *Dessecadores com Proteína/Celulose Microcristalina*

FETT (1973) aduz que, para uma determinada proteína, a adsorção de umidade é característica (para uma temperatura e A_w específica), e praticamente não há histerese para a A_w acima de 0,80. VOS; LABUZA (1974) sugeriram que a proteína fosse substituída por celulose microcristalina, mais estável porque não se oxida com o tempo.

O procedimento tanto para proteína como para a celulose é essencialmente o mesmo. Usando-se o método dos dessecadores com soluções saturadas de sais ou de ácido sulfúrico, a isoterma de adsorção da celulose/proteína é levantada. Para a proteína é necessário que a curva seja refeita a cada novo lote e checada periodicamente.

No fundo de um dessecador, é colocada a amostra do alimento analisado. Junto com o alimento, são colocados potes com a substância de referência (proteína/celulose), previamente seca. É feito vácuo dentro do dessecador e este é equilibrado por 24 horas em temperatura constante. Com o ganho de massa da substância de referência, é possível, usando-se a isoterma padrão, saber a A_w do alimento.

O gráfico-padrão para a celulose microcristalina está na figura 6.2.

Esse método é usado para a A_w entre 0,85-0,98, com uma precisão de 0,002 unidades de A_w (com celulose microcristalina). Para a A_w acima de 0,90, sua precisão é maior que a do higrômetro eletrônico.

Fig. 6.2 Isotherma de adsorção da celulose microcristalina a 25 °C (SPIESS; WOLF, 1987).

Esse método foi estudado e padronizado pelo projeto COST 90, que recomendou a celulose microcristalina como material de referência, um equipamento-padrão simples e de baixo custo, uma isoterma de sorção mais provável para a celulose microcristalina (Figura 6.2) e um procedimento para a obtenção de isotermas de sorção de alimentos. Isotermas de adsorção da celulose microcristalina para as temperaturas de 4 °C e 37 °C podem ser encontradas em CADDEN (1988).

Como parte da padronização de um método novo para a medida da atividade de água para ser desenvolvido, foram levantadas curvas de celulose microcristalina de duas marcas comerciais diferentes. As marcas utilizadas foram a UNITAB 101 NF e a FIBROCEL. O método utilizado foi o dos potes, desenvolvido por KIMURA (1992), que substitui os dessecadores por frascos de 500 ml. Os sais utilizados foram: o acetato de potássio, o carbonato de potássio, o brometo de sódio, o cloreto de sódio, o sulfato de amônio e o cloreto de potássio em ordem crescente da A_w . Também foram realizados

ensaios com ácido sulfúrico na região de baixa atividade de água.

Os resultados obtidos para as duas marcas comerciais testadas foram condizentes com o método COST 90. Como pode ser visto na figura 6.3.

Fig. 6.3. Comparação entre os dados experimentais obtidos para as celulosas microcristalinas UNITAB e FIBROCEL e a curva padrão fornecida por SPIESS; WOLF (1987) do projeto COST 90 a 25 °C.

Esse método é mais para uso em laboratórios de pesquisa. O tempo necessário para realização da medida é o fator determinante. A precisão é boa, mas a faixa de utilização não é ampla. É possível realizar uma grande quantidade de ensaios por vez em virtude de sua simplicidade instrumental e baixo custo. Com a utilização de frascos menores esse método deve fornecer resultados mais rápidos, não sendo, porém, alterada a faixa de aplicação do método.

6.2.1.6 Interpolação Gráfica

Quanto maior for a diferença entre a umidade relativa do ambiente e o conteúdo de umidade de equilíbrio do alimento, maior vai ser a taxa de perda ou ganho de massa (LANDROCK; PROCTOR, 1951). Isso significa que a A_w de um alimento é o conteúdo de umidade que está em equilíbrio com a umidade relativa do meio em que esse não ganha nem perde massa (para uma determinada temperatura).

Amostras pesadas do alimento são colocadas em recipientes fechados de umidades relativas diferentes. Para se obterem as diferentes umidades relativas, podem-se utilizar tanto soluções saturadas de sais como soluções de ácido sulfúrico. O equilíbrio não precisa ser alcançado. O período de teste varia de uma a 24 horas e, durante esse período, a temperatura dos recipientes precisa ser mantida constante.

A diferença entre a massa inicial e a massa final da amostra é plotada em relação à umidade relativa de equilíbrio e uma reta é traçada unindo os pontos. A atividade de água da amostra é aquela em que não houve ganho nem perda de massa. (figura 6.4). É possível realizar esse ensaio partindo de vários conteúdos iniciais de umidade para que seja possível construir a isoterma de sorção do alimento.

O método é mais indicado para medidas de A_w abaixo de 0,90 (PRIOR, 1979), mas já foi usado com sucesso em medidas de até 0,989. A precisão do método não é boa. LANDROCK; PROCTOR (1951) encontraram um coeficiente de variação de 8,6 % para a gelatina. A principal vantagem é que não é necessário esperar que se atinja o equilíbrio.

Fig. 6.4 Exemplo do Método de Interpolação Gráfica (LANDROCK; PROCTOR, 1951).

Para esse método ser preciso as medidas da massa antes e depois do contato com o ambiente de U.R. controlada devem ser realizadas com muito cuidado, bem como o preparo das soluções que vão controlar a umidade do ambiente. O tempo de contato do alimento com o ambiente é um parâmetro muito importante. Quanto mais longo for esse contato, menor a chance de erro na medida; ainda assim um tempo maior que o de 24 horas torna o método muito demorado, de forma que esse deve ser o tempo escolhido para um dessecador. Não há estudos a respeito, mas é provável que, com o uso de um recipiente menor o tempo de medida possa ser bastante reduzido com uma precisão boa.

6.2.1.7 Célula de Equilíbrio por Proximidade

A taxa de transferência do vapor da água de uma superfície para outra é proporcional ao comprimento do caminho da difusão. Portanto, se o caminho percorrido pelo vapor da água for curto e direto, então teremos a condição ótima para transferência da água dentro da câmara (LANG et al., 1981).

Foi utilizando esse conceito que LANG et al. (1981) desenvolveram a célula de equilíbrio por proximidade. A célula consiste em um pote plástico dentro do qual se coloca a solução saturada de um sal no fundo e acima dessa uma placa de pesagem de alumínio. A placa teve um círculo recortado do seu fundo e esse foi substituído por um papel de filtro sobre o qual se coloca a amostra. O papel de filtro permite a passagem de vapor da água (figura 6.5).

Fig. 6.5 Modelo de uma Célula de Equilíbrio por Proximidade Segundo LANG et al., 1981.

O papel de filtro absorve água o que implica erro na pesagem da amostra. Para que tal não ocorra, o papel é equilibrado sobre a solução saturada durante 24 horas a 20 °C, período suficiente para que entre em equilíbrio com a solução. Passado esse período, a amostra é espalhada sobre o papel de filtro. A cada 24 horas a amostra é pesada até

que não haja variação de peso entre duas pesagens consecutivas. Para o amido de milho o tempo necessário foi de seis dias.

Há uma redução no tempo para que o equilíbrio seja atingido quando se compara com o dessecador. Ainda assim o método é um tanto demorado para uma indústria de alimentos. Para a A_w alta é preciso prestar atenção pois pode ocorrer que a amostra adsorva tanta umidade, que se transforme numa solução e atravesse o papel de filtro (por ex.: açúcar numa A_w acima de 0,91). Nesse caso o papel de filtro precisa ser substituído por uma placa sólida o que aumenta o tempo de equilíbrio. Ainda assim, por causa do tamanho menor da câmara, o método é mais rápido que o do dessecador.

A faixa de utilização do método foi de 0,40-0,98 e o desvio padrão foi menor que 0,01 unidades de A_w .

McCUNE et al. (1981) aperfeiçoaram esse método de sorte que diminuísse o tempo de equilíbrio. Em vez de colocar a solução saturada no fundo da câmara, foi colocada a amostra, e essa foi equilibrada com o papel de filtro como pode ser visto na figura 6.6. A partir da diferença de massa do papel de filtro após 24 horas em temperatura constante, é determinada a A_w do alimento.

Fig. 6.6 Modelo de uma Célula de Equilíbrio por Proximidade Segundo McCUNE et al., 1981.

O papel de filtro utilizado é secado num forno por duas horas a 130 °C para que seu conteúdo inicial de umidade seja zero. Enquanto são pesados, os papéis são

mantidos num recipiente com sílica para evitar que absorvam umidade do ambiente. Para que se possa saber a A_w , a isoterma de adsorção do papel de filtro é levantada. Isso é feito pelo método descrito em LANG et al. (1981), não sendo colocada nenhuma amostra de alimento sobre o papel de filtro. Todos os papéis de filtro utilizados são de um mesmo lote, e para cada novo lote, uma nova curva de calibração é construída. A faixa de utilização desse método (de A_w 0,40-0,98) se deve à curva de calibração construída pelos autores, que relaciona o conteúdo de umidade com o $\log(1-A_w)$.

Certos componentes presentes no alimento tais como etanol, glicerol e propileno glicol são absorvidos pelo papel de filtro, o que interfere na medida da variação de massa. Alimentos com tais substâncias fornecem valores errados da A_w para esse método.

LENART; FLINK (1983) propuseram algumas alterações no método de McCUNE et al. (1981). O recipiente usado por eles é de polipropileno com 55 cm³, diâmetro de 50 mm e altura de 30 mm, que é menor que o usado por McCUNE et al. (1981) que tinha um volume aproximado de 175 cm³.

Além de usarem um recipiente menor, uma outra alteração foi no formato do papel de filtro. McCUNE et al. (1981) usavam discos de papel de filtro, mas isto faz que a câmara seja dividida ao meio, dificultando a chegada ao equilíbrio. LENART; FLINK (1983) grampearam as pontas de tiras de papel de filtro de modo que se obtivesse um anel, e esse foi colocado dentro da câmara da amostra verticalmente.

LENART; FLINK (1983) também testaram três modos diferentes de preparação do papel de filtro, dando todas bom resultado. Os autores chegaram à conclusão de que não há necessidade de reduzir-se o conteúdo inicial de umidade do papel de filtro para zero. O anel de papel de filtro pode ser guardado na umidade ambiente. Isto

torna o método muito menos complicado, já que não é necessário manter os papéis de filtro em recipientes com sílica durante as pesagens antes do equilíbrio nem fazer controles do ganho de umidade do papel de filtro durante o tempo das pesagens. É claro que há uma dependência com a umidade relativa do ambiente no laboratório, e é preciso testar se essa hipótese é válida para as condições de trabalho em que se pretende aplicar o método.

Foi investigada a possibilidade de se reutilizarem os anéis de papel de filtro. Após o término do ensaio, o anel é secado. Foram testadas várias possibilidades de secagem, e verificou-se que a secagem por aquecimento provocava uma perda de massa do papel de filtro, o que interferia no resultado. A alternativa escolhida foi realizar a secagem, colocando-se o anel num recipiente com sílica por um período de 24 horas antes da próxima medida. Com todas essas alterações, o tempo de medida se reduziu para duas a seis horas, fornecendo resultados mais precisos o tempo de seis horas. A faixa de aplicação do método é de 0,40-0,98.

ESTEBÁN; MARCOS (1989) desenvolveram um método semelhante, mais simples. Em vez das células de equilíbrio, usaram-se frascos de vidro de boca larga com fechamento hermético, no fundo dos quais se coloca soluções saturadas de alguns sais de A_w conhecida; em outros, colocam-se as amostras cuja A_w se deseja conhecer. Os papéis de filtro são pesados e colocados sobre a boca dos frascos que são, então, tampados. Os frascos ficam fechados por 24 horas a 20 °C, e os papéis de filtro são novamente pesados. Calcula-se a porcentagem de ganho de massa dos papéis que estavam em contato com as soluções saturadas, e essa é plotada em escala logarítmica em relação à atividade de água dos sais em escala aritmética. Traça-se uma reta e a A_w das amostras é obtida por interpolação a partir da sua porcentagem de ganho de massa.

É recomendável que todos os papéis de filtro usados sejam de um mesmo lote e que sejam armazenados num ambiente seco. A precisão do método depende do número de soluções saturadas usadas, recomendando os autores que, mesmo depois de obtida uma curva de calibração para um lote de papéis de filtro, pelo menos duas referências internas sejam sempre utilizadas. Quanto mais próxima a A_w da amostra estiver dos padrões, melhor vai ser o resultado. Devem ser tomados cuidados na extrapolação da curva. As maiores diferenças encontradas foram de 0,005 unidades de A_w , o que mostra que o método tem uma boa precisão.

KIMURA (1992) testou recipientes de vários tamanhos com e sem o uso de vácuo, a fim de verificar o tempo de equilíbrio. Os recipientes usados foram potes de 500, 250 e 125 ml, que foram comparados com dessecadores. Não foram encontradas diferenças significativas na obtenção das isotermas, e o tempo de equilíbrio diminuiu.

Para o pote de 500 ml sob vácuo, o alginato de sódio entrou em equilíbrio após um dia, enquanto, no dessecador sob vácuo, foram necessários quatro dias.

De todos os métodos propostos aqui, seria interessante estudar a combinação de todos os fatores que diminuem o tempo de equilíbrio, ou seja, um recipiente menor, utilização de um material de referência (como o papel de filtro, celulose microcristalina, etc.) e uso de vácuo. Tudo isso deve contribuir para diminuir o tempo de equilíbrio e ampliar a faixa de utilização desses métodos.

6.2.1.8 Método dinâmico para a medida da atividade de água

A transferência de água entre o ar e o alimento é acelerada se o ar estiver em movimento. Nos métodos dinâmicos a amostra do alimento é exposta a uma corrente de

ar com umidade relativa constante e conhecida.

Foram propostos vários tipos de montagem experimental que usam esse princípio. WILSON (1921) controla a umidade do ar pela passagem desse por soluções de ácido sulfúrico de concentração conhecida que fornecem uma umidade relativa constante. O ar é comprimido e atravessa duas ou três garrafas que contém o ácido sulfúrico, depois passa por um tubo com lã de vidro (para reter quaisquer gotículas) e finalmente por um tubo em U que contém de 20-40 g da amostra finamente dividida (ver fig. 6.7). O tubo em U é pesado em intervalos regulares de algumas horas até que se tenha massa constante.

Fig. 6.7 Esquema de uma montagem experimental para levantar isotermas de sorção por um método dinâmico (WILSON, 1921).

O autor recomenda que para vazões de ar entre 2 e 10 l/min sejam usadas três garrafas de 2 litros preenchidas com ácido até a metade e que um borbulhador aumente o contato entre o líquido e o gás. O borbulhador pode ser substituído por vidro quebrado ou bolinhas de vidro (WILSON; FUWA, 1922). O tempo necessário para atingir o equilíbrio é de 18 a 96 horas. O ácido precisa ter sua concentração constantemente verificada e devido ao arraste pelo ar precisa ser renovado após a realização de alguns ensaios.

GUR-ARIEH et al. (1965a) modificaram o método de WILSON (1921). Uma bomba peristáltica circula o ar através de 12 sistemas independentes e fechados. Em cada sistema há uma solução de ácido sulfúrico de concentração diferente e uma amostra do alimento. Desse modo é possível obter simultaneamente vários pontos de uma isoterma de sorção. A isoterma inteira pode ser levantada num período que vai de 24-36 horas.

DREXLER (1972) substituiu a solução de ácido sulfúrico por soluções salinas que têm a vantagem de serem mais estáveis. Há também uma montagem experimental desenvolvida por ele que acopla uma balança ao sistema de tal forma que o peso da amostra possa ser registrado continuamente. STRUMILLO; KUDRA (1986) descrevem um método semelhante.

KNEULE (1976) utiliza nitrogênio ao invés de ar para que não ocorra oxidação da amostra e usa vidro poroso para que o gás tenha o maior contato possível com a solução saturada.

BAUCOUR; DAUDIN (2000) desenvolveram um método baseado nos mesmos princípios. No método proposto por eles a umidade relativa é alterada por uma diferença de pressão. Inicialmente o ar é borbulhado em água para que se torne saturado. O ar saturado passa por uma série de células que contém as amostras do alimento. Entre cada uma das células existe um diafragma que provoca uma perda de pressão e portanto altera a umidade relativa do ar (ver fig. 6.8).

As células ficam num banho termostatizado e têm uma base de bronze que garante um bom equilíbrio térmico. As células são conectadas por tubos de cobre nos quais se encontram os diafragmas e que têm um comprimento suficiente para que o ar esteja na temperatura do banho ao entrar na próxima célula. A amostra consiste em uma

finas fatias do alimento que é pendurada no centro da célula para que haja uma grande área

de contato entre o alimento e o ar. O tempo de equilíbrio é de 12 a 48 horas numa faixa de umidade relativa que vai de 88-98%. Os autores sugerem que é possível com algumas modificações baixar a umidade relativa do ar até 50%.

Fig. 6.8 Esquema de um método dinâmico que utiliza diferença de pressão para mudar a umidade relativa do ar (adaptado de BAUCOUR; DAUDIN, 2000).

O método dinâmico fornece resultados mais rápidos que os métodos em que o ar fica estático, para a obtenção da isoterma de sorção o método é bastante rápido e de custo mais baixo que os métodos que necessitam de equipamentos especiais. Nas configurações apresentadas o método não fornece uma medida da atividade de água, apenas a isoterma de sorção.

O método apresentado por BAUCOUR; DAUDIN (2000) é um tanto complexo e exige componentes mais especializados que resultam num maior custo. O uso de soluções saturadas ao invés de soluções de ácido sulfúrico parece ser mais indicado pois essas podem absorver grandes quantidades de umidade sem ter sua atividade de água alterada e por durarem mais tempo.

6.2.1.9 Método Termométrico

Nesse método uma gota de uma solução de referência é exposta ao ambiente em torno da amostra (SHARPE et al., 1991). A gota de solução de referência vai aquecer ou resfriar por evaporação ou condensação, dependendo se a atividade de água da amostra é maior ou menor que a da solução de referência. A gota de solução precisa ser renovada para cada medida.

O sensor consiste em dois termopares, sendo um de referência e o outro para detecção. O termopar de detecção tem uma proteção porosa que é molhado com a solução de referência entre uma medida e outra. Esse termopar fica protegido do ambiente por uma capa de “teflon”, na hora da realização da medida o termopar é abaixado de forma que possa ficar exposto ao ambiente. O sinal dos termopares é gravado por um microvoltímetro. O esquema do equipamento pode ser visto na figura 6.9.

As amostras são colocadas em recipientes de poliestireno com 50 mm de altura, 25 mm de diâmetro externo e uma espessura de parede de 2 mm. O sensor encaixa no recipiente como uma tampa, e um anel de vedação garante o fechamento hermético.

Uma seringa com a solução de referência é introduzida no bocal de entrada da solução. O êmbolo da seringa é pressionado e o termopar é lavado com a solução de referência. O detetor é inserido no recipiente que contém a amostra e o aumento na pressão faz com que o excesso de solução de referência retorne pelo canal e seja expelido pelo bocal, deixando a ponta do termopar de detecção úmida.

O conjunto é incubado a 25 °C num banho até que se tenha atingido o equilíbrio térmico, indicado por um sinal constante do termopar. O eixo é pressionado para abaixar

a ponta do detetor. Um resfriamento indica que a atividade de água da amostra é menor que a referência e um aquecimento que a atividade de água da amostra é maior que a referência. Para obter o valor da atividade de água basta comparar o pico de sinal obtido com picos de amostras de atividade de água conhecida.

Fig. 6.9 Diagrama do detetor termométrico da atividade de água (adaptado de SHARPE et al., 1991).

SHARPE et al. (1991) usaram soluções insaturadas de cloreto de sódio e conseguiram realizar medidas na faixa de 0,78-1,00. Os autores sugerem que com o uso de outras soluções de A_w menor deve ser possível ampliar o intervalo de medida. Se as amostras sofrerem preaquecimento o tempo de medida total usando um banho é de 6 minutos.

Essa técnica é bastante interessante pois usa um equipamento relativamente simples e fornece resultados de atividade de água num tempo relativamente curto. Uma das características interessantes desse método é que ele pode ser usado para determinar se uma amostra de um determinado alimento está com a atividade de água acima ou abaixo de um valor padrão, facilmente e rapidamente. É preciso que se realizem mais testes com o propósito de determinar sua precisão e exatidão e verificar a possibilidade de ampliação do intervalo de medida.

6.2.1.10 Técnica para a medida da atividade de Água Acima de 100 °C

A atividade de água afeta importantes condições de processo: a A_w define a temperatura local do produto ou a temperatura de superfície e, portanto, também a taxa de transferência de calor; a cinética de muitas reações depende da A_w , tais como a inativação de enzimas, a destruição de microorganismos, a reação de Maillard, a gelatinização do amido, a desnaturação de proteínas durante o cozimento etc. (BASSAL et al., 1993).

Os autores criaram um método que permite medir a A_w em temperaturas acima dos 100 °C. A amostra que possui um alto conteúdo inicial de umidade é secada a uma temperatura elevada constante, num ambiente de vapor da água praticamente puro numa pressão conhecida até que se tenha equilíbrio. Como no equilíbrio a pressão de vapor da amostra é igual à do vapor ao seu redor, a atividade de água pode ser calculada como:

$$A_w = \frac{P_t}{P_{Tb}} \quad (20)$$

em que P_t é a pressão do vapor no sistema, e P_{Tb} é a pressão de vapor da água pura na temperatura da amostra T_b .

A amostra é colocada numa garrafa de vidro com uma rolha em que existe um capilar inserido. A garrafa é colocada num forno sobre uma placa suspensa. Uma balança conectada à placa suspensa registra as variações de peso do conjunto durante todo o ensaio.

Termopares finos são usados para medir a temperatura externa da garrafa e a temperatura da amostra. A pressão total é medida com um barômetro (ver figura 6.10).

Fig. 6.10 Aparato experimental para a medida da atividade de água acima de 100 °C. (BASSAL et al., 1993).

A amostra seca pesada é misturada com água desmineralizada em excesso para garantir que o ambiente em volta da amostra seja de vapor da água puro durante todo o processo. O forno é aquecido e o equilíbrio é atingido quando não houver diferença entre duas pesagens consecutivas separadas de uma hora. A duração do teste variou muito, dependendo da temperatura do forno e da taxa de circulação de ar dentro do forno. Em geral, testes em temperaturas maiores foram mais rápidos.

Foram feitas medidas até 150 °C e percebeu-se que a amostra ao final do teste pode diferir do material original por causa de mudanças químicas e físicas que ocorreram durante o processo. Essas mudanças são função do tempo e da temperatura, e

provavelmente interferem nas propriedades de sorção. Cada ponto obtido é característico de um produto modificado, que é o que acontece em processos industriais. As curvas são isóbaras de sorção e não isotermas, como é mais usual. Ainda assim, os dados são muito úteis para o estudo de processos em alta temperatura na indústria de alimentos.

Esse método é importante por ser um dos primeiros em estudar a medida da atividade de água em alimentos em altas temperaturas. Há necessidade de um desenvolvimento maior nessa área, e, com certeza, muitos métodos serão propostos para realizar-se esse tipo de medida.

A Tabela 33 lista os métodos para a determinação da A_w que utilizam equipamentos comuns de laboratório.

6.2.1.11 Comparação dos Métodos de Medida de A_w que utilizam Equipamentos Comuns de Laboratório

Tabela 33 - Comparação dos métodos de medida de A_w que utilizam equipamentos comuns de laboratório quanto à faixa de medida, precisão, exatidão e tempo de equilíbrio.

Método	Faixa de Medida de A_w	Precisão	Exatidão (unidades de A_w)	Tempo de Equilíbrio (h)
Mudanças de cor induzidas pela umidade	0,3-1,0	0,05-0,15 ^b	N.E. ^a	2
Célula de equilíbrio	0,40-0,98	N.E. ^a	0,01	2-6
Papel de filtro com sais	0,9-1,0	N.E. ^a	0,005	20
Interpolação gráfica	0-0,989	8,6% ^c 0,2%-2,5% ^c	N.E.	1-24
Dessecador com proteína	0,79-0,99	0,003-0,012 ^b	N.E. ^a	24
Dessecador com celulose microcristalina	0,85-0,98	1,1%-2,5% ^c	0,002-0,02	24
Frascos de boca larga	0,75-0,98	N.E. ^a	0,005	24

^a Não estabelecido. ^b Intervalo de confiança de 95% em unidades de A_w .

^c Coeficiente de variação.

De todos os métodos apresentados nessa seção, os mais importantes são: o método dos dessecadores, a isoterma de sorção de água com celulose microcristalina, o método dos papéis e filtro impregnado com sais e a célula de equilíbrio por proximidade de acordo com LENART; FLINK (1983).

O método dos dessecadores é importante por ter sido um dos primeiros métodos para a medida de A_w e por ser muito utilizado nos laboratórios de pesquisa pela sua simplicidade instrumental. Seu único inconveniente é o tempo de medida muito longo.

A utilização da celulose microcristalina diminui o tempo de equilíbrio para 24 horas e foi objeto do projeto COST 90, que padronizou o procedimento, garantindo medidas bastante precisas. No entanto sua faixa de trabalho é muito restrita.

O método dos papéis de filtro impregnado com sais é o único que permite uma leitura direta do valor de A_w e o acompanhamento da variação da A_w em recipientes fechados. Esse método é um tanto quanto demorado e não fornece um valor exato da A_w , apenas a faixa em que essa se encontra.

Entre os métodos que utilizam equipamentos simples de laboratório, a célula de equilíbrio por proximidade de LENART; FLINK (1983) é o que fornece um resultado preciso mais rapidamente. Ainda assim, esse não cobre toda a faixa de A_w .

A grande desvantagem dos métodos que utilizam equipamentos comuns de laboratório é que eles são muito demorados para o uso industrial. Há métodos que cobrem uma ampla faixa de trabalho, com boa precisão e que têm um baixo custo, mas se o tempo de realização da medida não for menor, seu uso fica restrito na indústria de alimentos.

6.2.2 Métodos que Utilizam Equipamentos Especiais

6.2.2.1 *Higrômetro de Cabelo*

A queratina do cabelo absorve umidade do ambiente, alongando-se em ambientes de diferentes umidades relativas (TROLLER, 1983a). Se os fios de cabelo (geralmente três ou mais fios são usados) tiverem uma extremidade fixada no aparelho e a outra conectada a um braço provido de um ponteiro a umidade relativa de uma câmara fechada pode ser lida diretamente de um disco.

O higrômetro de cabelo precisa de uma curva de calibração que é levantada, colocando-se o higrômetro em contato com soluções de A_w conhecidas em uma câmara fechada e esperando que se atinja o equilíbrio. A amostra é colocada num ambiente fechado junto com o higrômetro por três a quatro horas ou até que o equilíbrio se tenha estabelecido. É importante que tanto a curva de calibração como a medida sejam realizadas na mesma temperatura constante.

O intervalo de medida é de 0,4-1,0 mas a precisão se torna maior para A_w acima de 0,70. O higrômetro de cabelo é prático e barato, e sua precisão pode ser melhorada, se em vez de cabelo humano forem usadas fibras de poliamida (LEISTNER; RÖDEL, 1975). A sensibilidade desse instrumento não é muito grande, além de que ele tem uma tendência a apresentar histerese e desvio de calibração. JOHNSTON; LIN (1987) aludem a uma precisão de aproximadamente 0,01.

Para se evitarem problemas com a histerese, as medidas devem ser realizadas sempre no sentido da adsorção. Após cada leitura, o higrômetro precisa ser exposto a uma umidade relativa baixa para que a próxima medida seja correta (JARDIM, 1987).

A calibração do instrumento deve ser realizada semanalmente (LEISTNER e RÖDEL, 1975) e o instrumento deve sempre ser mantido limpo, bem fechado, para que não haja corrosão pelas soluções salinas ou ácidas; e, também, porque qualquer material aderido ao fio modifica suas características de absorção de umidade. A presença de componentes voláteis na amostra pode contaminar os fios e causar medidas errôneas.

Esse método pode ser usado para medidas de rotina em laboratório, pois permite que vários instrumentos sejam utilizados para a obtenção de resultados de várias amostras. Ele não é preciso nem exato o suficiente para pesquisa, mas, se forem tomados os devidos cuidados, pode ser muito útil.

O F.D.A. recomenda que esse método seja utilizado para checagem por ser relativamente rápido e de baixo custo. Se ficar caracterizado que há algum motivo para suspeita da A_w do alimento, um método mais preciso é utilizado para a confirmação.

Esse método tem um custo muito menor que os outros métodos que necessitam de equipamentos especiais, mas é um pouco mais demorado e não oferece uma precisão muito grande, além de não permitir medidas da A_w numa faixa tão ampla.

6.2.2.2 *Higrômetro Eletrônico*

Existem algumas substâncias cuja condutividade muda com a umidade relativa do ambiente em que se encontram. Pode ser uma substância química higroscópica (como o cloreto de lítio), ou uma resina de troca iônica (poliestireno sulfonado), ou mesmo mudanças na capacitância de um capacitor de filme polimérico fino (FAVETTO et al., 1984). O cloreto de lítio é a substância higroscópica mais frequentemente utilizada nos sensores dos higrômetros eletrônicos.

O instrumento consiste em um sensor com a substância cuja condutividade muda, uma câmara onde a amostra é colocada e um potenciômetro. Existem várias marcas comerciais, algumas das quais são: Novasina, Rotronic e Vaisala.

O higrômetro eletrônico Novasina A_w - Center é um dos mais utilizados. CORREA et al. (1994) o utilizaram para medir a atividade de água de sistemas com uréia. É medida a passagem de uma corrente elétrica através de um eletrólito higroscópico contido no elemento sensor quando exposto ao ambiente formado na superfície da amostra. Como o eletrólito hidrata ou desidrata, a condutividade aumenta ou diminui, e essas trocas são lidas diretamente na forma de A_w (JARDIM, 1987). De acordo com o fabricante, esse processo é praticamente sem histerese.

O elemento sensor consiste em um eletrólito (cloreto de lítio) aderido entre duas hastes de vidro e dois elétrodos colocados na extremidade desses suportes.

O higrômetro Novasina A_w -center consta de duas partes: o aparelho principal e uma câmara de temperatura controlada (onde ficam as amostras e os sensores).

O aparelho principal consta de um regulador de temperatura (onde selecionamos a temperatura desejada, essa pode variar de 0 a 50 °C, porém a máxima capacidade de

resfriamento em relação à temperatura ambiente é de 10 °C); um registrador digital de temperatura e A_w das amostras.

A câmara de temperatura controlada contém de um a nove sensores e tem capacidade para uma a nove amostras. Antes de se utilizar o aparelho, os sensores são calibrados com sais de valores conhecidos da atividade de água (sais de alta, média e baixa A_w).

As amostras podem estar na forma de pó, granulados, pastas e líquidos, e as provenientes de sólidos devem ser previamente trituradas para diminuir o tempo de medida.

A faixa de trabalho é de 0,06-1,00 e sua precisão varia é de 0,002 unidades de A_w . TROLLER (1977) fez um levantamento estatístico de medidas com um Novasina e concluiu que é possível obter valores de A_w com três casa decimais e com razoável precisão.

O tempo de equilíbrio para a determinação da atividade de água varia de amostra para amostra, porém o tempo mínimo é de dois min. O tempo é maior para as atividades de água mais altas, podendo chegar a 24 horas. Nos higrômetros mais modernos, a Novasina colocou um processador que continuamente analisa a variação da medida da atividade de água, determinando quando foi atingido o equilíbrio. Com isso, o tempo de realização da medida diminuiu muito.

O equipamento da Rotronic é baseado na mudança das propriedades dielétricas de um polímero higroscópico quando exposto a ambientes de umidade relativa diferentes. A Rotronic oferece um modelo portátil e alguns modelos para uso em laboratório. Sua faixa de medida para o modelo A2101 cobre de A_w 0,01 - 1,00 com uma precisão de 0,015 e uma exatidão de 0,003. O tempo para realização da medida são

de quatro a seis minutos. O sensor é protegido por um filtro de poeira que pode ser substituído e segundo o fabricante, é extremamente resistente à contaminação.

O Vaisala Humicap consiste em um indicador de temperatura e umidade relativa e em uma sonda (FAVETTO et al., 1983). Na sonda está um sensor baseado nas mudanças de capacitância de um capacitor de filme polimérico fino. O sensor é montado junto com um pequeno ventilador numa cabeça de “teflon” sob a qual se encaixa o recipiente da amostra. O ventilador serve para diminuir o tempo de equilíbrio entre a amostra e o sensor. A Vaisala fornece apenas o elemento sensor, o recipiente para colocar a amostra não é fabricado por eles.

As amostras e soluções de calibração são armazenadas por 24 horas na temperatura do ensaio para que haja equilíbrio térmico desde o início da medida o que diminui o tempo de equilíbrio e evita condensação. Se isso for feito e a medida for realizada no sentido da adsorção, 30 minutos é suficiente. Podem ser feitas medidas da A_w de 0 - 1,0.

Os sensores podem ser contaminados por substâncias orgânicas voláteis (por ex.: glicóis, ésteres, amônia, etanol, ácido acético etc.), e, para se evitarem danos irreparáveis, o fabricante recomenda o uso de filtros químicos, embora eles aumentem o tempo de equilíbrio (TROLLER, 1983a).

Na presença de poeira, pó e outras partículas, recomenda-se proteger os sensores com filtros mecânicos. O óleo também pode ser um problema. Deve-se evitar, ainda, a condensação causada por mudanças bruscas na temperatura, não devendo os sensores

ser imersos em líquido.

FAVETTO et al. (1984) fizeram um estudo sobre a contaminação de sensores com compostos orgânicos voláteis usando um Vaisala Humicap. Vários tipos de contaminantes foram considerados: molhos e condimentos, temperos, glicóis, alimentos de odor forte e bebidas alcóolicas e aromatizantes.

A contaminação de um sensor vai depender da sua característica, do tempo de exposição, da estrutura química do contaminante e da concentração do contaminante no ambiente que cerca o sensor. Se existe suspeita de contaminação deve-se proceder à checagem de pelo menos um ponto de calibração após a exposição à amostra.

Para descontaminar-se o sensor, ele pode ser exposto alternadamente a um ambiente seco (dessecante) e um ambiente de umidade relativa 100%. Outra possibilidade é deixá-lo exposto à umidade relativa ambiente. O tempo de descontaminação depende do tipo de contaminante.

POLLIO et al. (1986) fizeram uma avaliação de dois filtros existentes para um Novasina. Os filtros avaliados foram o filtro químico eVC 21 e o filtro universal eVC 26. O filtro eVC 21 praticamente não alterou o tempo de equilíbrio, mas o eVC 26 quase dobrou o tempo de equilíbrio. O desvio-padrão das medidas realizadas em alimentos é maior que o da medida de soluções saturadas, o que sugere que há alguma interação com o sensor.

O filtro eVC 21 permitiu uma boa precisão na medida da maioria dos alimentos testados. Para os alimentos que continham ácido acético, o eVC 26 forneceu um resultado melhor. Alimentos que continham propileno glicol forneceram resultados ruins com os dois filtros, o eVC 26 protege o sensor um pouco melhor, mas não o suficiente

para se garantir uma medida confiável.

HALLSWORTH; NOMURA (1998) estudaram a possibilidade de se usar um higrômetro eletrônico para medir amostras com etanol. Foram usados um sensor Novasina comum e outro especial para a medida de amostras com etanol (que usa um outro eletrólito). Medidas foram realizadas com e sem um filtro específico para etanol e VALC. Os resultados foram comparados com medidas obtidas pelo método da depressão do ponto de congelamento.

Em todas as possibilidades testadas o sensor foi afetado pelo etanol. Como era esperado, o sensor comum sem o filtro foi o que apresentou a pior resposta. Com a colocação do filtro o erro diminuiu, mas ainda ficou em torno de 8% de U.R.E. para uma amostra com 20% de etanol. O sensor especial com essa mesma amostra (20 % de etanol), apresentou um erro de 3 % de U.R.E., mostrando ser mais eficiente. A colocação do filtro no sensor especial não proporcionou uma melhora significativa dos resultados. HALLSWORTH; NOMURA (1998) propõem então, que sejam usadas equações de correção para as medidas obtidas, enquanto não se desenvolve um sensor ainda melhor.

Os sensores de higrômetros eletrônicos tendem a perder precisão com o tempo. Cada sensor precisa de uma curva de calibração própria que deve ser repetida a cada dois ou três meses. Dependendo do número de medidas e do tipo das amostras analisadas o sensor pode precisar ser substituído.

Os higrômetros eletrônicos estão entre os melhores métodos existentes para a medida de A_w . A faixa de medida vai praticamente de 0-1,0; a precisão e a exatidão são

muito boas, e o tempo para realização da medida não só é curto, mas está tornando-se cada vez mais curto. As principais desvantagens são seu custo muito alto e sua sensibilidade a substâncias contaminantes presentes nos alimentos.

Como o tamanho das amostras não é grande, e o tempo de medida é relativamente curto, um eventual contato com um alimento que contenha substâncias contaminantes dificilmente danifica para sempre o sensor. Se houver um contato constante do sensor com substâncias contaminantes, eventualmente esse vai precisar ser substituído. Quando houver suspeita de contaminação, ela deve ser confirmada, e o sensor, descontaminado o mais rápido possível. Como pode ser confirmado pelos testes de POLLIO et al. (1986), os filtros não protegem completamente o sensor.

Apesar dos inconvenientes descritos anteriormente e do seu alto custo, esse ainda é o método preferido para a medida da A_w . Sua popularidade está baseada principalmente em sua precisão, exatidão e conveniência, e existem muitos tipos disponíveis comercialmente (PRIOR, 1979). O Rotronic e o Novasina estão entre os métodos recomendados pelo F.D.A.. para a realização de medidas precisas da A_w .

6.2.2.3 *Higrômetro de Ponto de Orvalho*

O higrômetro de ponto de orvalho é o método de medida de pressão de vapor que determina a temperatura exata em que ocorre a condensação do vapor da água. O ar é resfriado sem mudança no conteúdo de água até que a saturação seja alcançada, quando, então, é medida a temperatura, que pode ser relacionada com a pressão de vapor, umidade relativa e A_w por cartas psicrométricas (JARDIM, 1987).

Esse método consiste em uma câmara que contém um espelho. A amostra é colocada num recipiente que fica dentro da câmara. Aguarda-se um certo tempo até que

o equilíbrio seja atingido. O espelho é resfriado pelo uso de petróleo ou acetona, ou por um método mais moderno que é um elemento de resfriamento termoelétrico eletrônico (Peltier). Com o resfriamento gotas de condensado se formarão na superfície do espelho. Nesse momento, é medida a temperatura da superfície do espelho com um termopar. Nos equipamentos mais modernos, a formação de condensado é determinada por uma célula fotoelétrica, em vez da determinação visual. Se a temperatura da câmara for medida, a A_w é calculada pela divisão da pressão de vapor na temperatura do espelho dividida pela pressão de vapor na temperatura da câmara.

O equipamento mais moderno desse tipo é o Aqualab da Decagon Devices. Esse aparelho possui algumas características que tornam o equilíbrio muito mais rápido. O espelho é resfriado por um elemento termoelétrico eletrônico. Uma célula fotoelétrica determina a formação de condensado. Um sensor de infravermelho mede a temperatura da amostra. Um ventilador acelera o processo de modo que o equilíbrio é atingido mais rapidamente. Um microprocessador interno usa os dados da temperatura para calcular a A_w . A temperatura da câmara é controlada na faixa de 15-40 °C por um método termoelétrico que dispensa o uso de um banho.

ROA; DAZA (1991) testaram um modelo mais antigo desse aparelho, o CX-1, com bons resultados. Segundo eles a precisão do aparelho é comparável, e em muitos casos até melhor, do que a dos higrômetros eletrônicos. A calibração do aparelho é estável, mas para obter uma exatidão de $\pm 0,005$ unidade de A_w é preciso realizar medida em triplicata. Algumas características ressaltadas por ROA; DAZA (1991) são: tempo

curto de medida (menos que cinco minutos), tamanho pequeno da amostra, e uma fácil manipulação da amostra e do aparelho. A principal desvantagem que eles encontraram foi a falta de controle interno de temperatura no aparelho. O modelo TE da série três do Aqualab, que é o mais moderno existente no momento, possui controle de temperatura na faixa de 15 °C a 40 °C.

Segundo o fabricante, o tempo máximo para se obter uma leitura são cinco minutos numa faixa de 0,030-1,000 com precisão de $\pm 0,003$ unidades de A_w . Para as mais altas atividades de água o tempo é ainda menor (dois a três minutos). O volume recomendado de amostra é de sete ml, se o volume for muito pequeno, o tempo para equilíbrio aumenta.

O equipamento é simples de operar e pode ser calibrado usando soluções saturadas de sais. O acesso à câmara do espelho é fácil, o que torna a manutenção bastante rápida (em torno de 15 minutos, segundo o fabricante), não sendo necessárias ferramentas. Esse método tornou-se um dos mais utilizados pelo curto tempo de medida. Sua principal desvantagem é o alto custo do equipamento.

O espelho precisa ser mantido livre de poeira e de outras partículas que possam aderir-se à sua superfície. Ranhuras no espelho também modificam sua capacidade de reflexão, portanto é necessário cuidado na limpeza e manuseio do espelho. Os higrômetros de ponto de orvalho não podem ser usados quando há substâncias mais voláteis que a água, pois essas se condensam no espelho e interferem na medida da condensação da água. Substâncias muito secas (com A_w menor que 0,030) demoram para adsorver/dessorver umidade, e o tempo de medida aumenta.

VETELINO et al. (1996) mostraram que existe a possibilidade de se substituir o sensor óptico dos higrômetros de ponto de orvalho por um outro tipo que usa um

oscilador de onda acústica de superfície conhecido como S.A.W. Os autores concluíram que a resolução da medida efetuada pelo sensor S.A.W. é muito melhor que a do sensor óptico, além dessa vantagem o sensor S.A.W. mostrou ser muito menos suscetível à contaminação da superfície do sensor com poeira que o sensor óptico. Esse sensor também pode medir o ponto de orvalho de forma contínua. Para diminuir a contaminação e melhorar o tempo de resposta do sensor S.A.W. esse pode ser revestido com “Teflon”. Há necessidade de mais testes com esse novo sensor para determinar se esse é realmente melhor que o sensor óptico, mas os resultados preliminares indicam que esse pode vir a substituir o sensor óptico, melhorando a qualidade dos higrômetros de ponto de orvalho.

Existem higrômetros de ponto de orvalho construídos em laboratórios, como o de BOGSANYI e WEEDEN (1968), mas sua precisão normalmente é menor.

O higrômetro de ponto de orvalho também está entre os melhores métodos de medida para atividade de água. Sua precisão e sua exatidão são comparáveis às dos higrômetros eletrônicos. É o método mais rápido existente atualmente. Esse higrômetro não apresenta problemas de contaminação do sensor, mas não pode ser usado para medir alimentos que contenham substâncias mais voláteis que a água. Sua durabilidade é maior que a do higrômetro eletrônico. O espelho precisa ser limpo regularmente e de tal forma que não se formem ranhuras em sua superfície, caso isto ocorra, precisa ser trocado. O estudo de ROA; DAZA (1991) confirma muitas das vantagens citadas pelo fabricante, exceto pelo fato de que os autores recomendam calibração freqüente do aparelho, enquanto que o fabricante recomenda apenas uma checagem ocasional da medida. O mais prudente quando são realizadas medidas com o aparelho é checar sua calibração para a temperatura de medida, uma vez que o tempo requerido para efetuar a

checagem

é bastante curto. O Aqualab da Decagon é um dos métodos precisos indicados pelo F.D.A..

6.2.2.4 *Psicrômetro*

A taxa de evaporação de uma superfície depende da umidade relativa do ambiente ao seu redor. Utilizando-se esse princípio o psicrômetro foi criado. Os primeiros psicrômetros relacionaram a diferença de temperatura entre um termômetro de bulbo seco e um termômetro de bulbo úmido com a umidade relativa.

Os psicrômetros mais recentes são constituídos de uma câmara em que existe um termopar. A amostra é colocada na câmara e aguarda-se um período de tempo para que se chegue ao equilíbrio. O termopar é então resfriado por um elemento termoeletrônico (Peltier), e o vapor condensa-se em sua superfície. A taxa de evaporação do termopar para o estado vapor depende da A_w da amostra e é proporcional à leitura do instrumento (PRIOR et al., 1977).

A partir da leitura obtida para soluções de A_w conhecida, é possível tirar a A_w da amostra. O acúmulo de substâncias mais voláteis que a água presentes nos alimentos no termopar mudam as características de condensação de água. Segundo PRIOR (1979), a limpeza do termopar é fácil. O tempo para que o equilíbrio seja atingido é de uma a duas horas.

A faixa de trabalho do psicrômetro é estreita, de 0,935 a 1,000 com um coeficiente de variação de 0,18 - 0,35% de unidades de A_w para alimentos. O psicrômetro pode ser usado na complementação de isotermas de sorção uma vez que alguns autores encontraram problemas no intervalo com outros instrumentos.

Esse não é um método muito utilizado para a medida da atividade de água pois sua faixa de aplicação é muito estreita. Os psicrômetros mais antigos ainda são usados em laboratórios, quando há um sistema dinâmico de medida da atividade de água; principalmente devido ao seu baixo custo quando comparado com sensores eletrônicos. Os psicrômetros antigos podem medir atividades de água em praticamente toda a faixa de 0 - 1,0.

6.2.2.5 *Medida Manométrica da Pressão de Vapor*

A atividade de água está diretamente relacionada com a pressão de vapor com temperatura constante, que pode ser medida com exatidão por manômetros. Com a pressão de vapor da amostra, a A_w é calculada dividindo-se essa pela pressão de vapor da água pura. É o único método direto de medida da A_w .

Muitos autores descreveram equipamentos desse tipo, como: SOOD; HELDMAN (1974); LEWICKI et al. (1978); TROLLER (1983b); NUNES et al. (1985); BENADO; RIZVI (1987); LEWICKI (1987); LEWICKI (1989) e ZANONI et al. (1998).

O princípio básico desse método é que um manômetro é conectado a dois frascos. Em um dos frascos está a amostra e no outro, um dessecante. Válvulas permitem que os frascos sejam ligados ou não ao manômetro. De início, as duas válvulas estão fechadas. O primeiro passo é fazer vácuo no frasco do dessecante e na tubulação.

Fecha-se a válvula do dessecante e faz-se vácuo sobre a amostra. A conexão com a bomba de vácuo é fechada e aguarda-se que o manômetro apresente um valor constante de pressão. A válvula do frasco é fechada enquanto que se abre a válvula para

o dessecante. O vapor da água é adsorvido pelo dessecante até que a pressão não mais

varie com o tempo. A precisão do método se torna maior se todo o conjunto estiver com temperatura constante (figura 6.11).

Fig. 6.11 Manômetro a óleo para a medida da pressão de vapor (LEWICKI, 1987).

A primeira pressão corresponde à pressão total exercida pela amostra. Quando a válvula que faz a conexão com o frasco do dessecador é aberta, toda a umidade contida no ambiente é adsorvida pelo dessecante. A segunda pressão medida é a da amostra sem vapor da água. A diferença entre as duas pressões dá a pressão do vapor da água sobre a amostra.

Nos instrumentos mais antigos, o manômetro usado é a óleo e a pressão é obtida pela diferença de altura entre os dois lados do manômetro.

Nos aparelhos mais modernos, os manômetros a óleo foram trocados por transdutores eletrônicos que medem a pressão. O equipamento tornou-se mais compacto, o que simplificou o controle de temperatura, um dos grandes problemas nos equipamentos mais antigos. A fragilidade do equipamento também deixou de ser um problema (ver figura 6.12).

Fig. 6.12 Manômetro capacitivo para a medida da pressão de vapor. PT = transdutor; PSR = leitura; TC = controlador de temperatura; H = aquecedor; RTD = termômetro; F = ventilador; V_x ($x = 1-6$) = válvulas; SF = frasco da amostra; DF = frasco do dessecante. (BENADO; RIZVI, 1987).

Tal equipamento não é adequado para a medida de amostras que tenham respiração ativa, que contenham muitos gases ou substâncias muito voláteis, pois eles influenciam o valor da pressão. O tempo de medida é de por volta de uma hora com um coeficiente de variação de 0,62 - 1,20% e uma exatidão de 0,005 unidades de A_w (PRIOR, 1979) para um manômetro a óleo. Em JARDIM (1987) a exatidão reportada foi de 0,002 unidades de A_w . Para TROLLER (1983a), usando-se um manômetro capacitivo, o tempo total de medida foi de 20 - 25 minutos com um coeficiente de variação de 0,51 - 1,06%, que é um pouco melhor que o reportado anteriormente. O intervalo de medida é amplo, indo de 0 - 0,90, mas não inclui uma das faixas mais importantes para o crescimento microbiano.

STAMP et al. compararam a técnica de medida manométrica da pressão de vapor com dois modelos de higrômetros eletrônicos e um higrômetro de ponto de orvalho. Os

valores obtidos para cada um dos instrumentos tiveram diferenças significativas, principalmente para as amostras de alimentos. Com esse resultado pode-se questionar se os valores lidos por cada uma das técnicas são válidos. Um estudo mais detalhado desse assunto se faz necessário.

Essa técnica é bastante exata, principalmente com a utilização de transdutores, desde que sejam tomadas algumas precauções, tais como não analisar amostras que influenciem a pressão, efetuar o controle da temperatura e, dependendo do caso medir a pressão inicial do dessecante. Sua principal vantagem é que pode ser usada para medir a A_w de muitas amostras que poderiam contaminar os sensores de outros aparelhos.

É o único método em que a pressão de vapor do ambiente é medida diretamente, é um pouco trabalhoso e requer uma aparelhagem relativamente complicada, tanto na versão mais antiga, quanto na mais moderna. Sua vantagem é não ter problemas de contaminação com poeira, nem substâncias de alta volatilidade.

Nem todos os alimentos podem ser medidos por essa técnica. Aqueles que contêm gases ou respiração ativa interferem na medida da pressão. ZANONI et al. (1998) afirma que pode ocorrer desidratação da amostra durante a evacuação do sistema, e que, para obter-se a isoterma de sorção do alimento, é preciso, portanto, que seja realizada a medida do conteúdo de umidade da amostra no final do experimento. Não é, ainda, um método que esteja bem consolidado, necessitando de alguns ajustes para tornar-se mais amplamente usado.

6.2.2.6 Osmômetro

O osmômetro é mais comumente utilizado na medida da pressão osmótica. No entanto é possível usar um osmômetro de pressão de vapor para medir a A_w na região de

alta A_w (MOZUMDER et al., 1970). É um instrumento que relaciona a concentração com a diferença de resistência (ΔR) requerida para equilibrar uma ponte de Wheatstone em comparação com o solvente puro (BURGE, 1963). Uma curva de calibração é construída, utilizando-se soluções de A_w conhecidas. O tempo para estabilização utilizado no artigo é de quatro minutos. A faixa da A_w em que foram realizadas as medidas do artigo é de 0,9778 - 0,9964, que é restrita e na região de alta A_w . Seria interessante verificar a possibilidade de uso em outras faixas de A_w , apesar de essa ser uma faixa em que os métodos mais comuns tendem a perder precisão e a demorar para atingir o equilíbrio. O custo do equipamento é muito alto e ele só pode ser usado para medir a atividade de água de líquidos.

O osmômetro é um método para ser utilizado para a medida da A_w em algumas poucas circunstâncias. Se o alimento for líquido, e houver um osmômetro disponível, esse pode ser utilizado para se obter um valor da atividade de água.

6.2.2.7 “Pellet” de Cerâmica

Um “pellet” de cerâmica de dióxido de titânio dopado muda de resistência com a umidade relativa do ambiente (NORRISH, 1966). O método foi desenvolvido para a medida de xaropes de sacarose com vários umectantes diferentes.

O “pellet” constitui um braço de uma ponte de Wheatstone, que é equilibrada a cada cinco ou dez minutos até que não haja mais diferença de resistência. O aparato experimental pode ser visto na figura 6.13. O conjunto é equilibrado num banho a 25 °C por 30 minutos antes de iniciar-se a medida da resistência. O tempo para que não haja diferença na resistência varia de amostra para amostra, mas é de cerca de 30

minutos.

Figura 6.13 Esquema da aparelhagem para a medida da atividade de água usando um “pellet” de cerâmica de dióxido de titânio dopado (adaptado de NORRISH, 1966).

A faixa de utilização foi de 0,5-1,0. A exatidão na faixa de 0,90-0,95 é de 0,001 unidades de A_w , mas cai para 0,02 na faixa de 0,50-0,55. Imagina-se que abaixo de 0,50 a exatidão seja ainda pior.

Esse método, que não é um dos principais métodos para a medida da atividade de água, foi desenvolvido para uso apenas em xaropes de sacarose. Pode-se pensar em estender seu uso para outros alimentos líquidos, e talvez para alimentos sólidos.

6.2.2.8 Célula de Pressão

GUR-ARIEH et al. (1965b) desenvolveu esse método para medir a atividade de água de farinha. A partir da pressão aplicada sobre uma amostra é possível calcular a A_w usando a seguinte relação:

$$\Delta P = \frac{-RT}{\bar{V}} \ln A_w \quad (21)$$

em que ΔP = pressão aplicada, R = constante dos gases, T = temperatura, $\bar{V}$ = volume molar da água adsorvida.

Em trabalho anterior, os autores provaram que a densidade da água adsorvida podia ser calculada pela fórmula:

$$d_w = \frac{X_d}{1,031X_d - 0,044} \quad (22)$$

em que : d_w = densidade da água adsorvida (g/cm^3) e X_d = fração mássica de umidade em base seca.

Com a densidade é possível calcular o volume molar da seguinte forma:

$$\bar{V} = \frac{M_w}{d_w} \quad (23)$$

M_w é a massa molar da água (18 g/gmol).

A célula é composta de três partes principais: um cilindro, um pistão e uma base (ver figura 6.14). Na base existe uma membrana porosa de latão.

Fig. 6.14 Seção frontal de uma célula de pressão (GUR-ARIEH et al., 1965b).

Um filme de acetato de celulose é colocado sobre a base. A amostra é espalhada sobre o filme na região da membrana porosa. Sobre a amostra é colocado outro filme. Uma gaxeta de asbesto é colocada sobre o filme e o cilindro é encaixado sobre a base. O cabeçote é posto sobre o cilindro e parafusado à base. O pistão é inserido no cilindro e todo o conjunto vai para a prensa.

Os tubos laterais são conectados ao reservatório de água e a uma microbureta conforme a figura indica. O reservatório é enchido com água e as válvulas são abertas para que a água passe através da célula e saia pela bureta. Fecha-se a válvula da bureta e pinga-se uma gota de óleo em sua ponta para evitar-se a evaporação.

A pressão desejada é aplicada sobre o pistão. O ar contido sobre a amostra é forçado para fora passando pela membrana porosa e saindo pelo reservatório de água. O ar é sugado do topo do reservatório, a válvula que conecta o reservatório à célula é fechada, e a válvula da bureta é aberta.

A pressão é ajustada conforme a necessidade até que se chegue ao equilíbrio. A amostra está em equilíbrio quando o nível da água na bureta não varia mais. A célula é desmontada, e o conteúdo de umidade da amostra é medido.

O tempo necessário para atingir-se o equilíbrio é de 36 horas para 10000 psi de pressão e umidade inicial de 2%. Para pressões menores, o tempo aumenta chegando a 48 horas ou mais.

O intervalo de medida da A_w varia de 0,67 a 0,96, com pressões de 800 a 10000 psi. A pressão não se estabilizou abaixo de 800 psi, portanto esse é o limite inferior de pressão.

Esse método de medida foi desenvolvido apenas para farinha, e seu uso com outras substâncias teria de ser avaliado. O equipamento usado é complicado, trabalhoso e muito demorado. Seu uso atualmente não se justifica.

6.2.2.9 *Espectroscopia de Absorção com Laser de diodo Infravermelho*

BONE et al. (1993) descreveram o uso de uma técnica baseada na absorção de infravermelho, de tal modo que a atenuação da luz transmitida através da amostra pode ser relacionada com a concentração do monômero da água, e portanto com a pressão de vapor.

A fonte de radiação infravermelho usada são lasers de diodo de sais de chumbo. Um monocromador foi usado para calibrar o comprimento de onda do laser. A temperatura e a corrente do laser são alteradas até que se tenha a melhor configuração para a linha de vapor da água escolhida. O monocromador é removido do aparelho e o raio do laser é dividido em dois, de modo que se tenha dois raios com a mesma intensidade aproximada. Um dos raios atravessa a amostra e o outro atravessa a referência (normalmente a referência escolhida é a água pura). Para garantir uma melhor precisão, todo o caminho óptico entre o laser e o detetor é purgado com nitrogênio seco. O aparato experimental pode ser visto na figura 6.15.

Fig. 6.15 Esquema do arranjo óptico do medidor da atividade de água a laser (BONE et al., 1993).

Essa técnica foi usada numa faixa de temperaturas de 268 a 293 K com uma precisão de 1%. O intervalo de medida de A_w vai de 0 – 1,0. Os autores sugerem que sejam feitas modificações de tal forma que a precisão da medida seja de 0,1% para amostras com atividade de água próximas de 1,0.

Essa não é uma técnica muito difundida, tendo sido desenvolvida para amostras líquidas, com atividade de água próximas de 1,0. A técnica é cara e complexa, sendo portanto de pouco interesse prático atualmente. Embora os autores indiquem que o tempo necessário para realizar a medida da atividade de água com o uso do laser seja menor que para outras técnicas, não há qualquer referência explícita no artigo quanto ao tempo para realização da medida.

6.2.2.10 Medida da atividade de Água por Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

O núcleo do hidrogênio (^1H), e de alguns outros elementos ou isótopos, se comporta como se estivesse girando em torno de um eixo (SOLOMONS, 1992). Quando um composto com hidrogênio é colocado num campo magnético muito forte e irradiado com energia eletromagnética, os núcleos do composto absorvem energia

por ressonância magnética. Essa absorção de energia é quantizada e só ocorre quando a força do campo magnético e a frequência da radiação eletromagnética estão em valores específicos.

Os espectrômetros de ressonância magnética nuclear medem a energia absorvida pelo núcleo do elemento de interesse. Esses instrumentos usam imãs muito potentes e irradiam a amostra com radiação eletromagnética na região da rádio frequência (ver fig. 6.16). Existem dois tipos básicos de espectrômetros de NMR: o de varredura e o de pulso.

Fig. 6.16 Partes principais de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear. (adaptado de SOLOMONS, 1992).

O mais tradicional é o de varredura, nesse equipamento o composto é irradiado com uma energia eletromagnética de frequência constante enquanto se faz a varredura da força do campo magnético. Quando se atinge a força correta o núcleo absorve energia e a ressonância ocorre. A absorção faz que uma pequena corrente elétrica percorra uma antena que fica em volta da amostra. O instrumento amplifica a corrente e produz uma série de picos.

Os espectrômetros de pulso usam imãs supercondutores que fornecem um campo magnético muito mais forte. Ao invés de variar a força do campo magnético o instrumento irradia a amostra com pulsos de radiação eletromagnética. Dessa forma todos os núcleos são excitados simultaneamente e um espectro completo pode ser obtido muito mais rapidamente. O sinal do espectrômetro de pulso precisa ser transformado por um computador para que os picos sejam identificados.

TOLEDO et al. (1968) usaram a técnica da ressonância magnética nuclear para quantificar a água combinada. LIOUTAS et al. (1987) compararam medidas da atividade de água realizadas por NMR e por interpolação gráfica. A atividade de água foi relacionada com o tempo de relaxação do núcleo de hidrogênio excitado. PADUA et al. (1991) propuseram um modelo que relaciona o tempo de relaxação por um espectrômetro de pulso com a atividade de água de uma proteína de soro de leite.

Outros autores também buscaram correlacionar a atividade de água com o tempo de relaxação de núcleos excitados por ressonância magnética nuclear, tais como: PARKER et al. (1995), DÉCAGNY et al. (1996) e HILLS; MANNING (1998).

Essa técnica não é muito difundida por ser de custo muito alto. A técnica não é invasiva, nem destrutiva para as amostras. Além disso, é capaz de fornecer informações valiosas sobre a estrutura e o estado da água presente no alimento.

A Tabela 34 lista os métodos para determinação da A_w utilizando equipamentos especiais.

6.2.2.11 Comparação dos Métodos de Medida de A_w que utilizam Equipamentos Especiais

Tabela 34 - Comparação dos métodos de medida de A_w que utilizam equipamentos especiais quanto à faixa de medida, precisão, exatidão e tempo de equilíbrio.

Método	Faixa de Medida da A_w	Precisão	Exatidão (unidades de A_w)	Tempo de Equilíbrio (min.)
Higrômetro de ponto de orvalho (Decagon)	0,03-1,00	N.E. ^a	0,003	5
Higrômetro Eletrônico (Novasina)	0,06-1,00	0,01	0,002	>3
Higrômetro Eletrônico (Rotronic A2101)	0,01-1,00	0,015	0,003	4-6
Higrômetro Eletrônico (Vaisala)	0-1,0	N.E. ^a	0,005	30
Higrômetro de Cabelo (Lufft)	0,4-1,0	0,26%-2,18% ^c	0,02	60-120
Método Manométrico (capacitivo)	0-0,9	0,51%-1,06% ^c	0,002	20-25
Método Manométrico (a óleo)	0-0,9	0,62%-1,20% ^c	0,005 ^b	60
Psicrômetro (Wescor)	0,935-1,000	0,18%-0,35% ^c	N.E. ^a	60
Osmômetro	0,9778-0,9964	N.E. ^a	N.E. ^a	4
“Pellet” de Cerâmica	0,5-1,0	N.E. ^a	0,001-0,02	60

^a Não estabelecido. ^b Em $A_w = 0,85$. ^c Coeficiente de variação.

Os métodos mais importantes vistos nessa seção são o higrômetro de ponto de orvalho, o higrômetro eletrônico, o higrômetro de cabelo e a medida manométrica da pressão de vapor.

O higrômetro de ponto de orvalho Aqualab da Decagon, um dos métodos reconhecidos pelo F.D.A., é o método mais rápido existente para a medida da atividade de água. Por depender de uma tecnologia sofisticada, seu custo é muito alto. Esse tipo de higrômetro não pode ser usado para medir a A_w de alimentos que contenham componentes mais voláteis que a água, sendo preciso manter seu espelho sempre limpo e sem ranhuras.

Dentre os higrômetros eletrônicos há dois recomendados pelo F.D.A.: o Rotronic e o Novasina, como os métodos mais precisos de medida da A_w . Os sensores com que esses métodos trabalham são muito sensíveis a substâncias contaminantes presentes nos alimentos (ácido acético, etanol, propileno glicol etc.); mesmo com a proteção de filtros, não devem ser usados para medir alimentos que contenham tais substâncias repetidas vezes. A durabilidade desses equipamentos é limitada, pois os sensores perdem precisão com o tempo; têm também uma tecnologia bastante avançada e, portanto, são de alto custo.

O higrômetro de cabelo é visto pelo F.D.A. como um método de menor custo, que pode ser usado para se verificar a necessidade de se retirarem amostras de um alimento de algum fabricante, a fim de se conferir se a A_w está dentro do limite permitido. Comparado com os métodos que utilizam equipamentos comuns de laboratório, esse é um método relativamente rápido e que não tem um custo muito mais

elevado. No entanto sua precisão e sua exatidão não são boas, o que faz que não seja um dos melhores métodos, além de estar sujeito a contaminação por substâncias presentes nos alimentos.

A medida manométrica da pressão de vapor é um método interessante por não ter problemas com contaminação. Ainda há necessidade de um maior desenvolvimento seu quanto à padronização dos tempos de evacuação e de medida; e da definição se a desidratação da amostra que ocorre na etapa de evacuação do sistema é realmente um parâmetro de tão grande importância quanto alguns autores preceituam (ZANONI et al., 1998).

Os higrômetros eletrônicos e o de ponto de orvalho, os métodos mais importantes dos que necessitam de equipamentos especiais, são muito precisos e exatos; têm uma faixa de trabalho que mede a atividade de água praticamente de 0-1,0, têm uma rapidez compatível com as exigências da indústria, são simples de manusear, mas são de alto custo, razão por que uma parcela significativa da indústria brasileira de alimentos não tem acesso a esses equipamentos.

É com a finalidade de atender as necessidades da indústria brasileira de alimentos que se pensou em desenvolver-se um novo método para a medida da atividade de água com a rapidez exigida pela indústria e que ao mesmo tempo fosse de baixo custo e pudesse ser construído com equipamentos comuns de laboratório. Existem várias possibilidades de métodos que podem servir a esse propósito. Será descrita a seguir uma possibilidade que foi testada e mostrou ter boas chances de obter êxito com o acerto de alguns parâmetros.

7 MÉTODO PROPOSTO PARA A MEDIDA DA ATIVIDADE DE ÁGUA

O método proposto é uma combinação do método dinâmico, que utiliza a movimentação do ar dentro do sistema como uma forma de acelerar o equilíbrio entre a amostra e o ar e o método de interpolação gráfica. Dessa maneira pretende-se tornar a reposta do método dinâmico mais rápida e obter um valor da atividade de água.

Uma bomba força a passagem do ar através do sistema. O ar que passa sobre a amostra tem uma umidade relativa constante e conhecida, obtida pela passagem do ar através de uma solução saturada de um sal de A_w conhecida. A amostra está sob a forma de pó, e o ar, então, provoca um arraste do pó, o que faz que se chegue ao equilíbrio de forma muito mais rápida. A atividade de água é calculada pela variação na massa da amostra em duas umidades relativas diferentes, sendo uma acima e outra abaixo da atividade de água da amostra. O esquema da aparelhagem é mostrado na figura 7.1.

Os itens correspondentes à numeração colocada na figura 7.1 são:

1. compressor de ar
2. rotâmetro
3. banho com controle de temperatura
4. kitassato com a solução saturada de U.R.E. conhecida
5. tubo de ensaio com a amostra do alimento na forma de pó

6. Além desses equipamentos, faz-se necessária também uma balança analítica para pesagem da amostra antes e depois de atingido o equilíbrio.

Fig. 7.1 Esquema da aparelhagem do novo método proposto para a medida da atividade de água.

O primeiro passo no desenvolvimento desse método foi levantar a isoterma de adsorção da celulose microcristalina de dois tipos de nomes comerciais: Unitab e Fibrocel. O objetivo desse procedimento foi comparar a curva obtida com a isoterma padrão para celulose microcristalina do projeto COST 90. Essa comparação pode ser vista na figura 6.3. O método usado para levantar a isoterma foi aquele desenvolvido por KIMURA (1992) em que os dessecadores são substituídos por potes de 500 ml com uso de vácuo. A celulose microcristalina seria usada no lugar da amostra de alimentos para padronizar o método de medida.

O próximo passo foi verificar a umidade relativa do ar que saía do kitassato para saber se tinha atingido a umidade relativa desejada. Para realizar a verificação, no lugar do tubo de ensaio da amostra foi colocado um psicrômetro. Um ventilador suga o ar através dos bulbos dos termômetros e, pela diferença de temperaturas entre o bulbo seco e o bulbo úmido, uma tabela fornece o valor da U.R.E..

Nos testes, verificou-se que a umidade relativa atingida pelo ar era alterada pela passagem através da solução, mas não era constante. O valor dependia do valor inicial da umidade do ar no ambiente, como pode ser observado pelos resultados apresentados na tabela 35.

Tabela 35 - Dados de umidade relativa do ar antes e depois de sua passagem por uma solução saturada de cloreto de sódio mantida num banho a 25 °C.

Ambiente					Solução de NaCl			
Data	T _{bs} (°C)	T _{bu} (°C)	T _{bs} -T _{bu} (°C)	U. R.	T _{bs} (°C)	T _{bu} (°C)	T _{bs} -T _{bu} (°C)	U. R.
11/11/98	20,8	15,4	5,4	57	21,2	16,8	4,4	64
23/02/99	26,0	20,4	5,6	60	26,0	21,8	4,2	69
12/03/99	24,4	19,8	4,6	66	24,8	20,4	4,4	67
16/03/99	25,4	20,0	5,4	61	25,6	20,8	4,8	65
18/03/99	25,4	18,4	7,0	51	25,2	19,4	5,8	58
22/03/99	27,2	22,4	4,8	66	27,2	23,6	3,6	74
24/03/99	25,6	21,0	4,6	66	25,6	22,0	4,6	73
30/03/99	28,0	22,0	6,0	59	27,0	22,2	4,8	66

Em que T_{bs} é a temperatura lida no termômetro de bulbo seco em °C, T_{bu} é a temperatura lida no termômetro de bulbo úmido em °C e U. R. é a umidade relativa do ar em % obtida das tabelas fornecidas pelo fabricante do psicrômetro.

Os termômetros do psicrômetro foram calibrados pela utilização de um termômetro certificados pela ASTM (ASTM 63C IM Total Incoterm 2079) com uma escala que vai de -8 °C a 32 °C em três temperaturas 15 °C, 23 °C e 30 °C. A equação de calibração obtida para o termômetro de bulbo seco foi:

$$T_{bs} = 0,459 + 0,975T_{bs\text{ lida}}$$

em que T_{bs lida} é temperatura lida no termômetro de bulbo seco em °C e T_{bs} é a temperatura corrigida pela equação de calibração. Para o termômetro de bulbo úmido a equação fica:

$$T_{bu} = 0,286 + 0,987T_{bu\text{ lida}}$$

em que $T_{bu \text{ lida}}$ é temperatura lida no termômetro de bulbo úmido em °C e T_{bu} é a temperatura corrigida pela equação de calibração. Os valores de temperatura apresentados na tabela 35 são valores corrigidos.

É de notar que, apesar de o kitassato com a solução estar num banho com temperatura constante de 25 °C, a temperatura do ar que passava pela solução praticamente não se alterava. Talvez fosse necessário controlar de alguma forma a temperatura. Outra possibilidade seria fechar o sistema, fazendo o ar passar várias vezes pela solução saturada e controlar sua temperatura.

Como não foi possível obter uma configuração de que o ar saía com a umidade relativa desejada, os testes não prosseguiram. As tentativas feitas foram: utilização de dois kitassatos em seqüência; fechar o sistema passando o ar várias vezes pela solução mas sem controlar a temperatura desse; utilização de recipientes de vários tamanhos para a solução saturada; e utilização de uma ponta porosa para diminuir o tamanho das bolhas de ar que passavam pela solução. Uma possibilidade é de testar o sistema proposto por WILSON (1921) com três garrafas de 2 litros em seqüência preenchidas até a metade (mas com uma solução saturada de sal ao invés da solução de ácido sulfúrico).

Esse método é relativamente simples, pode ser feito com equipamentos comuns de laboratório e por sua característica dinâmica, entra em equilíbrio mais rápido que os métodos estáticos. Pelos testes já realizados, há uma indicação de que é possível encontrar uma configuração que permita obter-se um ar com umidade relativa constante e conhecida. Uma vez encontrada tal configuração, insere-se o tubo de ensaio com a amostra no sistema e ajusta-se a vazão, de tal modo que a amostra de alimento seja

revolvida pelo ar. Realizam-se, então, ensaios para saber-se o tempo mínimo necessário a fim de não haver mais variação de massa na amostra (ou seja, o equilíbrio foi alcançado).

8 CONCLUSÃO

Os valores tidos como padrão para soluções saturadas de sais apresentam uma grande discrepância entre os diversos autores. Os dados apresentados por APELBLAT; KORIN (1998a, 1998b) são completamente diferentes dos outros para a maioria dos sais. Isso indica que pode haver um erro muito sério nos métodos utilizados para a medida da atividade de água desses sais. Como tais valores são utilizados na calibração de todos os equipamentos existentes, e também em muitos métodos para a obtenção de ambientes de umidade relativa constante e conhecida, torna-se urgente a confirmação desses valores.

Os métodos existentes para a medida da atividade de água não atendem a todas as características de um método desejável. O método da depressão do ponto de congelamento é de aplicação limitada; os métodos que utilizam equipamentos comuns de laboratório são muito demorados, e os métodos que necessitam de equipamentos especiais têm um custo muito elevado.

Os melhores métodos existentes atualmente são aqueles recomendados pelo F.D.A.: o higrômetro de ponto de orvalho Aqualab e os higrômetros eletrônicos Novasina e Rotronic. As grandes desvantagens desses métodos são: seu alto custo para compra e para manutenção, o que impossibilita seu uso por uma parcela significativa da indústria de alimentos no Brasil, e o fato de existirem alimentos cuja atividade de água não pode ser medida por eles. O Rotronic é de menor custo entre esses métodos.

Levando-se em conta essas considerações, percebe-se que a escolha do método ideal para a medida da A_w de um alimento varia de uma situação para outra. É preciso avaliar se o alimento analisado possui substâncias que podem interferir na medida; se o alimento é sólido ou líquido; se ele é homogêneo ou heterogêneo; qual a faixa da atividade de água em que ele se encontra; qual a precisão necessária na medida; finalidade para a qual a medida vai ser usada; qual a frequência com que a medida vai ser feita; qual o custo do equipamento que se pode utilizar; entre outros parâmetros.

Há necessidade de se desenvolver um novo método para a medida da atividade de água, que tenha um custo menor e que seja ao mesmo tempo tão rápido, quanto é necessário para sua utilização na indústria de alimentos. Esse método precisa ter uma ampla faixa de aplicação, sendo preciso e exato.

A medida da atividade de água e as isotermas de sorção de vapor da água têm uma gama muito grande de aplicações, e novas aplicações vêm sendo descobertas a cada dia. Tradicionalmente, a grande preocupação com atividade de água era na área de deterioração dos alimentos, e na secagem de alimentos. Atualmente, há usos desse parâmetro no controle de processos fermentativos e nas características sensoriais dos alimentos. Porém a única forma de a indústria de alimentos poder usufruir dessas inovações é o surgimento de um método de medida que torne isto acessível para elas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. New B.E.T. type multilayer sorption isotherms. Part I: theoretical derivation of the model. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 22, n. 4, p. 188-191, 1989a
2. AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. New B.E.T. type multilayer sorption isotherms. Part II: Modeling water sorption in foods. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 22, n. 4, p. 192-195, 1989b.
3. ANAGNOSTOPOULOS, G. Water activity in food. **Nutrition and Food Science**, v. 59, p. 6-7, 1979.
4. APELBLAT, A; KORIN, E. The vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, sodium nitrite, potassium iodate, and rubidium chloride at temperatures from 227 K to 323 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 30, n. 1, p. 59-71, 1998a.

5. APELBLAT, A; KORIN, E. Vapour pressures of saturated aqueous solutions of ammonium iodide, potassium iodide, potassium nitrate, strontium chloride, lithium sulphate, sodium thiosulphate, magnesium nitrate, and uranyl nitrate from $T = (278 \text{ to } 323) \text{ K}$. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 30, n. 4, p. 459-471, 1998b.
6. BASSAL, A; VASSEUR, J.; LEBERT, A Measurement of water activity above 100°C . **Journal of Food Science**, v. 58, n. 2, p. 449-452, 1993.
7. BAUCOUR; P.; DAUDIN, J. D. Development of a new method for fast measurement of water sorption isotherms in the high humidity range. Validation on gelatine gel. **Journal of Food Engineering**, v. 44, p. 97-107, 2000.
8. BENADO, A L.; RIZVI, S. S. H. Water activity calculation by direct measurement of vapor pressure. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 2, p. 429-432, 1987.
9. BEUCHAT, L. R. Microbial stability as affected by water activity. **Cereal Foods World**, v. 26, n. 7, p. 345-349, 1981.
10. BEUCHAT, L. R. Influence of water activity on growth, metabolic activities and survival of yeast's and molds. **Journal of Food Protection**, v. 46, p. 135-141, 1983.

- 11.BIZOT, H. Using the 'G.AB.' model to construct sorption isotherms. In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, B.; MEFFERT, H. F. Th.; SPIESS, W. E. - L.; VOS, G. **Physical Properties of Foods**. London, Applied Science Publishers, 1983. P.43-54.

- 12.BOGSANYI, D. J.; WEEDEN, D. G. A simple apparatus for water vapour pressure-moisture studies by a dew point method. **Chemistry and Industry**, v. 23, p. 741-742, 1968.

- 13.BONE, D. P. Water activity – its chemistry and applications. **Food Product Development**, p. 81, Aug. 1969.

- 14.BONE, S. A.; CUMMINS, P. G.; DAVIES, P. B.; JOHNSON, S. A. Measurement of water vapor pressure and activity using infrared diode laser absorption spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 47, n. 6, p. 834-843, 1993.

- 15.BOURNE, M. C. Effects of water activity on textural properties of food. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. **Water Activity: Theory and Applications to Food**. New York, Marcel Dekker Inc., 1987. p.75-99.

- 16.BURGE, D. E. Osmotic coefficients in aqueous solutions. Studies with the vapor pressure osmometer. **Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 2590-2593, 1963.

- 17.CADDEN, A. M. Moisture sorption characteristics of several food fibers. **Journal of Food Science**, v. 53, n.4, p. 1150-1155, 1988.
- 18.CARR, D. S.; HARRIS, B. L. Solutions for maintaining constant relative humidity. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, p. 2014-2015, 1949.
- 19.CHEN, C. S. Relationship between water activity and freezing point depression of food systems. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 2, p. 433-435, 1987.
- 20.CHIRIFE, J.; FERRO FONTÁN, C. Water activity of fresh foods. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 661-663, 1982.
- 21.CHIRIFE, J.; RESNIK, S. L. Unsaturated solutions of sodium chloride as reference sources of water activity at various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 1486-1488, 1984.
- 22.CORREA, H. A; VEGA, R. E. Analysis of several methods to determine the activity of water in solutions of strong electrolytes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 839-845, 1989.
- 23.CORREA, A; COMESAÑA, 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.

- 24.COULTATE, T. P. **Food – The Chemistry of its Components**. Series of the Royal Society of Chemistry Paperbacks, 3rd edition. London, Royal Society of Chemistry, 1996. p. 321-339.
- 25.DECÁGNY, B.; ERGAN, F.; SARAZIN, C.; BARBOTIN, J. N.; SEGUIN, J. P. Water activity by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy: application to the study of water exchange in biphasic media. **Analytical biochemistry**, v. 234, n. 2, p. 142-148, 1996.
- 26.DÍAZ, R. G. Actividad del agua de los alimentos. Métodos de determinación. **Alimentaria**, v. 229, p. 77-82, 1992.
- 27.DREXLER, H. **Untersuchungen zur Technologie und Qualitätsbeurteilung zerstäubungsgetrockneter Fruchtpulver**. Stuttgart, 1972. 123 p. Tese (Doutorado) – Abteilung für Gemüse und Fruchtechnologie, Universität Hohenheim (LH).
- 28.ESTEBÁN, M. A.; MARCOS, A; FERNÁNDEZ-SALGUERO, J. Cryoscopic approach to water activity measurement of non-liquid foods: application to cheese. **Food Chemistry**, v. 25, p. 31-39, 1987.
- 29.ESTEBÁN, M. A.; MARCOS, A Determinación de la actividad del agua en el control de calidad de alimentos de humedad intermedia y alta. **Alimentaria**, n. 203, p. 27-31, 1989.

- 30.FARIA, L. J. G. **Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa Orellana* L.) em leito fixo.** Campinas, 1998. 274 p. Tese (Doutorado) – Departamento de Termofluidodinâmica, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
- 31.FAVETTO, G.; RESNIK, S.; CHIRIFE, J.; FERRO-FONTÁN, C. Statistical evaluation of water activity measurements obtained with the Vaisala Humicap humidity meter. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 534-538, 1983.
- 32.FAVETTO, G.; RESNIK, S. L.; CHIRIFE, J. Sensor contamination with organic volatiles during water activity measurements with an electric hygrometer. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 514-515, 546, 1984.
- 33.FETT, H. M. Water activity determination in foods in the range 0.80-0.99. **Journal of Food Science**, v. 38, p. 1097-1098, 1973.
- 34.GÁL, S. Recent advances in techniques for the determination of sorption isotherms. In: DUCKWORTH, R. B. **Water Relations of Foods.** London, Academic Press, Inc., 1975. p. 139-154.
- 35.GÁL, S. The need for, and practical applications of, sorption data. In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, B.; MEFFERT, H. F. Th.; SPIESS, W.E. - L.; VOS, G. **Physical Properties of Foods.** London, Applied Science Publishers, 1983. p.13-25.

- 36.GERVAIS, P. New sensor allowing continuous water activity measurement of submerged or solid-substrate fermentations. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 33, p. 266-271, 1989.
- 37.GIOIELLI, L. A; PITOMBO, R. N. M.; VITOLO, M.; BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N.; AUGUSTO, M. S. Acidolysis of babassu fat catalyzed by immobilized lipase. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 71, n. 6, p. 579-582, 1994.
- 38.GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry**, v. 81A, n.1, p. 89-96, jan./feb. 1977.
- 39.GUILBERT, S.; MORIN, P. Définition et mesure de l'activité de l'eau: revue des méthodes pratiques et critiques théoriques. **Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie**, v. 19, p. 395-400, 1986.
- 40.GUR-ARIEH, C.; NELSON, A. I.; STEINBERG, M. P.; WEI, L. S. A method for rapid determination of moisture-adsorption isotherms of solid particles. **Journal of Food Science**, v. 30, n. 1, p. 105-110, 1965a.

- 41.GUR-ARIEH, C.; NELSON, A I.; STEINBERG; M. P.; WEI, L. S. Water activity of flour at high moisture contents as measured with a pressure membrane cell. **Journal of Food Science**, v. 30, p. 188-191, 1965b.
- 42.HALLSWORTH, J. E.; NOMURA, Y. A simple method to determine the water activity of ethanol containing samples. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 62, n. 2, p. 242-245, 1999.
- 43.HILLS, B. P.; MANNING, C. E. NMR Oxygen-17 studies of water dynamics in heterogeneous gel and particulate systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 75, p. 61-76, 1998.
- 44.IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part II. Hysteresis and heat of sorption comparison with B.E.T. theory. **Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie**, v. 9 n. 2 p. 123-127, 1976.
- 45.IGLESIAS, H. A; CHIRIFE, J.; BOQUET, R. Prediction of water sorption isotherms of food models from knowledge of components sorption behavior. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 450-452, 457; 1980.
- 46.IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. An alternative to the Guggenheim, Anderson and De Boer model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. **Food Research International**, v. 28, n. 3, p. 317-321, 1995.

47. JARDIM, D. C. P. Medidas de atividade de água. In: **I Seminário sobre Atividade de Água em Alimentos**. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1987.
48. JOHNSTON, M. R.; LIN, R. C. F.D.A. views on the importance of A_w in good manufacturing practice. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. **Water Activity: Theory and Applications to Food**. New York, Marcel Dekker Inc., 1987. p. 287-294.
49. KABIRI-BADR, M.; ZAFARANI-MOATTAR, M. T. Volumetric and isopiestic studies of $(H_2O + K_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ a 25 ° C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 40, n. 2, p. 412-414, 1995.
50. KAPSALIS, J. G. Moisture sorption hysteresis. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. **Water Activity: Influences on Food Quality**. London, Academic Press Inc., 1981. p. 143-177.
51. KARMAIS, E. Techniques for measurement of moisture content of foods. **Food Technology**, v. 34, n. 4, p. 52-59, 1980.
52. KATZ, E. E.; LABUZA, T. P. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 1, p. 403-409, 1981.

- 53.KIM, Y. P.; PUN, B. K. L.; CHAN, C. K.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.
Determination of water activity in ammonium sulfate and sulfuric acid mixtures using levitated single particles. **Aerosol Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 275-284, 1994.
- 54.KIMURA, I. A. **Contribuição ao Estudo da Atividade de Água e Isotermas de Adsorção de Umidade em Alimentos**. São Paulo, 1992. 106 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 55.KNEULE, F. **El secado**. Bilbao, Urmo, 1976. Tomo I (Enciclopedia de la Tecnología Química: Técnica de Procesos de las Industrias Químicas e Derivadas).
- 56.KVAALE, O; DALHOFF, E. Determination of the equilibrium relative humidity of foods. **Food Technology**, v. 17, p. 659-661, 1963.
- 57.LABUZA, T. P Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v. 22, p. 263-272, 1968.
- 58.LABUZA, T. P; TANNENBAUM, S. R.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture & intermediate – moisture foods. **Food Technology**, v. 24, p. 543-550, 1970.

- 59.LABUZA, T. P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. In: DUCKWORTH, R. B. **Water Relations of Foods**. London, Academic Press Inc., 1975. P. 155-173.
- 60.LABUZA, T. P.; ACOTT, K.; TATINI, S. R.; LEE, R. Y.; FLINK, J.; McCALL, W. Water activity determination: a collaborative study of different methods. **Journal of Food Science**, v. 41, p. 910-917, 1976.
- 61.LABUZA, T. P. Standard procedure for isotherm determination. **Cereal Foods World**, v. 28, n. 4, p.258, 1983.
- 62.LABUZA, T. P. **Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use**. Minneapolis, American Association of Cereal Chemists, 1984.
- 63.LANDROCK, A H.; PROCTOR, B. E. A new graphical interpolation method for obtaining humidity equilibria data, with special reference to its role in food packaging studies. **Food Technology**, v. 5, p. 332-337, 1951.
- 64.LANG, K. W.; McCUNE, T. D.; STEINBERG, M. P. A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 936-938, 1981.

65. LANG, K. W.; STEINBERG, M. P. Linearization of the water sorption isotherm for homogeneous ingredients over A_w 0,30-0,95. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 1450-1452, 1981.
66. LAZARIDES, H. N. Application of the transformed G.A.B. equation to delineate moisture sorption behavior of an intermediate moisture meat product. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 24, n. 4, p. 310-314, 1991.
67. LEISTNER, L.; RÖDEL, W. The significance of water activity for microorganisms in meats. In: DUCKWORTH, R. B. **Water Relations of Foods**. London, Academic Press Inc., 1975. P. 309-323.
68. LENART, A.; FLINK, J. M. An improved proximity equilibration cell method for measuring water activity of foods. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 16, p. 84-89, 1983.
69. LEUNG, H. K. Structure and properties of water. **Cereal Foods World**, v. 26, n. 7, p. 350-352, 1981.
70. LEWICKI, P. P.; BUSK, G. C.; PETERSON, P. L.; LABUZA, T. P. Determination of factors controlling accurate measurement of A_w by the vapor pressure manometric technique. **Journal of Food Science**, v. 43, p. 244-246, 1978.

- 71.LEWICKI, P. P. Design of a vapour pressure manometer. **Journal of Food Engineering**, v. 6, p. 405-422, 1987.
- 72.LEWICKI, P. P. Measurement of water activity of saturated salt solutions with the vapour pressure manometer. **Journal of Food Engineering**, v. 10, p. 39-55, 1989.
- 73.LIOUTAS, T. S.; BAIANU, I. C.; STEINBERG, M. P. Sorption equilibrium and hydration studies of lysozyme – water activity and 360-MHz proton NMR measurements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 133-137, 1987.
- 74.McCUNE, T. D.; LANG, K. W.; STEINBERG, M. P. Water activity determination with the proximity equilibration cell. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 1978-1979, 1981.
- 75.MOURA, S. C. S. R.; HUBINGER, M. D.; VITALI, A. A. Predição de atividade de água e a depressão do ponto de congelamento de sucos de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 4, p. 456-461, 1998.
- 76.MOZUMDER, B. K. G.; CAROSELLI, N. E.; ALBERT, L. S. Influence of water activity, temperature and their interaction on germination of *Verticillium albo-atrum* conidia. **Plant Physiology**, v. 46, p. 347-349, 1970.

- 77.NOREÑA, C. Z.; HUBINGER, M. D.; MENEGALLI, F. G. Técnicas básicas de determinação de atividade de água: uma revisão. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 91-96, Jan-Jun 1996.
- 78.NORRISH, R. S. An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. **Journal of Food Technology**, v.1, p. 25-39, 1966.
- 79.NUNES, R. V.; URBICAIN, M. J.; ROTSTEIN, E. Improving accuracy and precision of water activity measurements with a vapor pressure manometer. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 148-149, 1985.
- 80.PADUA, G. W.; RICHARDSON, S. J.; STEINBERG, M. P. Water associated with whey-protein investigated by pulsed NMR. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 6, p. 1557-1561, 1991.
- 81.PARKER, M. C.; MOORE, B. D.; BLACKER, A. J. Measuring enzyme hydration in nonpolar organic solvents using NMR. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 46, n. 5, p. 452-458, 1995.
- 82.PITOMBO, R. N. M.; SPRING, C.; PASSOS, R. F.; TONATO, M.; VITOLO, M. Effect of moisture content on the invertase activity of freeze-dried *S. cerevisiae*. **Cryobiology**, v. 31, p. 383-392, 1994.

- 83.POLLIO,M. L.; KITIC, D.; FAVETTO, G.; CHIRIFE, J. Effectiveness of available filters for an electric hygrometer for measurement of water activity in the food industry, **Journal of Food Science**, v. 51, n. 5, p. 1358-1359, 1986.
- 84.PRIOR, B. A; CASALEGGIO, C.; VAN VUUREN, H. J. J. Psychrometric determination of water activity in the high A_w range. **Journal of Food Protection**, v. 40, n. 8, p. 537-539, 1977.
- 85.PRIOR, B. A Measurement of water activity in foods: a review. **Journal of Food Protection**, v. 42, n. 8, p. 668-674, 1979.
- 86.QUAGLIANO, J. V.; VALLARINO, L. M. **Química**. Trad. De Aída Espinola. 3. Ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979.
- 87.RESNIK, S. L.; FAVETTO, G.; CHIRIFE, J.; FERRO-FONTÁN, C. A world survey of selected saturated salt solutions used as standards at 25 °C. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 510-513, 1984.
- 88.RICHARDSON, G. M.; MALTHUS, R. S. Salts for static control of humidity at relatively low levels. **Journal of Applied Chemistry**, v. 5, p. 557-567, 1955.
- 89.ROA, V.; DAZA, M. S. T. Evaluation of water activity measurements with a dew point electronic humidity meter. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 24, n. 3, p. 208-213, 1991.

90. ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 ° and 40 °C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.
91. RÖDEL, W.; SCHEUER, R.; WAGNER, H. A new method for determining water activity in meat products. **Fleischwirtschaft**, v. 8, n. 8, p. 905-907, 1990.
92. RÜEGG, M.; BLANC, B. Influence of water activity on the manufacture and aging of cheese. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. **Water Activity: Influences on Food Quality**. London, Academic Press Inc., 1981. p. 791-811.
93. SCOTT, V. N.; BERNARD, D. T. Influence of temperature on the measurement of water activity of food and salt systems. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 552-554, 1983.
94. SHARPE, A. N.; DIOTTE, M. P.; DUDAS, I. Water activity tester suited to compliance and high A_w work. **Journal of Food Protection**, v. 54, n. 4, p. 277-282, 1991.
95. SOLOMON, M. E. Estimation of humidity with cobalt thiocyanate papers and permanent colour standards. **Bulletin of Entomological Research**, v. 48, p. 489-506, 1957.

- 96.SOLOMONS, T. W. G. **Organic Chemistry**. 5. Ed. New York, John Wiley & Sons, 1992.
- 97.SOOD, V. C.; HELDMAN, D. R. Analysis of a vapor pressure manometer for measurement of water activity in nonfat dry milk. **Journal of Food Science**, v. 39, p. 1011-1013, 1974.
- 98.SPENCER, H. M. Laboratory methods for maintaining constant humidity. In: International Critical Tables. National Research Council, 1st edition. New York, McGraw-Hill, 1926. P. 67-68.
- 99.SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. R. The results of the COST 90 project on water activity. In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, B.; MEFFERT, H. F. Th.; SPIESS, W. E. - L.; VOS, G. **Physical Properties of Foods**. London, Applied Science Publishers, 1983. p.65-91.
- 100.SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. R. Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. **Water Activity: Theory and Applications to Food**. New York, Marcel Dekker Inc., 1987. p. 215-233.

- 101.STAMP, J. A.; LINSKOTT, S.; LOMAURO, C.; LABUZA, T. P. Measurement of water activity of salt solutions and foods by several electronic methods as compared to direct vapor pressure measurement. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 1139-1142, 1984.
- 102.STEKELENBURG, F. K.; LABOTS, H. Measurement of water activity with an electric hygrometer. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 111-116, 1991.
- 103.STOKES, R. H. The measurement of vapor pressures of aqueous solutions by bi-thermal equilibration through the vapor phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 1291-1296, 1947.
- 104.STOKES, R. H.; ROBINSON, R. A Standard solutions for humidity control at 25 °C. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, p. 2013, 1949.
- 105.STOLOFF, L. Calibration of water activity measuring instruments and devices: collaborative study. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 61, n. 5, p. 1166-1178, 1978.
- 106.SRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying**: principles, applications and design. New York, Gordon and Breach Science Publishers, 1986. (Topics in Chemical Engineering, v. 3).

107. TEIXEIRA NETO, R. O. Levantamento e aplicação de isotermas. In: **I Seminário sobre Atividade de Água em Alimentos**. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1987.
108. TOLEDO, R.; STEINBERG, M. P.; NELSON, A. I. Quantitative determination of bound water by NMR. **Journal of Food Science**, v.33, n. 3, p. 315-, 1968.
109. TROLLER, J. A. Statistical analysis of A_w measurements obtained with the Sina scope. **Journal of Food Science**, v. 42, p. 86-90, 1977.
110. TROLLER, J. A. Methods to measure water activity. **Journal of Food Protection**, v. 46, n. 2, p. 129-134, 1983a
111. TROLLER, J. A. Water activity measurements with a capacitance manometer. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 739-741, 1983 b.
112. VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. **Water Activity: Influences on Food Quality**. London, Academic Press Inc., 1981. p. 1-61.
113. VETELINO, K. A.; STORY, P. R.; MILEHAM, R. D.; GALIPEAU, D. W. Improved dew point measurements based on a SAW sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 35-36, p. 91-98, 1996.

- 114.VOS, P. T.; LABUZA, T. P. Technique for measurement of water activity in the high A_w range. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 326-327, 1974.
- 115.WEXLER, A Constant humidity solutions. In: LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 79th edition. Boca Raton, CRC Press, 1998.
- 116.WILSON, R. E. Humidity control by means of sulfuric acid solutions, with critical compilation of vapor pressure data. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 326-331, 1921.
- 117.WILSON, R. E.; FUWA, T. Humidity equilibria of various common substances. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 10, p. 913-918, 1922.
- 118.ZANONI, B.; PERI, C.; GIOVANELLI, G.; PAGLIARINI, E. Design and setting up of a water vapour pressure capacitance manometer for measurement of water activity. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 407-423, 1999.

APÊNDICE

Tabelas de A_w das soluções saturadas de sais mais utilizadas obtidas de várias referências bibliográficas

Tabela 1 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Acetato de Lítio entre 5 e 40 °C.

Referência	Temperatura (°C)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
ROCKLAND, 1960	0,72	0,72	0,71	0,70	0,68	0,66	0,65	0,64

Tabela 2 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Acetato de Potássio entre 5 e 22 °C.

Referência	Temperatura (°C)						
	5	10	15	20	21	22	
SPENCER, 1926				0,20			
ROCKLAND, 1960	0,25	0,24	0,24	0,23			
LABUZA et al., 1976				0,200			
LABUZA et al., 1976							0,230
LABUZA et al., 1976							0,215
GREENSPAN, 1977		0,2338	0,2340	0,2311			
PARKER et al., 1995					0,22		
WEXLER, 1998				0,20			

Tabela 3 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Acetato de Potássio entre 25 e 168 °C.

Referência	Temperatura (°C)				
	25	30	35	40	168
SPENCER, 1926					0,13
STOKES; ROBINSON, 1949	0,2245				
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,227				
ROCKLAND, 1960	0,23	0,23	0,23	0,23	
GREENSPAN, 1977	0,2251	0,2161			
LABUZA, 1983	0,227	0,225			
SPIESS; WOLF, 1987	0,2260				

Tabela 4 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Lítio entre 0 e 30 °C.

Referência	Temperatura (°C)							
	0	5	10	15	20	21	25	30
RICHARDSON; MALTHUS, 1955							0,072	
GREENSPAN, 1977	0,0775	0,0743	0,0714	0,0686	0,0661		0,0637	0,0616
PARKER et al., 1995						0,07		
WEXLER, 1998							0,06	

Tabela 5 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Lítio entre 35 e 65 °C.

Referência	Temperatura (°C)						
	35	40	45	50	55	60	65
GREENSPAN, 1977	0,0597	0,058	0,0565	0,0553	0,0542	0,0533	0,0527

Tabela 6 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Lítio entre 70 e 100 °C.

Referência	Temperatura (°C)						
	70	75	80	85	90	95	100
GREENSPAN, 1977	0,0523						

Tabela 7 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Magnésio entre 5 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,318			
ROCKLAND, 1960	0,32	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30

Tabela 8 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Potássio entre 5 e 35 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	5	10	15	20	25	30	35
SPENCER, 1926				0,84			
STOKES; ROBINSON, 1949					0,8071		
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,807		
ROCKLAND, 1960		0,86	0,85	0,84	0,83	0,82	0,81
GREENSPAN, 1977	0,8509	0,8375	0,8262	0,8167	0,8089	0,8027	0,7978
STOLOFF, 1978					0,809		
LABUZA, 1983					0,809		
WEXLER, 1998					0,81		

Tabela 9 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Potássio entre 40 e 60 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	40	45	50	55	60
CARR; HARRIS, 1949	0,796		0,792		0,790
ROCKLAND, 1960	0,80				
GREENSPAN, 1977	0,7943	0,7918	0,7902	0,7895	0,7894

Tabela 10 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Potássio entre 65 e 100 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	65	70	75	80	100
SPENCER, 1926					0,692
CARR; HARRIS, 1949		0,792		0,793	
GREENSPAN, 1977	0,7899	0,7907	0,7916	0,7927	

Tabela 11 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Sódio entre 5 e 21,7 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	5	10	15	20	21	21,7
SPENCER, 1926				0,58		
CARR; HARRIS, 1949				0,580		
ROCKLAND, 1960	0,59	0,58	0,58	0,57		
GREENSPAN, 1977	0,6351	0,6215	0,6068	0,5914		
LANG et al., 1981						0,5914
PARKER, et al., 1995					0,58	
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,586	0,588	0,589	0,588		

Tabela 12 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Sódio entre 25 e 50 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	25	30	35	40	45	50
CARR; HARRIS, 1949				0,524		0,497
STOKES; ROBINSON, 1949	0,577					
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,577					
ROCKLAND, 1960	0,57	0,57	0,57	0,57		
STOLOFF, 1978	0,576					
LABUZA, 1983	0,576	0,574				
RESNIK et al., 1984	0,577					
SPIESS; WOLF, 1987	0,5770					
GREENSPAN, 1977	0,5757	0,5603	0,5455	0,5317	0,5195	0,5093
GERVAIS, 1989	0,577					
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,586	0,583	0,579	0,573	0,566	0,559
WEXLER, 1998	0,58					

Tabela 13 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Brometo de Sódio entre 55 e 100 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	55	60	65	70	75	80	100
SPENCER, 1926							0,229
CARR; HARRIS, 1949		0,499		0,507		0,509	
GREENSPAN, 1977	0,5015	0,4966	0,4949	0,4970	0,5033	0,5143	

Tabela 14 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Carbonato de Potássio entre 0 e 20 °C.

Referência	Temperatura (°C)					
	0	5	10	15	18,5	20
SPENCER, 1926					0,44	
ROCKLAND, 1960			0,47	0,45		0,44
LABUZA et al., 1976						0,44
GREENSPAN, 1977	0,4313	0,4313	0,4314	0,4315		0,4316

Tabela 15 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Carbonato de Potássio entre 21 e 40 °C.

Referência	Temperatura (°C)				
	21	25	30	35	40
SPENCER, 1926		0,43			
STOKES; ROBINSON, 1949		0,4276			
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,431			
ROCKLAND, 1960		0,43	0,42	0,41	0,40
LABUZA et al., 1976		0,43			
STOLOFF, 1978		0,432			
LABUZA, 1983		0,432	0,447		
GREENSPAN, 1977		0,4316	0,4317		
SPIESS; WOLF, 1987		0,4380			
GERVAIS, 1989		0,438			
PARKER et al., 1995	0,43				

Tabela 16 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Amônio entre 10 e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	10	15	20	25	30
SPENCER, 1926			0,792	0,793	0,795
GREENSPAN, 1977	0,8055	0,7989	0,7923	0,7857	0,7790
WEXLER, 1998				0,79	

Tabela 17 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Bário entre 5 e 20 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	5	10	15	17	19	20
ROCKLAND, 1960	0,93	0,93	0,92			0,91
JARDIM, 1987			0,910	0,909	0,907	

Tabela 18 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Bário entre 21 e 29 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	21	21,7	23	25	27	29
SPENCER, 1926				0,88		
STOKES; ROBINSON, 1949				0,9019		
RICHARDSON; MALTHUS, 1955				0,902		
ROCKLAND, 1960				0,90		
STOLOFF, 1978				0,902		
LANG et al., 1981		0,9103				
FAVETTO et al., 1983				0,902		
LABUZA, 1983				0,902		
RESNIK et al., 1984				0,902		
SPIESS; WOLF, 1987				0,9026		
JARDIM, 1987	0,906		0,905	0,903	0,902	0,900
STEKELENBURG; LABOTS, 1991				0,902		
COULTATE, 1996				0,902		
WEXLER, 1998				0,90		

Tabela 19 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Bário entre 30 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	30	31	33	35	37	40
ROCKLAND, 1960	0,89			0,88		0,87
LABUZA, 1983	0,920					
JARDIM, 1987		0,899	0,898	0,895	0,894	

Tabela 20 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Cádmio entre 5 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
ROCKLAND, 1960	0,83	0,83	0,83	0,82	0,82	0,82	0,79	0,75

Tabela 21 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Cálcio entre 5 e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	5	10	18,5	20	25
SPENCER, 1926	0,398	0,38	0,35	0,323	0,31
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,288
WEXLER, 1998					0,29

Tabela 22 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Cobalto entre 18 e 45 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	18	20	25	30	35	40	45
ROCKLAND, 1960	0,73	0,67	0,64	0,62	0,59	0,57	
GREENSPAN, 1977			0,6492	0,6183	0,5863	0,5548	0,5256
STOLOFF, 1978			0,649				
LABUZA, 1983			0,649				

Tabela 23 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Cobalto entre 50 e 80 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	50	55	60	65	70	75	80
GREENSPAN, 1977	0,5001	0,4802	0,4674	0,4633	0,4697	0,4880	0,5201

Tabela 24 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Cobre entre 5 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
ROCKLAND, 1960	0,65	0,68	0,68	0,68	0,67	0,67	0,67	0,67

Tabela 25 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Estrôncio entre 5 e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	5	10	15	20	25
STOKES; ROBINSON, 1949					0,7083
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,708
ROCKLAND, 1960	0,77	0,77	0,75	0,73	0,71
GREENSPAN, 1977	0,7713	0,7566	0,7413	0,7252	0,7085
STOLOFF, 1978					0,709
LABUZA, 1983					0,709
SPIESS; WOLF, 1987					0,7083
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,786	0,802	0,810	0,811	0,804
WEXLER, 1998					0,71

Tabela 26 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Estrôncio entre 30 e 50 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	30	35	40	45	50
ROCKLAND, 1960	0,69	0,68	0,68		
GREENSPAN, 1977	0,6912				
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,791	0,773	0,749	0,721	0,690

Tabela 27 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Lítio entre 0 e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	0	5	10	15	20	25	30
SPENCER, 1926					0,15		
STOKES; ROBINSON, 1949						0,1105	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955						0,111	
ROCKLAND, 1960		0,16	0,14	0,13	0,12	0,11	0,11
LABUZA et al., 1976					0,124	0,12	
LABUZA et al., 1976					0,15		
GREENSPAN, 1977	0,1123	0,1126	0,1129	0,1130	0,1131	0,1130	0,1128
LABUZA, 1983						0,112	0,115
SPIESS; WOLF, 1987						0,1115	
PARKER et al., 1995						0,11	
WEXLER, 1998						0,11	

Tabela 28 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Lítio entre 35 e 65 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	35	40	45	50	55	60	65
ROCKLAND, 1960	0,11	0,11					
GREENSPAN, 1977	0,1125	0,1121	0,1116	0,1110	0,1103	0,1095	0,1086

Tabela 29 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Lítio entre 70 e 100 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	70	75	80	85	90	95	100
GREENSPAN, 1977	0,1075	0,1064	0,1051	0,1038	0,1023	0,1007	0,0990

Tabela 30 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Magnésio entre 0 e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	0	5	10	15	20	21,7	22	25
SPENCER, 1926					0,33			0,32
STOKES; ROBINSON, 1949								0,3300
RICHARDSON; MALTHUS, 1955								0,324
ROCKLAND, 1960		0,33	0,33	0,33	0,33			0,33
LABUZA et al., 1976					0,340			0,331
LABUZA et al., 1976					0,336			0,332
LABUZA et al., 1976							0,33	
LABUZA et al., 1976							0,325	
GREENSPAN, 1977	0,3366	0,3360	0,3347	0,3330	0,3307			0,3278
STOLOFF, 1978								0,328
LANG et al., 1981						0,3307		
LABUZA, 1983								0,328
SPIESS; WOLF, 1987								0,3273
STEKELENBURG; LABOTS, 1991								0,330
WEXLER, 1998								0,33

Tabela 31 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Magnésio entre 30 e 65 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	30	35	40	45	50	55	60	65
ROCKLAND, 1960	0,32	0,32	0,31					
GREENSPAN, 1977	0,3244	0,3205	0,3160	0,3110	0,3054	0,2993	0,2926	0,2854
LABUZA, 1983	0,329							

Tabela 32 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Magnésio entre 70 e 100 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	70	75	80	85	90	95	100
GREENSPAN, 1977	0,2777	0,2694	0,2605	0,2511	0,2412	0,2307	0,2197

Tabela 33 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Potássio entre 0 e 20 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	0	5	10	15	17	19	20
CARR; HARRIS, 1949							0,850
ROCKLAND, 1960		0,88	0,87	0,87			0,86
GREENSPAN, 1977	0,8861	0,8767	0,8677	0,8592			0,8511
JARDIM, 1987				0,859	0,856	0,852	

Tabela 34 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Potássio entre 21 e 31 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	21	23	25	27	29	30	31
CARR; HARRIS, 1949						0,845	
STOKES; ROBINSON, 1949			0,8426				
RICHARDSON; MALTHUS, 1955			0,843				
ROCKLAND, 1960			0,86			0,84	
GREENSPAN, 1977			0,8434			0,8362	
STOLOFF, 1978			0,843				
FAVETTO et al., 1983			0,843				
LABUZA, 1983			0,843			0,850	
RESNIK et al., 1984			0,843				
JARDIM, 1987	0,849	0,846	0,842	0,840	0,836		0,833
SPIESS; WOLF, 1987			0,8432				
GERVAIS, 1989			0,843				
STEKELENBURG; LABOTS, 1991			0,843				
PARKER et al., 1995	0,86						
COULTATE, 1996			0,843				
WEXLER, 1998			0,84				

Tabela 35 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Potássio entre 33 e 55 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	33	35	37	40	45	50	55
CARR; HARRIS, 1949				0,817		0,812	
ROCKLAND, 1960		0,84		0,83			
GREENSPAN, 1977		0,8295		0,8232	0,8174	0,8120	0,8070
JARDIM, 1987	0,830	0,827	0,823				

Tabela 36 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Potássio entre 60 e 90 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	60	65	70	75	80	85	90
CARR; HARRIS, 1949	0,807		0,800		0,795		0,783
GREENSPAN, 1977	0,8025	0,7985	0,7949	0,7917	0,7890	0,7868	0,7850

Tabela 37 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Sódio entre 0 e 20 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	0	5	10	15	17	19	20
SPENCER, 1926							0,76
CARR; HARRIS, 1949				0,759			0,757
ROCKLAND, 1960		0,76	0,75	0,75			0,75
LABUZA et al., 1976							0,765
LABUZA et al., 1976							0,755
GREENSPAN, 1977	0,7551	0,7565	0,7567	0,7561			0,7547
JARDIM, 1987				0,753	0,753	0,752	
APELBLAT; KORIN, 1998a		0,745	0,750	0,754			0,756

Tabela 38 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Sódio entre 21 e 29 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	21	21,7	22	23	25	27	29
SPENCER, 1926					0,75		
STOKES; ROBINSON, 1949					0,7528		
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,753		
ROCKLAND, 1960					0,75		
LABUZA et al., 1976					0,758		
LABUZA et al., 1976					0,758		
LABUZA et al., 1976			0,756				
GREENSPAN, 1977					0,7529		
STOLOFF, 1978					0,753		
LANG et al., 1981		0,7547					
FAVETTO et al., 1983					0,752		
LABUZA, 1983					0,753		
RESNIK et al., 1984					0,753		
JARDIM, 1987	0,752			0,751	0,751	0,750	0,750
SPIESS; WOLF, 1987					0,7532		
GERVAIS, 1989					0,753		
STEKELENBURG; LABOTS, 1991					0,753		
PARKER et al., 1995	0,76						
COULTATE, 1996					0,753		
APELBLAT; KORIN, 1998a					0,758		
WEXLER, 1998					0,75		

Tabela 39 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Sódio entre 30 e 45 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	30	31	33	35	37	40	45
SPENCER, 1926	0,75						
CARR; HARRIS, 1949	0,749					0,747	
ROCKLAND, 1960	0,75			0,75		0,75	
GREENSPAN, 1977	0,7509			0,7487		0,7468	0,7452
LABUZA, 1983	0,769						
JARDIM, 1987		0,750	0,749	0,749	0,748		
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,758			0,758		0,756	0,754

Tabela 40 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cloreto de Sódio entre 50 e 80 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	50	55	60	65	70	75	80
CARR; HARRIS, 1949	0,749		0,749		0,751		0,764
GREENSPAN, 1977	0,7443	0,7441	0,7450	0,7471	0,7506	0,7558	0,7629
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,751						

Tabela 41 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cromato de Potássio entre 5 e 21,7 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	5	10	15	20	21,7
SPENCER, 1926				0,88	
ROCKLAND, 1960	0,89	0,89	0,88	0,88	
LABUZA et al., 1976				0,88	
LANG et al., 1981					0,8586

Tabela 42 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cromato de Potássio entre 25 e 55 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	25	30	35	40	45	50	55
ROCKLAND, 1960	0,87	0,86	0,84	0,82			
GREENSPAN, 1977		0,9788	0,9708	0,9642	0,9589	0,9550	0,9525

Tabela 43 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Cromato de Sódio entre 30 e 90 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	30	40	50	60	70	80	90
CARR; HARRIS, 1949	0,646	0,618	0,588	0,556	0,547	0,562	0,576

Tabela 44 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Dicromato de Potássio a 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
STOKES; ROBINSON, 1949	0,9800
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,980
STEKELENBURG; LABOTS, 1991	0,980
COULTATE, 1996	0,980

Tabela 45 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Dicromato de Sódio entre 20 e 80 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	20	22	25	30	40	50	60	80
SPENCER, 1926	0,52							
CARR; HARRIS, 1949				0,542	0,536	0,544	0,552	0,560
RICHARDSON; MALTHUS, 1955			0,536					
LABUZA et al., 1976	0,520							
LABUZA et al., 1976	0,552		0,538					
LABUZA et al., 1976		0,582						

Tabela 46 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Hidrogeno Fosfato de Sódio entre 5 e 38 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	5	10	15	20	25	30	35	38
SPENCER, 1926				0,95				
ROCKLAND, 1960	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,96	0,93	0,91
LABUZA et al., 1976				0,95				

Tabela 47 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Fluoreto de Potássio entre 25 e 60 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	25	30	35	40	45	50	55	60
CARR; HARRIS, 1949		0,274		0,228		0,204		0,210
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,305							
GREENSPAN, 1977	0,3085	0,2727	0,2459	0,2268	0,2146	0,2080	0,2060	0,2077

Tabela 48 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Fluoreto de Potássio entre 65 e 100 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	65	70	75	80	85	90	100
SPENCER, 1926							0,229
CARR; HARRIS, 1949		0,220		0,228		0,234	
GREENSPAN, 1977	0,2118	0,2174	0,2233	0,2285	0,2320	0,2327	

Tabela 49 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Hidróxido de Potássio entre 5 e 35 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	5	10	15	20	25	30	35
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,08		
GREENSPAN, 1977	0,1434	0,1234	0,1068	0,0932	0,0823	0,0738	0,0673
WEXLER, 1998					0,09		

Tabela 50 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Hidróxido de Potássio entre 40 e 70 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	40	45	50	55	60	65	70
GREENSPAN, 1977	0,0626	0,0594	0,0572	0,0558	0,0549	0,0541	0,0532

Tabela 51 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Hidróxido de Sódio entre 15 e 45 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	15	20	25	30	35	40	45
STOKES; ROBINSON, 1949			0,0703				
RICHARDSON; MALTHUS, 1955			0,070				
GREENSPAN, 1977	0,0957	0,0891	0,0824	0,0758	0,0692	0,0626	0,0560
WEXLER, 1998			0,06				

Tabela 52 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Hidróxido de Sódio entre 50 e 75 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	50	55	60	65	70	75
GREENSPAN, 1977	0,0494	0,0427	0,0361	0,0295	0,0229	0,0163

Tabela 53 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Lítio entre 5 e 35 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	5	10	15	20	25	30	35
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,18		
GREENSPAN, 1977	0,2168	0,2061	0,1957	0,1856	0,1756	0,1657	0,1557
WEXLER, 1998					0,18		

Tabela 54 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Lítio entre 40 e 70 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	40	45	50	55	60	65	70
GREENSPAN, 1977	0,1455	0,1349	0,1238	0,1122	0,0998	0,0865	0,0723

Tabela 55 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Potássio entre 5 e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	5	10	15	20	21	25	30
RICHARDSON; MALTHUS, 1955						0,696	
GREENSPAN, 1977	0,7330	0,7211	0,7098	0,6990		0,6886	0,6789
PARKER et al., 1995					0,68		
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,758	0,772	0,781	0,786		0,786	0,782
WEXLER, 1998						0,69	

Tabela 56 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Potássio entre 35 e 65 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	35	40	45	50	55	60	65
CARR; HARRIS, 1949		0,668		0,650		0,631	
GREENSPAN, 1977	0,6696	0,6609	0,6526	0,6449	0,6378	0,6311	0,6250
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,775	0,764	0,750	0,734			

Tabela 57 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Potássio entre 70 e 100 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	70	75	80	85	90	100
SPENCER, 1926						0,562
CARR; HARRIS, 1949	0,617		0,608		0,604	
GREENSPAN, 1977	0,6193	0,6143	0,6097	0,6056	0,6021	

Tabela 58 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Sódio entre 5 e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	5	10	15	20	25	30
CARR; HARRIS, 1949						0,364
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,384	
GREENSPAN, 1977	0,4242	0,4183	0,4088	0,3965	0,3817	0,3615
WEXLER, 1998					0,38	

Tabela 59 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Sódio entre 35 e 60 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	35	40	45	50	55	60
CARR; HARRIS, 1949		0,323		0,284		0,253
GREENSPAN, 1977	0,3473	0,3288	0,3102	0,2921	0,2750	0,2595

Tabela 60 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Iodeto de Sódio entre 65 e 90 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	65	70	75	80	85	90
CARR; HARRIS, 1949		0,226		0,232		0,235
GREENSPAN, 1977	0,2462	0,2357	0,2285	0,2252	0,2263	0,2325

Tabela 61 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Amônio a 25 °C.

Referência	Temperatura (° C) 25
COULTATE, 1996	0,618
WEXLER, 1998	0,62

Tabela 62 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Cálcio entre 10 e 22 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	10	15	18,5	20	22
SPENCER, 1926			0,56		
ROCKLAND, 1960	0,66	0,60		0,56	
LABUZA et al., 1976				0,560	
LABUZA et al., 1976					0,522
LABUZA et al., 1976					0,507

Tabela 63 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Cálcio entre 24,5 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	24,5	25	30	35	40
SPENCER, 1926	0,51				
RICHARDSON; MALTHUS, 1955		0,505			
ROCKLAND, 1960		0,54	0,51	0,48	0,46
LABUZA et al., 1976		0,558			
WEXLER, 1998		0,51			

Tabela 64 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Chumbo entre 5 e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	5	10	15	20	25
SPENCER, 1926				0,98	
ROCKLAND, 1960	0,99	0,99	0,98	0,98	0,97

Tabela 65 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Chumbo entre 30 e 103,5 °C.

Referência	Temperatura (° C)			
	30	35	40	103,5
SPENCER, 1926				0,884
ROCKLAND, 1960	0,96	0,96	0,95	

Tabela 66 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Estrôncio entre 5 e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	5	10	15	20	25
GREENSPAN, 1977	0,9238	0,9055	0,8872	0,8689	0,8506
STOLOFF, 1978					0,851
LABUZA, 1983					0,851
WEXLER, 1998					0,85

Tabela 67 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Lítio entre 5 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
STOKES; ROBINSON, 1949					0,4706			
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,471			
ROCKLAND, 1960	0,61	0,59	0,55	0,49	0,41	0,31	0,19	0,11

Tabela 68 – Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Magnésio entre 0 e 20 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	0	5	10	15	18,5	20
SPENCER, 1926					0,56	
ROCKLAND, 1960		0,54	0,53	0,53		0,52
LABUZA et al., 1976						0,549
GREENSPAN, 1977	0,6035	0,5886	0,5736	0,5587		0,5438
APELBLAT; KORIN, 1998b		0,531	0,540	0,546		0,547

Tabela 69 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Magnésio entre 25 e 50 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	25	30	35	40	45	50
SPENCER, 1926	0,52					
STOKES; ROBINSON, 1949	0,5286					
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,529					
ROCKLAND, 1960	0,52	0,52	0,51	0,51		
LABUZA et al., 1976	0,534					
LABUZA et al., 1976	0,52					
GREENSPAN, 1977	0,5289	0,5140	0,4991	0,4842	0,4693	0,4544
STOLOFF, 1978	0,529					
LABUZA, 1983	0,529	0,520				
SPIESS; WOLF, 1987	0,5286					
STEKELENBURG; LABOTS, 1991	0,529					
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,546	0,541	0,533	0,523	0,511	0,496
WEXLER, 1998	0,53					

Tabela 70 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Potássio entre 0 e 22 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	0	5	10	15	20	21,7	22
SPENCER, 1926					0,94		
ROCKLAND, 1960		0,96	0,95	0,95	0,94		
LABUZA et al., 1976					0,942		
LABUZA et al., 1976					0,932		
LABUZA et al., 1976							0,920
GREENSPAN, 1977	0,9633	0,9627	0,9596	0,9541	0,9462		
LANG et al., 1981						0,9462	
APELBLAT; KORIN, 1998b		0,916	0,924	0,926	0,924		

Tabela 71 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Potássio entre 25 e 50 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	25	30	35	40	45	50
SPENCER, 1926	0,93	0,93				
STOKES; ROBINSON, 1949	0,9240					
RICHARDSON; MALTHUS, 1955	0,925					
ROCKLAND, 1960	0,93	0,92	0,91	0,89		
LABUZA et al., 1976	0,930					
LABUZA et al., 1976	0,920					
GREENSPAN, 1977	0,9358	0,9231	0,9079	0,8903	0,8703	0,8478
STOLOFF, 1978	0,936					
FAVETTO et al., 1983	0,926					
LABUZA, 1983	0,936					
RESNIK et al., 1984	0,925					
STEKELENBURG; LABOTS, 1991	0,925					
COULTATE, 1996	0,925					
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,917	0,907	0,894	0,877	0,858	0,837
WEXLER, 1998	0,92					

Tabela 72 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Sódio entre 5 e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	5	10	15	20	25	30
CARR; HARRIS, 1949						0,728
STOKES; ROBINSON, 1949					0,7379	
RICHARDSON; MALTHUS, 1955					0,738	
GREENSPAN, 1977	0,7857	0,7753	0,7646	0,7536	0,7425	0,7314
STOLOFF, 1978					0,743	
LABUZA, 1983					0,743	
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,707	0,720	0,730	0,735	0,737	0,735
WEXLER, 1998					0,74	

Tabela 73 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Sódio entre 35 e 60 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	35	40	45	50	55	60
CARR; HARRIS, 1949		0,715		0,687		0,675
GREENSPAN, 1977	0,7206	0,7100	0,6999	0,6904	0,6815	0,6735
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,730	0,723	0,712	0,699		

Tabela 74 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Sódio entre 65 e 90 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	65	70	75	80	85	90
CARR; HARRIS, 1949		0,657		0,655		0,650
GREENSPAN, 1977	0,6664	0,6604	0,6556	0,6522	0,6503	0,6500

Tabela 75 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrato de Zinco entre 5 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
SPENCER, 1926				0,42				
ROCKLAND, 1960	0,43	0,43	0,41	0,38	0,31	0,24	0,21	0,19
LABUZA et al., 1976				0,420				

Tabela 76 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrito de Sódio entre 5 e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	5	10	15	20	22	25	30
SPENCER, 1926				0,66			
CARR; HARRIS, 1949							0,630
RICHARDSON; MALTHUS, 1955						0,642	
LABUZA et al., 1976				0,660			
LABUZA et al., 1976					0,648		
LABUZA, 1983						0,643	0,649
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,559	0,573	0,583	0,591		0,596	0,598

Tabela 77 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Nitrito de Sódio entre 35 e 70 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	35	40	45	50	60	70
SPENCER, 1926						
CARR; HARRIS, 1949		0,615		0,598	0,593	0,589
RICHARDSON; MALTHUS, 1955						
LABUZA et al., 1976						
LABUZA et al., 1976						
LABUZA, 1983						
APELBLAT; KORIN, 1998a	0,599	0,597	0,592	0,586		

Tabela 78 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Amônio entre 0 e 21 °C.

Referência	Temperatura (° C)							
	0	5	10	15	17	19	20	21
SPENCER, 1926							0,810	
ROCKLAND, 1960		0,81	0,80	0,79			0,79	
LABUZA et al., 1976							0,817	
LABUZA et al., 1976							0,806	
LABUZA et al., 1976							0,81	
GREENSPAN, 1977	0,8227	0,8242	0,8206	0,8170			0,8134	
JARDIM, 1987				0,808	0,806	0,805		0,804

Tabela 79 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Amônio entre 22 e 31 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	22	23	25	27	29	30	31
SPENCER, 1926			0,811			0,811	
ROCKLAND, 1960			0,79			0,79	
LABUZA et al., 1976			0,810				
LABUZA et al., 1976			0,803				
LABUZA et al., 1976	0,802						
LABUZA et al., 1976			0,81				
GREENSPAN, 1977			0,8099			0,8063	
STOLOFF, 1978			0,810				
FAVETTO et al., 1983			0,802				
LABUZA, 1983			0,810				
RESNIK et al., 1984			0,801				
JARDIM, 1987		0,803	0,803	0,802	0,801		0,800
COULTATE, 1996			0,790				
WEXLER, 1998			0,81				

Tabela 80 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Amônio entre 33 e 108,2 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	33	35	37	40	45	50	108,2
SPENCER, 1926							0,75
ROCKLAND, 1960		0,79		0,79			
GREENSPAN, 1977		0,8027		0,7991	0,7956	0,7920	
JARDIM, 1987	0,799	0,798	0,797				

Tabela 81 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Cálcio anidro entre 25 e 30 °C.

Referência	Temperatura (° C)	
	25	30
LABUZA, 1983	0,01	0,01

Tabela 82 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Lítio entre 5 e 25 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	5	10	15	20	22	25
ROCKLAND, 1960	0,84	0,84	0,84	0,85		0,85
LANG et al., 1981					0,8422	
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,720	0,750	0,777	0,801		0,821

Tabela 83 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Lítio entre 30 e 50 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	30	35	40	45	50
ROCKLAND, 1960	0,85	0,85	0,81		
APELBLAT; KORIN, 1998b	0,838	0,851	0,861	0,868	0,872

Tabela 84 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Potássio entre 0 e 20 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	0	5	10	15	17	19	20
SPENCER, 1926							0,97
ROCKLAND, 1960		0,98	0,97	0,97			0,97
LABUZA et al., 1976							0,972
GREENSPAN, 1977	0,9877	0,9848	0,9818	0,9789			0,9759
JARDIM, 1987				0,979	0,978	0,977	

Tabela 85 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Potássio entre 21 e 31 °C.

Referência	Temperatura (° C)						
	21	23	25	27	29	30	31
SPENCER, 1926			0,97				
ROCKLAND, 1960			0,97			0,97	
LABUZA et al., 1976			0,969				
GREENSPAN, 1977			0,9730			0,9700	
STOLOFF, 1978			0,973				
FAVETTO et al., 1983			0,974				
LABUZA, 1983			0,973			0,977	
RESNIK et al., 1984			0,972				
JARDIM, 1987	0,977	0,976	0,975	0,975	0,974		0,973
GERVAIS, 1989			0,969				
PARKER et al., 1995	0,97						
WEXLER, 1998			0,97				

Tabela 86 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Potássio entre 33 e 50 °C.

Referência	Temperatura (° C)					
	33	35	37	40	45	50
ROCKLAND, 1960		0,96		0,96		
GREENSPAN, 1977		0,9671		0,9641	0,9612	0,9582
JARDIM, 1987	0,973	0,972	0,971			

Tabela 87 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Zinco entre 5 e 21,7 °C.

Referência	Temperatura (° C)				
	5	10	15	20	21,7
SPENCER, 1926	0,947			0,90	
ROCKLAND, 1960	0,95	0,93	0,92	0,90	
LANG et al., 1981					0,8899

Tabela 88 - Atividade de Água de Soluções Saturadas de Sulfato de Zinco entre 25 e 40 °C.

Referência	Temperatura (° C)			
	25	30	35	40
ROCKLAND, 1960	0,88	0,86	0,85	0,84