PREVISÃO DE ATIVIDADE DE ÁGUA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE POLIÓIS E AÇÚCARES USANDO O MODELO COSMO-SAC.

Leonardo Robles Pereira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Vladimir Ferreira Cabral (Orientador). E-mail: vfcabral@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia de Alimentos, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharia de Alimentos, Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Palavras-chave: Atividade de água; COSMO-SAC; UNIFAC, soluções osmóticas.

RESUMO

O presente trabalho avaliou o modelo COSMO-SAC na previsão da atividade de água em soluções aquosas de açúcares e polióis, comparando seus resultados ao modelo UNIFAC. As previsões mostraram boa concordância com dados experimentais, variando conforme o soluto e a complexidade do sistema. Em soluções binárias, o COSMO-SAC teve melhor desempenho para glicerol, eritritol, glicose e frutose, enquanto o UNIFAC foi superior para manitol e sacarose. Nos sistemas ternários, o COSMO-SAC apresentou maiores erros, indicando maior dificuldade na representação de misturas mais complexas. Os resultados demonstram potencial de aplicação do COSMO-SAC, embora sua precisão dependa da natureza dos componentes envolvidos.

INTRODUÇÃO

A atividade de água (a_w) é uma propriedade termodinâmica relacionada à disponibilidade de água em alimentos e soluções, sendo importante para o controle do crescimento de microrganismos, da atividade enzimática e de reações deteriorantes. Em alimentos, soluções aquosas de açúcares são utilizadas em tratamentos osmóticos para reduzir a atividade de água, enquanto polióis podem atuar como umectantes, auxiliando na manutenção da umidade e na conservação dos produtos. Dessa forma, conhecer a atividade de água é essencial para o adequado processamento e preservação dos alimentos.

Diversos modelos empíricos e semiempíricos são utilizados para prever a atividade de água. Como alternativa preditiva, o modelo COSMO-SAC (COnductor-like Screening MOdel – Segment Activity Coefficient) utiliza a densidade de carga superficial das moléculas, representada pelo perfil sigma, para estimar os coeficientes de atividade a partir das interações moleculares e das diferenças de tamanho entre os componentes (Lin e Sandler, 2002). Entretanto, ainda são escassos estudos utilizando essa metodologia para prever a atividade de água de soluções contendo açúcares e polióis.

Assim, este trabalho teve como objetivo aplicar o modelo COSMO-SAC na previsão da atividade de água de soluções aquosas binárias e ternárias de açúcares e polióis, utilizando dados experimentais da literatura e comparando os resultados com o modelo UNIFAC, modelo também preditivo, tradicionalmente utilizado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Modelo COSMO-SAC

Nesse modelo o coeficiente de atividade é definido como resultado de duas contribuições (1):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Res} + \ln \gamma_i^{Comb}$$

Onde $\ln \gamma_i^{Res}$ é o coeficiente de atividade residual e $\ln \gamma_i^{Comb}$ é a contribuição combinatorial. O termo residual é calculado usando a densidade de carga superficial molecular. Dessa forma, a superfície molecular é discretizada em segmentos, cuja distribuição é representada pelo perfil sigma. A partir desses segmentos, o método estima o coeficiente de atividade residual ligado às interações eletrostáticas e às ligações de hidrogênio. A contribuição combinatorial é calculada pelo termo de Flory–Huggins, considerando as diferenças de volume molecular.

O trabalho computacional necessário para avaliar os coeficientes de atividade com o modelo COSMO-SAC foi realizado com o software JCOSMO. Maiores detalhes sobre a teoria e aplicações do COSMO-SAC podem ser encontrados nas seguintes referências: Lin e Sandler (2002) e Staudt et al. (2018).

Atividade de Água

A atividade de água foi determinada pela relação (2):

$$a_w = x_w \gamma_w$$

em que x_w representa a fração molar da água e γ_w corresponde ao coeficiente de atividade da água na solução. No presente trabalho, γ_w será calculado usando o modelo COSMO-SAC descrito anteriormente.

Análise Estatística

O desempenho dos modelos foi avaliado pela raiz do erro quadrático médio (REQM) (3):

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i}^{N}(a_{w,i}^{calc} - a_{w,i}^{exp})^2}$$

onde $a_{w,i}^{calc}$ e $a_{w,i}^{exp}$ representam, respectivamente, a atividade de água calculada pelos modelos e a atividade de água obtida dos dados experimentais da literatura e N é o número de pontos experimentais de cada sistema avaliado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as previsões foram utilizados dados experimentais de soluções aquosas de polióis (D-sorbitol, glicerol, D-manitol, meso-eritritol), e dos açúcares (glicose, sacarose e frutose), disponíveis na literatura, nas temperaturas de 25 e 35 °C. (Ninni et al.,2000; Comesaña et al., 2001)

As Tabelas 1 e 2 apresentam a raiz do erro quadrático médio (REQM) dos resultados obtidos na previsão da atividade de água das soluções aquosas binárias e ternárias, respectivamente, analisadas neste trabalho.

Tabela 1. Raiz do erro quadrático médio (REQM) para as previsões da atividade de água das soluções aquosas binárias de polióis e açúcares, nas temperaturas de 25 e 35°C

		Modelos	
Soluto	Temperatura (°C)	COSMO-SAC	UNIFAC
Glicerol	25	0,0074	0,0487
	35	0,0100	0,0610
Manitol	25	0,0060	0,0009
	35	0,0040	0,0009
Eritritol	25	0,0009	0,0104
	35	0,0010	0,0075
Glicose	25	0,0166	0,0208
Sacarose	25	0,0429	0,0066
Frutose	25	0,0105	0,0120

De forma geral, as previsões dos dois modelos mostram tendências semelhantes, mas com diferenças relevantes dependendo do soluto. Caso, sobretudo da sacarose, o UNIFAC foi claramente superior, revelando que certos solutos são mais bem descritos por modelos tradicionais baseados em grupos funcionais. Assim, embora as previsões não sejam idênticas, elas seguem o mesmo comportamento geral da atividade de água, com diferenças quantitativas que variam conforme a estrutura molecular do soluto. Esse panorama indica que o COSMO-SAC tem potencial de aplicação, especialmente por ser um modelo preditivo baseado em propriedades moleculares, mas seu desempenho ainda depende fortemente do tipo de composto e da complexidade da solução.

Tabela 2. Raiz do erro quadrático médio (REQM) para as previsões da atividade de água das soluções aquosas ternárias de açúcares e polióis, na temperatura de 25°C

		Modelo	
Solutos	Temperatura (°C)	COSMO-SAC	UNIFAC
Sacarose + Glicose	25	0,0384	0,0121
Sacarose + Glicerol	25	0,0197	0,0175
Sacarose + Manitol	25	0,0475	0,0085

Para os sistemas ternários, apresentados na Tabela 2, os valores de REQM obtidos pelo COSMO-SAC foram todos maiores que os obtidos usando o UNIFAC, indicando maior dificuldade do modelo COSMO-SAC em representar sistemas com maior número de componentes.

CONCLUSÕES

O modelo COSMO-SAC apresentou capacidade de prever a atividade de água de soluções aquosas contendo açúcares e polióis, apresentando diferentes níveis de concordância com os dados experimentais conforme o sistema analisado. Nos sistemas binários, o COSMO-SAC apresentou melhor desempenho com uma REQM média de 0,0110, enquanto o modelo UNIFAC obteve um valor de 0,0188. No caso dos sistemas ternários analisados, o UNIFAC teve um melhor desempenho para todos os casos, indicando que o aumento da complexidade do sistema pode dificultar a previsão da atividade de água pelo modelo COSMO-SAC.

De modo geral, os resultados demonstram que o COSMO-SAC apresenta potencial para a previsão da atividade de água, embora seu desempenho seja dependente da natureza e da composição dos sistemas analisados.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Araucária e à Universidade Estadual de Maringá pelo apoio financeiro e institucional ao desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

COMESAÑA, J. F.; CORREA, A.; SERENO, A. M. Water activity at 35 °C in ‘sugar’ + water and ‘sugar’ + sodium chloride + water systems. International Journal of Food Science & Technology, Oxford, v. 36, n. 6, p. 655-661, ago. 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2001.00501.x. Acesso em: 31 ago. 2026.

LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. Industrial & Engineering Chemistry Research, Washington, v. 41, n. 5, p. 899-913, mar. 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ie001047w. Acesso em: 31 ago. 2026.

NINNI, L.; CAMARGO, M. S.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity in polyol systems. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 45, p. 654–660, 2000. Disponível em: https://pubs.acs.org/jceaax/article/45/4/654/3547931/Water-Activity-in-Polyol-Systems. Acesso em: 31 ago. 2026

STAUDT, P. B.; SIMÕES, R. L.; JACQUES, L.; CARDOZO, N. S.; SOARES, R. de P. Predicting phase equilibrium for polymer solutions using COSMO-SAC. Fluid Phase Equilibria, v. 472, p. 75-84, set. 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.003. Acesso em: 31 ago. 2026.