

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO DE MODELOS FENOMENOLÓGICOS APLICADOS À
HIDRATAÇÃO DE SOJA CONVENCIONAL E TRANSGÊNICA**

Douglas Junior Nicolin

Mestre em Engenharia Química, UEM 2012

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

Co-orientador(a): Prof. Dra. Regina Maria Matos Jorge

Tese de Doutorado submetida à
Universidade Estadual de Maringá,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Abril de 2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Douglas Junior Nicolin perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 10 de abril de 2015.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Orientador / Presidente



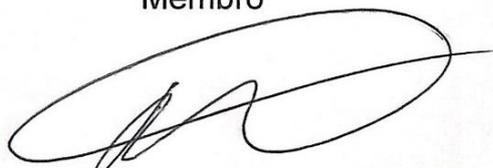
Prof. Dr. Gylles Ricardo Ströher
Membro



Prof. Dr. Ricardo Cardoso de Oliveira
Membro



Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso
Membro



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

N644i Nicolin, Douglas Junior
Investigação de modelos fenomenológicos aplicados
à hidratação de soja convencional e transgênica /
Douglas Junior Nicolin. -- Maringá, 2015.
xvi, 128 f. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Regina Maria Matos
Jorge.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2015.

1. Soja - Hidratação - Modelos fenomenológicos.
2. Grãos de soja - Hidratação - Modelagem e
simulação. 3. Problema de Stefan. I. Jorge, Luiz
Mario de Matos, orient. II. Jorge, Regina Maria
Matos Jorge, coorient. III. Universidade Estadual de
Maringá. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2812

GVS-002638

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais
voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu pai, João Nicolin Sobrinho, por sempre estar ao meu lado e me incentivando a seguir em frente, independentemente do que eu pudesse escolher para minha vida. Agradeço eternamente por ser o modelo de pessoa no qual me inspiro para sempre melhorar!

Agradeço também à minha mãe, Neuza Belzuino Nicolin, por sempre me presentear com palavras de carinho e de garra em todos os momentos da minha vida. Agradeço pelos olhares cheios de lágrimas de felicidade sempre que alcançamos uma conquista!

Agradeço aos meus irmãos, Kely Cristina Nicolin e Renato Nicolin, por sempre acompanharem de perto a minha trajetória. À minha irmã, por ser professora, exemplo familiar da carreira que quis para mim. Ao meu irmão, por recentemente ter declarado que é a carreira que também pretende seguir. Aos dois, meu muito obrigado por todas as conversas e pela cumplicidade profissional que manteremos pelo resto de nossas vidas.

Agradeço muito a todos os meus amigos por sempre me motivarem a seguir adiante. Por comemorarem comigo cada passo importante dado ao longo da carreira. Por estarem sempre presentes nos momentos felizes e nos momentos tristes. Muito obrigado.

Agradeço com todo o meu coração à Renata Aparecida de Brito. No mestrado, me incentivava como amiga. No doutorado, incentivou como namorada, noiva e futura esposa. Sempre pude contar com ela para receber palavras de conforto e de força de vontade, além de todo amor que me foi concedido.

Agradeço também à toda equipe técnica do DEQ/UEM por serem sempre prestativos em todos os momentos do desenvolvimento do presente trabalho.

Agradeço imensamente aos alunos de graduação em engenharia química Alana de Castro dos Santos e Gustavo Lupi Gonçalves pela enorme ajuda que prestaram enquanto alunos de iniciação científica. Obrigado por se juntarem a esta difícil tarefa e nunca hesitarem em me ajudar.

Agradeço à minha coorientadora Regina Maria Matos Jorge pelo acompanhamento constante do trabalho e por toda a ajuda concedida ao longo destes anos de doutorado.

Agradeço ao meu grande mentor, Luiz Mario de Matos Jorge, por todo suporte concedido até o momento e pela parceria que firmamos ao longo de nosso trabalho e que será vitalícia. Além de inspiração como professor, é a melhor influência acadêmica com a qual me deparei ao longo dos últimos anos. Meu sincero muito obrigado ao meu mentor, orientador e amigo!

INVESTIGAÇÃO DE MODELOS FENOMENOLÓGICOS APLICADOS À HIDRATAÇÃO DE SOJA CONVENCIONAL E TRANSGÊNICA

AUTOR: DOUGLAS JUNIOR NICOLIN

ORIENTADOR: LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

CO-ORIENTADOR(A): REGINA MARIA MATOS JORGE

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, apresentada em 10 de abril de 2015. 144 p.

RESUMO

Modelos fenomenológicos foram desenvolvidos para a descrição da cinética da hidratação de grãos de soja convencional e transgênica. Inicialmente foi desenvolvido um modelo de parâmetros concentrados que considerou o coeficiente de transferência de massa como uma função linear da umidade. Tal modelo foi validado frente a dados experimentais e comparado com sua versão mais simples, já presente na literatura. Foi possível obter uma solução analítica para o modelo proposto e os resultados referentes a ele se mostraram melhores do que sua versão mais simples, que considera o coeficiente de transferência de massa constante ao longo da absorção de umidade. Desenvolveu-se também um modelo de parâmetros distribuídos baseado na segunda Lei de Fick da Difusão para modelar a hidratação de grãos convencionais e transgênicos. Com intuito de aumentar a realidade física do modelo, considerou-se o aumento do tamanho dos grãos nos quais a equação da difusão é válida pelo Método da Malha Espacial Variável (MMEV), fazendo com que o problema se tornasse um problema de contornos móveis, matematicamente conhecidos como problemas de Stefan. Foram considerados os casos em que a equação da difusão possui difusividade constante e difusividade como uma função da umidade. Os modelos propostos se ajustaram adequadamente aos dados de umidade em função do tempo e foi possível obter tanto perfis para as novas posições radiais que surgem conforme os grãos aumentam e o comportamento do raio dos grãos em função do tempo como um dos resultados do modelo. O modelo que considerou a difusividade constante se ajustou melhor do que o modelo com difusividade variável como pôde ser observado pelo teste de Akaike. O melhor modelo foi utilizado para

ajustar as difusividades de seis outros cultivares transgênicos. O movimento do contorno móvel (raio dos grãos) foi validado mediante a medida do raio médio dos grãos por análise de imagem. O afastamento apresentado entre valores calculados pelo modelo e os dados experimentais se deve ao aumento irregular do tegumento dos grãos numa direção preferencial a partir de certo momento da absorção de umidade. Foi desenvolvida também a modelagem da hidratação considerando-se dois contornos móveis para o domínio de definição da equação da difusão. O primeiro deles é a frente de hidratação que ruma para o centro dos grãos e que atinge o centro quando o grão está em equilíbrio. O segundo contorno móvel é o raio dos grãos propriamente dito que se movimenta até atingir um valor máximo quando o estado de equilíbrio é atingido. Mediante a consideração da hipótese do estado pseudo-estacionário foi possível obter expressões analíticas que relacionassem os dois contornos móveis em função do tempo e foi possível demonstrar que há diferenças entre as previsões do comportamento dos contornos fornecidas pelo modelo dinâmico e pseudo-estacionário. Os modelos desenvolvidos neste trabalho, principalmente os de parâmetros distribuídos, podem ser utilizados para a modelagem de processos que envolvem difusão de calor ou massa em sistemas esféricos e que são acompanhados pela variação do tamanho do sistema no qual ocorre a difusão.

INVESTIGATION OF PHENOMENOLOGICAL MODELS FOR THE HYDRATION OF CONVENTIONAL AND TRANSGENIC SOYBEAN

AUTHOR: DOUGLAS JUNIOR NICOLIN

SUPERVISOR: LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

CO-SUPERVISOR: REGINA MARIA MATOS JORGE

ABSTRACT

Phenomenological models were developed to describe the hydration kinetics of both conventional and transgenic soybean. A lumped parameter model was developed at first which considered the mass transfer coefficient as a linear function of moisture content. The model was validated with moisture experimental data and compared with its simpler version present in literature. An analytical solution was obtained to the proposed model and the results were better than the simpler version which considered constant mass transfer coefficient along the whole hydration process. A distributed parameter model was also developed based on Fick's Second Law of Diffusion to model the hydration kinetics of both conventional and transgenic cultivars. In order to increase the physical reality of the model it was considered that the size of the grains in which the diffusion equation is valid increased by applying the Variable Space Grid Method (VSGM), turning the problem into a moving boundary problem, which is mathematically known as Stefan problem. Two cases were considered: diffusion equation with constant diffusivity and diffusion equation with diffusivity as a function of moisture content. The proposed models described satisfactorily the tendencies of moisture content experimental data as a function of time and the models provided both the profiles for the new radial positions which arose as the grains increased and the behavior of the radius of the grains as a function of time as one of the results from the solution of the model. The constant diffusivity model presented better results than the variable diffusivity one as could be observed by Akaike test. The best model was used to obtain diffusivities for another six transgenic cultivars. The deviation between calculated values and radius experimental data was due to the irregular increase of the seed coat of the soybean grain in a preferential direction after a certain time of immersion. A two moving boundaries model was also developed. The first moving boundary is a hydration front which moves towards the center of the grains and that reaches the center when the whole grain has

equilibrium moisture content. The second moving boundary is the radius of the grain itself and it moves until reaching a maximum value when the steady state is also reached. Through the consideration of pseudo steady state hypothesis it was possible to obtain analytical expressions which related the two moving boundaries to time and it was possible to demonstrate that there were differences between dynamic and pseudo steady state predictions of the behavior of the moving boundaries. The models developed in the present work, specially the distributed parameter models, can be used to model mass or heat diffusion processes in spherical systems which suffer variation in the size of their size during the diffusion process.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1: Banho termostático.	33
Figura 4.2: Estufa.	33
Figura 5.1: Sensibilidade do modelo ao parâmetro a	41
Figura 5.2: Sensibilidade do modelo ao parâmetro b	41
Figura 5.3: Comportamento de K_s^C em função da temperatura.	42
Figura 5.4: Comportamento dos parâmetros a e $-b$ em função da temperatura.	43
Figura 5.5: Soluções numérica e analítica para várias temperaturas.	44
Figura 5.6: Soluções numérica e analítica comparadas com dados experimentais a $T = 30^\circ\text{C}$	45
Figura 5.7: Histogramas de ajuste dos resíduos a uma distribuição normal para o modelo com K_s linear – 30°C	46
Figura 5.8: Curva quantil x quantil para análise dos resíduos do modelo com K_s linear – 30°C	46
Figura 5.9: K_s^L em função de ρ_A para várias temperaturas.	49
Figura 5.10: Concentrações de água calculadas pelos modelos em comparação com dados experimentais.	51
Figura 5.11: K_1 e K_2 em função da temperatura para solução analítica generalizada.	52
Figura 5.12: Solução analítica generalizada $\rho_A = \rho_A(t, T)$	53
Figura 6.1: Análise de estabilidade em relação aos valores de M	59
Figura 6.2: Difusividade em função da temperatura para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.	62
Figura 6.3: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C	63
Figura 6.4: Perfis de umidade em função da posição radial para vários valores de tempo dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C	64
Figura 6.5: Perfis médios de umidade comparados com dados experimentais para $T = 30^\circ\text{C}$	64
Figura 6.6: Histogramas de ajuste dos resíduos a uma distribuição normal para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C	66
Figura 6.7: Curva quantil x quantil para análise dos resíduos dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C	66
Figura 6.8: Raio dos grãos em função do tempo experimentais e calculados pela Equação (4.1) para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.	67
Figura 6.9: Raio em função do tempo calculado e experimental para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C	68
Figura 6.10: Desvios entre valores calculados pelo modelo e experimentais para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C	68

Figura 6.11: Crescimento desproporcional do grão de soja comparado com crescimento de uma esfera ideal.....	69
Figura 6.12: Comportamento de D_0 em função da temperatura para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.....	75
Figura 6.13: Comportamento de k_1 em função da temperatura para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.....	76
Figura 6.14: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.....	76
Figura 6.15: Perfis de umidade em função da posição radial para vários valores de tempo dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.....	77
Figura 6.16: Perfis médios de umidade comparados com dados experimentais para $T = 30^\circ\text{C}$	78
Figura 6.17: Histogramas de ajuste dos resíduos a uma distribuição normal para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.....	79
Figura 6.18: Curva quantil x quantil para análise dos resíduos dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.....	79
Figura 6.19: Raio em função do tempo calculado e experimental para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.....	81
Figura 6.20: Desvios entre valores calculados pelo modelo e experimentais para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.....	81
Figura 6.21: Difusividade em função da temperatura para diversos cultivares transgênicos. .	84
Figura 6.22: Comparação entre umidade média calculada pelo modelo e dados experimentais para vários cultivares transgênicos – 30°C.....	87
Figura 6.23: Perfis de umidade médios para os demais cultivares transgênicos.....	88
Figura 7.1: Esquema ilustrativo da região de validade da equação da difusão e das frentes de hidratação $S(t)$ e $R(t)$ em um grão de soja esférico.....	90
Figura 7.2: Sensibilidade paramétrica da $S(t)$ aos parâmetros B_2 e B_3	99
Figura 7.3: Sensibilidade paramétrica de $R(t)$ aos parâmetros B_2 e B_3	100
Figura 7.4: $S(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário para hidratação de soja.....	103
Figura 7.5: $R(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário para a hidratação de soja.....	103
Figura 7.6: Comparação de $R(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário com dados experimentais de soja.....	104
Figura 7.7: Comparação de $R(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário com dados experimentais de ervilha.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Tipos de funções-objetivo.	28
Tabela 5.1: Valores constantes do modelo (obtidos experimentalmente).....	40
Tabela 5.2: Valores-p do teste de Shapiro-Wilk com 95% de confiança.....	45
Tabela 5.3: Soma dos erros quadráticos e Δ AIC's	50
Tabela 6.1: Umidade inicial e de equilíbrio para os cultivares convencional e transgênico....	61
Tabela 6.2: Comparação das difusividades com valores da literatura.	61
Tabela 6.3: Valores-p e MSE para os ajustes aos dados dos cultivares CD 202 e CD 202 RR.	65
Tabela 6.4: Comparação de D_0 e k_1 com valores da literatura.	75
Tabela 6.5: Valores-p e MSE para os ajustes aos dados dos cultivares CD 202 e CD 202 RR.	78
Tabela 6.6: Valores do teste de Akaike para a escolha do melhor modelo.....	82
Tabela 6.7: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BMX Ativa RR.	85
Tabela 6.8: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BMX Energia RR.....	85
Tabela 6.9: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BMX Potência RR.....	85
Tabela 6.10: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BRS 284.....	86
Tabela 6.11: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar CD 2585 RR.	86
Tabela 6.12: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar Don Mario 5- 8i.....	86
Tabela 7.1: Valores constantes para hidratação de soja e ervilha na solução do modelo.	99
Tabela 7.2: Raios máximos, fatores de expansão volumétrica e tempo máximo para os modelos transiente e pseudo-estacionário para soja e ervilha.....	106
Tabela 11.1: Umidade em função do tempo do cultivar CD 202.....	121
Tabela 11.2: Umidade em função do tempo do cultivar CD 202 RR.	122
Tabela 11.3: Umidade em função do tempo do cultivar BMX Ativa RR.....	123
Tabela 11.4: Umidade em função do tempo do cultivar BMX Energia RR.	124
Tabela 11.5: Umidade em função do tempo do cultivar BMX Potência RR.	125
Tabela 11.6: Umidade em função do tempo do cultivar BRS 284.....	126
Tabela 11.7: Umidade em função do tempo do cultivar CD 2585 RR.	127
Tabela 11.8: Umidade em função do tempo do cultivar Don Mario 5-8i.....	128

NOMENCLATURA

a	Constante do modelo com K_s linear	(cm/s)
\bar{a}	Variável do teste de Shapiro-Wilk	(adim.)
A	Área da superfície da esfera	(m ²)
A_1	Constante adimensional	(adim.)
$A_{2,3}$	Constantes da expansão por frações parciais	(-)
b	Constante do modelo com K_s linear	(cm ⁴ /gh)
\bar{b}	Variável do teste de Shapiro-Wilk	(adim.)
B_1	Constante adimensional	(adim.)
$B_{2,3}$	Constantes adimensionais	(adim.)
C	Concentração de uma substância que se difunde	(adim.)
C_0	Concentração inicial de uma substância que se difunde	(adim.)
C_1	Concentração na superfície de uma substância que se difunde	(adim.)
$C_1(t)$	Constante de integração	(adim.)
$C_2(t)$	Constante de integração	(adim.)
d_{p0}	Diâmetro inicial do grão de soja	(m)
d_p	Diâmetro do grão de soja	(m)
D	Coefficiente de difusão ou difusividade	(m ² /s)
D_0	Fator pré-exponencial	(m ² /s)
D_0'	Fator pré-exponencial adimensional, Modelo de Hsu	(adim.)
D^*	Difusividade adimensional, Modelo de Hsu, problema de Stefan	(adim.)
\bar{D}	Difusividade adimensional	(adim.)
f	Função	(adim.)
h	Passo de espaço, Método das Diferenças Finitas	(m)
i	Índice	(adim.)
I	Matriz identidade	(adim.)
j	Índice	(adim.)
J	Matriz Jacobiana	(adim.)
k	Fator exponencial adimensional, Modelo de Hsu	(adim.)
k_1	Fator exponencial	(kg _{ss} /kg _{água})
K	Constante adimensional	(adim.)
K_1	Variável do modelo com K_s linear	(cm ⁴ /gh)
K_2	Variável do modelo com K_s linear	(h ⁻¹)
K_s	Coefficiente de transferência de massa por convecção	(kg/m ² .s)
m	Índice	(adim.)
\bar{M}	Variável adimensional, Modelo de Hsu	(adim.)
n	Índice	(adim.)
N	Número de divisões na coordenada espacial	(adim.)
N_e	Número de dados experimentais	(adim.)
N_p	Número de parâmetros	(adim.)
p	Vetor de parâmetros	(adim.)
r	Coordenada radial	(m)

\bar{r}	Raio adimensional	(adim.)
R	Raio de uma esfera ou do grão de soja	(m)
R_0	Raio inicial	(m)
R^*	Raio adimensional, Modelo de Hsu	(adim.)
\bar{R}	Raio adimensional, contorno móvel	(adim.)
s	Frente de mudança de fase	(m)
s_0	Posição inicial da frente de mudança de fase	(m)
S	Frente de hidratação, segundo contorno móvel	(m)
S^*	Variável de mudança de variável, Modelo de Hsu	(adim.)
\bar{S}	Frente de hidratação adimensional	(adim.)
t	Coordenada temporal	(s)
t_{eq}	Tempo de equilíbrio	(s)
t_{max}	Tempo máximo	(adim.)
\bar{t}	Tempo adimensional	(adim.)
T	Temperatura	(°C)
T^*	Tempo adimensional, Modelo de Hsu	(adim.)
u	Variável para mudança de variável, equação da difusão	(adim.)
U	Temperatura adimensional	(adim.)
v	Velocidade do contorno de um sistema	(m/s)
V_0	Volume inicial	(m ³)
V	Volume	(m ³)
W	Estatística do teste Shapiro-Wilk	(adim.)
$w_{1,2,3,4}$	Valores intermediários, Método de Runge-Kutta	(adim.)
x	Variável que representa o eixo das abcissas	(m)
X	Umidade em base seca	(kg _{água} /kg _{ss})
X_0	Umidade inicial	(kg _{água} /kg _{ss})
X_{eq}	Umidade de equilíbrio	(kg _{água} /kg _{ss})
X_{exp}	Umidade obtida experimentalmente	(kg _{água} /kg _{ss})
X_m	Umidade média calculada pelo modelo	(kg _{água} /kg _{ss})
X_s	Umidade na superfície dos grãos	(kg _{água} /kg _{ss})
X^*	Umidade adimensional, Modelo de Hsu	(adim.)
\bar{X}	Umidade adimensional	(adim.)
y	Função	(adim.)
Y	Vetor de valores calculados por um modelo	(adim.)
Y^*	Vetor de observações experimentais	(adim.)
z	Variável adimensional	(adim.)

SÍMBOLOS GREGOS

α	Nível de significância	(adim.)
α'	Constante	(s ^{-β'})
α''	Constante	(s)
α^*	Constante de proporcionalidade	(cm ³ /g)
β	Taxa de saturação	(s ⁻¹)

β'	Constante	(adim.)
β''	Constante	(s ⁻¹)
γ	Constante adimensional	(adim.)
δ	Constante do modelo de dois contornos móveis	(adim.)
Δ	Operador de diferença	(adim.)
η	Constante, Método de Levenberg-Marquardt	(adim.)
θ	Fração de líquido adimensional	(adim.)
λ	Constante adimensional	(adim.)
ρ_A	Concentração de uma substância “A” que se difunde	(kg/m ³)
ρ_{A0}	Concentração inicial de uma substância “A”	(kg/m ³)
ρ_{Ai}	Concentração de “A” na superfície	(kg/m ³)
ρ_{eq}	Concentração de água no equilíbrio	(g/cm ³)
ρ_{H_2O}	Massa específica da água	(kg _{H2O} /m ³)
ρ_{soja0}	Concentração de água na soja	(g/cm ³)
ρ_{soja}	Concentração de água na soja	(g/cm ³)
ρ_{SS}	Densidade do sólido seco	(kg _{SS} /m ³)
ϕ	Fração de líquido	(adim.)
ϕ_0	Fração de líquido inicial	(adim.)
ϕ_1	Fração de líquido na superfície	(adim.)
$\bar{\phi}$	Função objetivo	(adim.)
ϕ_m	Resíduo quadrático médio	(adim.)
Φ	Função objetivo modificada	(adim.)
ω	Variável intermediária	(adim.)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS.....	8
2.1	<i>Objetivo geral</i>	8
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	8
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1	<i>Soja convencional e transgênica</i>	9
3.2	<i>Modelos matemáticos para a hidratação de grãos</i>	11
3.2.1	Modelos de parâmetros concentrados a volume variável.....	12
3.2.2	Modelos de parâmetros distribuídos a volume constante.....	13
3.2.3	Modelos de parâmetros distribuídos a volume variável.....	18
3.3	<i>Métodos numéricos para a solução de equações diferenciais parciais</i>	23
3.3.1	Método das diferenças finitas.....	24
3.3.2	Integração numérica	26
3.3.3	Ajuste dos parâmetros	27
3.3.4	Análise dos resíduos e seleção do melhor modelo.....	29
4.	LEVANTAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	32
4.1	<i>Umidade em função do tempo</i>	32
4.2	<i>Determinação do raio em função do tempo</i>	34
5.	MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS COM K_S LINEAR.....	36
5.1	<i>Dedução do modelo e solução analítica</i>	36
5.2	<i>Resultados e discussão</i>	39
5.3	<i>Conclusões parciais</i>	53
6.	MODELOS DE PARÂMETROS DISTRIBUÍDOS COM UM CONTORNO MÓVEL 54	
6.1	<i>Modelo MEV1</i>	54
6.1.1	Dedução do modelo e solução numérica.....	54
6.1.2	Resultados e discussão	58
6.1.3	Conclusões parciais	70
6.2	<i>Modelo MEV2</i>	70
6.2.1	Dedução do modelo e solução numérica.....	70
6.2.2	Resultados e discussão	74
6.2.3	Conclusões parciais	81
6.3	<i>A escolha do melhor modelo</i>	82
6.4	<i>Aplicação do melhor modelo a outros cultivares de soja transgênica</i>	83
7.	MODELO DE PARÂMETRO DISTRIBUÍDO COM DOIS CONTORNOS MÓVEIS 89	
7.1	<i>Dedução do modelo e solução analítica</i>	89
7.2	<i>Resultados e discussão</i>	98

7.3	<i>Conclusões parciais</i>	106
8.	CONCLUSÕES FINAIS.....	108
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
11.	ANEXO.....	121

1. INTRODUÇÃO

Há um consenso que os primeiros registros do cultivo da soja ocorreram na China e que a soja era tratada como um cultivo importante mesmo na época em torno de 2000 a.C. Para a China esta oleaginosa é um dos cinco cereais que compuseram a base da civilização chinesa e o país continuou sendo líder na produção da soja até metade do século 20. A civilização chinesa costumava também se alimentar de produtos a base de soja como o tofu, leite de soja, rolinhos de creme do leite de soja e molho de soja (shoyu). Nos anos 50 os Estados Unidos se desenvolveram na produção de soja e até hoje se mantém como maior produtor do mundo, com produção estimada para a safra 2014/2015 de 107,73 milhões de toneladas de soja. O mesmo aconteceu com o Brasil nos anos 70, que assume até os dias de hoje a segunda colocação em produção de soja no mundo, com previsão de produção de aproximadamente 94,58 milhões de toneladas para a safra de 2014/2015 (CONAB, 2015; SINGH, 2010).

A estimativa de área plantada de soja em território brasileiro até fevereiro de 2015 foi de 31,51 milhões de hectares, apresentando um aumento de 4,4% em relação à safra de 2013/2014. Em relação a produtividade, a estimativa para a safra de 2014/2015 é de 3002 kg/hectare, o que representa um aumento de 5,2% em relação à safra de 2013/2014 e que resulta numa produção estimada de 94,58 milhões de toneladas de soja (CONAB, 2015).

O uso da soja transgênica iniciou-se após a obtenção da mesma pela inserção de um gene na planta que é resistente ao herbicida glifosato, logo se controlou melhor as ervas daninhas das plantações permitindo um uso menor do herbicida, causando, conseqüentemente, menores custos de produção (PELAEZ; ALBERGONI; GUERRA, 2004). Entretanto, ainda não é inserida no mercado como um todo por não apresentar testes que garantam completamente a segurança dos consumidores ao consumirem produtos fabricados a base de soja transgênica (BARROS et al., 2010; HERMAN, 2003; NESTLE, 1996).

Além da resistência a herbicidas, há a tendência de que a modificação genética da soja atinja interesses diretos do consumidor. Algumas conseqüências da alteração genética da soja são: plantas de soja com aumento nutricional e que produzem óleo com menos gorduras saturadas que são mais saudáveis para consumo humano, maiores teores de sacarose nos grãos que proporcionam um sabor mais agradável para consumo e um aumento na quantidade proteica dos grãos. Porém, estes produtos estão em fase de liberação em outros países (NEPOMUCENO, 2011).

Roessing e Lazzarotto (2006) ressaltam o aumento no cultivo de plantas geneticamente modificadas desde 1997, principalmente da soja. De todo o território mundial destinado ao cultivo, 61% corresponde à produção de soja transgênica. Embora a soja transgênica apresente vantagens do ponto de vista do cultivo, resistência à herbicidas, etc., organizações e até o público em geral são contra o cultivo e uso da soja transgênica. Em vários países, incluindo Brasil e União Europeia, alimentos à base de soja transgênica são considerados indesejáveis (LUNA et al., 2013).

Entender o comportamento dinâmico do processo de hidratação dos grãos de soja é fundamental industrialmente uma vez que é um tratamento prévio importante antes de se efetuar cozimento ou extração de constituintes de interesse dos grãos. O interesse na soja como ingrediente de alimentos processados vem aumentando em fórmulas de alimentos infantis, alimentos assados e derivados do leite pelo fato de que a proteína proveniente da soja é menos alérgica do que a proteína vinda do leite. Outro fator decisivo é que o consumo de alimentos derivados de soja parece reduzir os riscos de doenças do coração e de câncer e está associado também à diminuição dos níveis de colesterol no sangue e estímulo do sistema imunológico (MATEOS-APARICIO et al., 2008; NESTLE, 1996; SILVA et al., 2006; SINGH, 2010).

A hidratação de grãos pode ser modelada matematicamente tanto por modelos fenomenológicos de parâmetros concentrados quanto por modelos fenomenológicos de parâmetros distribuídos. Modelos de parâmetros concentrados são aqueles que não levam em consideração variações da variável dependente em relação à posição. Já os modelos de parâmetros distribuídos levam em conta também as variações da variável dependente em função da posição (HANGOS; CAMERON, 2001; PINTO; LAGE, 2001). No âmbito da transferência de massa modelos de parâmetros concentrados são obtidos desenvolvendo-se um balanço de massa global no sistema, obtendo-se uma equação diferencial em função do tempo, que necessita de uma condição inicial para sua solução. Para a obtenção de modelos de parâmetros distribuídos, desenvolve-se um balanço de massa num elemento diferencial do volume do sistema, obtendo-se uma equação diferencial parcial em relação ao tempo e à posição. Para ser resolvida, esta equação diferencial parcial necessita de uma condição inicial e duas condições de contorno; as condições de contorno são definidas em coordenadas espaciais que delimitam a região de validade da equação diferencial parcial. Ambos os tipos de modelos levam em conta etapas elementares de transferência de massa, sendo que modelos de parâmetros distribuídos são mais elaborados neste quesito (CRANK, 1975).

Para que os modelos que descrevem a hidratação de grãos representem a realidade do processo de maneira mais adequada, considerações devem ser feitas no modelo, como o aumento que os grãos sofrem (30~40%) ao absorver água (COUTINHO, 2006) ou a dependência da difusividade ou do coeficiente de transferência de massa, parâmetro principal nos modelos de difusão de massa, com a própria umidade (COUTINHO et al., 2007; HSU, 1983a; NICOLIN et al., 2012, 2013). Considerações de hipóteses como estas fazem o modelo se aproximar da realidade física do processo ainda mais (AGUERRE; TOLABA; SUAREZ, 2008; BALABAN; PIGOTT, 1988; GEKAS; LAMBERG, 1991; SIMAL et al., 1996). A difusão que ocorre em alimentos como a soja, que sofre aumento de tamanho durante a hidratação, fornece dados experimentais adequados para a validação de modelos que levam em conta este aumento em suas equações.

Uma das maneiras de se inserir a variação do tamanho do sistema no qual a equação da difusão será válida é considerar que um de seus contornos (ou ambos, dependendo do caso) seja móvel. A abordagem de tais problemas é conhecida como problemas de Stefan e surgiu originalmente na tentativa de se rastrear a frente de condução de calor que define a transição de fase que ocorre num sistema gelo-água (CRANK, 1984; MITROVIC, 2012; VOLLER; FALCINI, 2013; VOLLER, 2010).

No presente trabalho foram desenvolvidas três abordagens diferentes utilizando-se modelos fenomenológicos. A primeira delas foi baseada no desenvolvimento de um modelo de parâmetros concentrados obtido por um balanço de massa global no grão esférico. Neste modelo foi considerado o coeficiente de transferência de massa como sendo uma função linear da umidade para inserir no modelo uma segunda alternativa para refletir a diminuição da transferência de massa conforme o processo de hidratação se aproxima do estado de equilíbrio. A abordagem desenvolvida foi comparada com a abordagem original presente na literatura, que considera o coeficiente de transferência de massa como sendo constante. Tanto o modelo original quanto o modelo proposto neste trabalho foram resolvidos analiticamente e seus principais parâmetros foram ajustados.

Os resultados mostraram que a consideração da dependência do coeficiente de transferência de massa com a umidade forneceu melhores ajustes principalmente quando se considera tempos muito longos de imersão dos grãos em água.

A segunda abordagem foi o desenvolvimento de um modelo dinâmico baseado na segunda Lei de Fick da Difusão que leva em conta o aumento que os grãos de soja sofrem ao absorverem umidade. Este aumento de tamanho é levado em conta por meio da consideração de que o raio do grão esférico é um contorno móvel do sistema. Duas possibilidades foram

consideradas: difusividade constante e difusividade como uma função da umidade. Os resultados obtidos foram satisfatórios tanto em relação à descrição do perfil médio de umidade em relação aos dados experimentais quanto em relação à obtenção de perfis internos de umidade que são calculados também para as novas posições que vão surgindo a medida que o grão de soja aumenta.

O comportamento do raio dos grãos em função do tempo foi obtido como um dos resultados do modelo. Desvios foram identificados quando os valores calculados pelo modelo foram comparados com dados experimentais de raio em função do tempo obtidos por análise de imagem. O modelo previu valores menores para o raio dos grãos em certas etapas da hidratação. Estes desvios podem ser atribuídos principalmente ao crescimento irregular e desproporcional que o tegumento dos grãos sofre após certo tempo de absorção de água. Mesmo assim, os desvios não foram superiores a 15%.

O melhor modelo entre eles foi escolhido por meio do resultado do teste de Akaike. O modelo com difusividade constante mostrou-se o melhor deles e foi utilizado para a obtenção de valores de difusividade para seis outros cultivares transgênicos. E por fim, desenvolveu-se um modelo da difusão dinâmico também baseado na segunda Lei de Fick da Difusão que contém dois contornos móveis. Um contorno representa a frente de hidratação que ruma para o centro do grão. Assim que esta frente atinge o centro, é considerado que todo o grão possui a umidade de equilíbrio. O segundo contorno móvel é o raio propriamente dito que se move, representando o aumento do tamanho dos grãos, e atinge um valor máximo a partir do momento em que a hidratação tende a um estado de equilíbrio. Por meio da consideração da hipótese do estado pseudo-estacionário, foi possível obter expressões analíticas dos contornos móveis em função do tempo. Os resultados obtidos apontaram uma diferença entre as previsões dos comportamentos das frentes de hidratação previstos pelo modelo dinâmico e pelo modelo pseudo-estacionário. Com o uso da hipótese do estado pseudo-estacionário propriedades como raio máximo dos grãos, fator de expansão volumétrica e tempo de equilíbrio puderam ser facilmente calculados a partir de propriedades do problema de transporte desenvolvido.

Os resultados obtidos no presente trabalho se mostraram úteis na modelagem matemática com modelos de parâmetros concentrados e distribuídos de sistemas de geometria esférica que sofram difusão. Devido à similaridade dos fenômenos da difusão de massa e de calor, os modelos desenvolvidos podem ser aplicados também para sistemas esféricos nos quais ocorre difusão de calor.

No CAPÍTULO 2 foram apresentados os objetivos do presente trabalho.

No CAPÍTULO 3 foi apresentada a revisão da literatura dos trabalhos mais relevantes no desenvolvimento deste trabalho.

No CAPÍTULO 4 foram apresentados os principais materiais e métodos utilizados na obtenção dos dados de umidade dos grãos de soja em função do tempo e dados de raio dos grãos em função do tempo.

No CAPÍTULO 5 foi apresentado o desenvolvimento e solução do modelo de parâmetros concentrados que considera o coeficiente de transferência de massa linear em função à umidade.

No CAPÍTULO 6 foi apresentado o desenvolvimento e solução dos modelos com um contorno móvel com difusividade constante e com difusividade como uma função da umidade.

No CAPÍTULO 7 foi apresentado o desenvolvimento e solução do modelo com dois contornos móveis e a obtenção das expressões analíticas considerando-se a hipótese do estado pseudo-estacionário.

No CAPÍTULO 8 foram apresentadas as principais conclusões do presente trabalho.

No CAPÍTULO 9 foram apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

No CAPÍTULO 10 foram apresentadas as referências bibliográficas que foram utilizadas ao longo do desenvolvimento do presente trabalho.

No CAPÍTULO 11 foram apresentadas em anexo as tabelas contendo os valores de umidade em função do tempo obtidos experimentalmente para todos os cultivares de soja utilizados neste trabalho.

No decorrer deste trabalho, os seguintes trabalhos foram publicados ou submetidos:

NICOLIN, D. J., COUTINHO, M. R., ANDRADE, C. M. G., JORGE, L. M. M. Influência da Variação do Volume na Modelagem Matemática da Hidratação de Grãos de Soja. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Búzios, RJ, 2012 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

NICOLIN, D. J., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. Aplicação do Método da Malha Espacial Variável na Simulação da Hidratação de Grãos a Volume Variável. XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP, Maceió, AL, 2013 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

NICOLIN, D. J., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. Abordagem dos Problemas de Stefan Aplicada ao Processo de Difusão na Hidratação de Grãos. XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP, Maceió, AL, 2013 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

NICOLIN, D. J., COUTINHO, M. R., JORGE, L. M. M. Simulação e Ajuste de Modelos Matemáticos de Hidratação de Grãos, Segundo a Abordagem de Parâmetros Concentrados. Maringá: EDUEM, 2013, 51 p. Coleção Fundamentum. (PUBLICADO – LIVRO)

NICOLIN, D. J., SANTOS, A. C., GONÇALVES, G. L., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. Simulação e Análise da Hidratação de Soja Transgênica e Convencional. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Florianópolis, SC, 2014 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

NICOLIN, D. J., MENECHINI NETO, R. JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. Solução Analítica e Validação Experimental de um Modelo para a Hidratação de Soja com Coeficiente de Transferência de Massa Variável. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Florianópolis, SC, 2014 (APRESENTADO E PUBLICADO NOS ANAIS).

NICOLIN, D. J., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. (2014) Stefan Problem Approach Applied to the Diffusion Process in Grain Hydration. *Transport in Porous Media*, v. 102, pp. 387 – 402. (PUBLICADO).

NICOLIN, D. J., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. (2015) Evaluation of Distributed Parameters Mathematical Models Applied to Grain Hydration with Volume Change. *Heat and Mass Transfer*, v. 51, n. 1, pp. 107 – 116. (PUBLICADO).

NICOLIN, D. J., MENECHINI NETO, R., PARAÍSO, P. R., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. (2015). Analytical solution and experimental validation of a model for hydration of soybeans with variable mass transfer coefficient, *Journal of Food Engineering*, v. 149, pp. 17 – 23. (PUBLICADO).

NICOLIN, D. J., JORGE, R. M. M., JORGE, L. M. M. Moving boundary modeling of conventional and transgenic soybean hydration: moisture profile and moving front experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 2015 (SUBMETIDO)

2. OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral do presente trabalho foi propor e validar modelos matemáticos fenomenológicos para a cinética da hidratação de grãos de soja convencional e transgênica, tanto para obter modelos que representem satisfatoriamente a curva cinética de absorção de umidade, quanto para obter maior compreensão da transferência de massa que ocorre em grãos de soja.

2.2 *Objetivos específicos*

Para que fosse possível alcançar o objetivo geral, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- Utilizar balanços de massa em regime transiente para a formulação dos modelos matemáticos;
- Comparar os resultados obtidos com abordagens presentes na literatura para verificação da coerência e validade dos modelos;
- Utilizar a abordagem dos problemas de Stefan, que são problemas de transporte que contêm contornos móveis;
- Utilizar o Método da Malha Espacial Variável (MMEV) para considerar o aumento do tamanho dos grãos na modelagem utilizando a equação da difusão com um contorno móvel;
- Levantar dados experimentais de umidade e de variação do raio dos grãos em função do tempo para que seja possível validar os resultados teóricos fornecidos pelos modelos propostos;
- Analisar os resultados obtidos de perfis médios de umidade, perfis internos de umidade para uma malha espacial variável, aumento do raio dos grãos em função do tempo e tendências dos parâmetros ajustados em função da temperatura.
- Determinar propriedades de transporte de massa no interior de grãos de soja convencional e transgênica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar a revisão dos principais trabalhos encontrados na literatura que foram relevantes para o desenvolvimento deste trabalho. Dentre os tópicos apresentados neste capítulo estão: a soja convencional e transgênica, modelos fenomenológicos para a hidratação de grãos, abordagem dos problemas de Stefan e problemas de contornos móveis, técnicas matemáticas para a solução dos modelos compostos por equações diferenciais parciais, o ajuste de parâmetros de tais modelos e técnicas estatísticas para a escolha do melhor modelo e análise de resíduos.

3.1 Soja convencional e transgênica

A soja pertence à família *Leguminosae* ou *Papilionaceae* ou *Fabaceae*, subfamília *Papilionoidae*, gênero *Glycine* e cultivar *Glycine max*. Sempre houve interesse em seu uso na alimentação humana e animal devido ao seu alto valor nutricional (GRIESHOP; FAHEY, 2001; MATEOS-APARICIO et al., 2008; SILVA et al., 2006; SINGH, 2010).

O consumo de soja também está associado à redução de riscos de doenças crônicas não-infecciosas como doenças cardiovasculares, alguns tipos de câncer e osteoporose, pois a soja é fonte de compostos fitoquímicos, principalmente as isoflavonas (ESTEVES; MONTEIRO, 2001; SILVA et al., 2006) e está associado à diminuição dos níveis de colesterol do sangue e ao estímulo do sistema imunológico (MATEOS-APARICIO et al., 2008).

Alimentos a base de soja comumente consumidos pelo ser humano podem ser fermentados como o molho de soja, missô e natto ou não fermentados como óleo, leite, tofu e farinha (SINGH, 2010). Além de ser utilizada na alimentação, a proteína de soja também possui função importante na síntese de filmes biodegradáveis para produção de embalagens de alimentos (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014; ROCHA; FARIAS, 2014).

O processo de extração das proteínas de soja possui uma etapa fundamental no tratamento dos grãos baseada na absorção de umidade por imersão dos grãos em água. Esta etapa tem importância, pois aumenta a extração das proteínas devido ao amaciamento da estrutura dos grãos após a absorção de umidade (PAN; TANGRATANAVALEE, 2003; WANG et al., 1979).

Embora sejam utilizados em larga escala na produção de alimentos, cultivares de soja convencional possuem compostos alergênicos e certos antinutrientes que podem afetar o consumidor e limitar seu uso como alimento. Uma alternativa para a solução destes problemas é mudar geneticamente a planta, tornando-a livre destes inconvenientes (DING; LI; WANG, 2011; LUNA et al., 2015; NATARAJAN et al., 2013).

A soja transgênica (Roundup Ready ou RR) é obtida quando se altera um cultivar geneticamente fazendo com que este cultivar se torne mais resistente a herbicidas, principalmente ao glifosato (N-forsfonometil glicina) que é um dos principais herbicidas para o controle de ervas daninhas no Brasil e no mundo. A principal diferença entre a soja convencional e transgênica é a presença do gene exótico nesta última que codifica a proteína CP4, extraído de uma espécie do gênero *Agrobacterium*, que é um microrganismo encontrado comumente no solo. Além de tornar a soja mais resistente a herbicidas, a modificação genética pode ser usada para o aumento de seu potencial nutricional, alterando sua quantidade de proteínas e a qualidade do óleo (CARVALHO et al., 2012; LUNA et al., 2013, 2015; NATARAJAN et al., 2013; PELAEZ; ALBERGONI; GUERRA, 2004).

Embora haja vantagens quanto à produção de soja transgênica devido à sua resistência ao glifosato, seu consumo ainda é temido pela população, muito embora, por exemplo, já se tenha mostrado que a soja convencional e transgênica possuem o mesmo potencial alergênico e técnicas de modificação genética são estudadas para produzir soja sem nenhum potencial alergênico (HERMAN, 2003). Ding et al. (2011) ressaltam que a pesquisa e o uso da soja transgênica são uma tendência inevitável e manter a sincronia entre pesquisa, segurança do meio ambiente e melhora na qualidade da soja transgênica são fatores necessários. Assim sendo, técnicas para diferenciação entre grãos e óleos provenientes de cultivares convencionais e transgênicos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de identificar a real origem do cultivar a ser processado industrialmente (FERNANDES et al., 2014; LUNA et al., 2013, 2015). Outras aplicações podem ser encontradas para cultivares transgênicos de soja como a produção em larga escala de proteínas, anticorpos, vacinas e outros farmacêuticos, sendo que neste caso a soja serve como hospedeira para o cultivo destas moléculas por produzir mais proteínas do que outras plantas (MARUYAMA et al., 2014).

A maceração, etapa importante na extração das proteínas da soja, é composta pela hidratação dos grãos durante um tempo empiricamente estimado de 12h (CIABOTTI et al., 2009). Esta etapa tem como principal característica amaciar a estrutura celular proporcionando uma redução de energia requerida para a moagem, aumentando assim a extração de proteínas e emulsificação de gorduras (WANG et al., 1979).

O interesse em se utilizar modelos matemáticos para a descrição da hidratação está em estabelecer formalmente a relação entre a umidade e o tempo de hidratação com base nas tendências dos dados experimentais ou no rigor das leis de transferência de massa (ABU-GHANNAM, 1998; BELLO; TOLABA; SUAREZ, 2004; COUTINHO et al., 2005, 2007; OMOTO et al., 2009; PAN; TANGRATANAVALEE, 2003). Isto permite verificar, por exemplo, a validade da escolha empírica do tempo de 12h de hidratação, que é usado como padrão no processamento de soja para a extração de proteínas por meio da análise da curva cinética da hidratação numa dada temperatura. Por meio de modelos matemáticos baseados em fundamentos físicos é possível também obter maior compreensão de como ocorre a transferência de massa no processo de hidratação.

3.2 Modelos matemáticos para a hidratação de grãos

Modelos matemáticos para a descrição da absorção de água que ocorre na hidratação de grãos podem ser divididos em duas grandes categorias: modelos empíricos e modelos fenomenológicos. Modelos empíricos são representações das tendências dos dados experimentais e não são baseados em pressupostos teóricos (HANGOS; CAMERON, 2001; PINTO; LAGE, 2001). Diversos autores se utilizaram de modelos empíricos ou os propuseram no intuito de descrever a hidratação de grãos e obter os principais parâmetros presentes nos modelos que utilizaram (PAN; TANGRATANAVALEE, 2003; PELEG, 1988; SINGH; KULSHRESTHA, 1987; SOPADE et al., 2007). Modelos fenomenológicos são aqueles baseados em pressupostos teóricos e no seu desenvolvimento são levadas em conta etapas elementares de transferência de massa. A validade destes modelos geralmente se estende além da faixa de dados experimentais que os validam e seus parâmetros possuem significado físico devido ao rigor teórico envolvido no desenvolvimento destes modelos (CRANK, 1975; HANGOS; CAMERON, 2001; PINTO; LAGE, 2001).

Os modelos fenomenológicos ainda se dividem em modelos de parâmetros concentrados, que são aqueles que não levam em consideração a variação da propriedade descrita com a posição, ou seja, são modelos geralmente compostos por equações diferenciais ordinárias em função do tempo, e os modelos de parâmetros distribuídos, que são aqueles que levam em conta as variações da propriedade descrita com a posição e são compostos por equações diferenciais parciais que são função do tempo e da posição (PINTO; LAGE, 2001).

3.2.1 Modelos de parâmetros concentrados a volume variável

Os trabalhos desenvolvidos por Coutinho et al. (2005) e Coutinho et al. (2007) se basearam na proposição de um modelo de parâmetros concentrados para a modelagem da hidratação de grãos de soja que foi originado por um balanço de massa global no grão de soja, considerado esférico. A Equação (3.1) apresenta o modelo resultante do balanço de massa.

$$\frac{d(\rho_{\text{soja}} V)}{dt} = K_S A(\rho_{H_2O} - \rho_{\text{soja}}) \quad (3.1)$$

sendo ρ_{soja} a concentração de água na soja, ρ_{H_2O} a massa específica da água, V o volume dos grãos esféricos, A a área superficial dos grãos esféricos e K_S o coeficiente de transferência de massa.

Ambos os trabalhos consideraram que o volume dos grãos variava devido à absorção de umidade e a Equação (3.1) foi rearranjada para considerar esta hipótese.

$$\rho_{\text{soja}} \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho_{\text{soja}}}{dt} = K_S A(\rho_{H_2O} - \rho_{\text{soja}}) \quad (3.2)$$

Os dois trabalhos se diferenciaram na maneira de considerar o aumento do volume dos grãos ao longo da hidratação. Coutinho et al. (2005) consideraram que o diâmetro dos grãos variava em função do tempo de acordo com a Equação (3.3).

$$d_p = d_{p0} + \alpha' t^{\beta'} \quad (3.3)$$

sendo d_p o diâmetro dos grãos esféricos, d_{p0} o diâmetro inicial dos grãos esféricos, α' e β' os parâmetros da equação e t o tempo de hidratação. Os parâmetros desta equação foram ajustados a dados experimentais de diâmetros dos grãos em função do tempo.

Coutinho et al. (2007) consideraram que o aumento do volume dos grãos era diretamente proporcional à massa de água que se acumulava nos grãos ao longo da hidratação na forma $\Delta V = \alpha^* \Delta m$, que rearranjada forneceu:

$$V = V_0 \frac{(1 - \alpha^* \rho_{soja0})}{(1 - \alpha^* \rho_{soja})} \quad (3.4)$$

Sendo V_0 o volume inicial dos grãos, α^* uma constante de proporcionalidade e ρ_{soja0} a concentração inicial de água nos grãos e V e ρ_{soja} funções do tempo.

Ambos os modelos se ajustaram adequadamente aos dados experimentais e forneceram curvas da cinética de hidratação que foram satisfatórias.

3.2.2 Modelos de parâmetros distribuídos a volume constante

Crank (1975) apresenta a proposição de um modelo para a difusão de massa em esferas, que foi vastamente utilizado na literatura de processos de transferência de massa. O modelo é apresentado pelas Equações (3.5) a (3.9) e considera que a difusividade é constante. O modelo foi originado a partir de um balanço de massa em um elemento diferencial de volume do objeto esférico. Esta metodologia resulta na Segunda Lei de Fick da Difusão. O modelo apresentado pelo conjunto de equações (3.5) a (3.9) representa a difusão de massa que ocorre em uma esfera que tem sua superfície mantida numa concentração C_1 enquanto no início do processo a esfera possui concentração C_0 . Admitiu-se que o volume da esfera permaneceu constante ao longo do processo difusivo.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right] \quad (3.5)$$

sendo C a concentração da substância que se difunde, r a coordenada radial, t o tempo e D a difusividade.

A Equação (3.5) pode ser alterada com a mudança de variável $u = Cr$ para fornecer uma equação equivalente à Equação (3.5), porém em coordenadas cartesianas. A Equação (3.6) tem solução analítica bem estabelecida dependendo da condição inicial e das condições de contorno fixadas para o problema e pode ser encontrada na literatura matemática sobre solução de equações diferenciais parciais.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (3.6)$$

$$u = rC_0 \quad t = 0 \quad (3.7)$$

$$u = 0 \quad r = 0 \quad (3.8)$$

$$u = C_1 \quad r = R \quad (3.9)$$

A vasta utilização deste modelo para a descrição de processos como a hidratação de grãos reside no fato de que Crank (1975) apresentou a solução analítica para este modelo (Equação (3.10)) que representa os perfis de concentração em função da posição radial e do tempo de difusão, tendo como principal parâmetro a difusividade (ou coeficiente de difusão – D) que para este caso é constante. Com o uso de dados experimentais de concentração em função da posição e do tempo, é possível truncar a solução em um número de termos adequado para que se possa obter o parâmetro difusividade (D).

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2}{R^2}t\right) \quad (3.10)$$

Um modelo que merece destaque no estudo da hidratação é o modelo desenvolvido por Hsu (1983a). Neste modelo os grãos de soja são considerados esféricos, porém há a adição da hipótese de que a difusividade varia em função da própria umidade absorvida pelo grão. A Equação (3.11) apresenta a equação diferencial parcial utilizada no trabalho de Hsu.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D(X) \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (3.11)$$

sendo X a umidade, t a coordenada temporal, r a coordenada radial e D a difusividade.

Estudos prévios indicaram que para a hidratação de grãos de soja a difusividade é uma função exponencial da umidade dos grãos e foi inserida neste modelo conforme Equação (3.12) (HSU, 1983b).

$$D(X) = D_0 e^{k_1 X} \quad (3.12)$$

sendo D_0 o fator pré-exponencial e k_1 o fator exponencial.

A condição inicial e as condições de contorno do problema estabelecido por Hsu (1983a) são apresentados pelas Equações (3.13) a (3.15). Outro fator diferencial deste modelo é a consideração de que, na superfície dos grãos, a umidade varia ao longo do tempo como um processo de primeira ordem (Equação (3.15)).

$$X(r, 0) = X_0 \quad r \geq 0 \quad (3.13)$$

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \quad (3.14)$$

$$X(R, t) = (1 - e^{-\beta t}) X_{eq} + X_0 e^{-\beta t} \quad t > 0 \quad (3.15)$$

sendo R o raio do grão esférico, X a umidade em base seca, X_0 a umidade inicial dos grãos em base seca, X_{eq} a umidade de equilíbrio em base seca e β a taxa de saturação.

O autor propôs variáveis adimensionais para a solução do modelo, dadas a seguir:

$$X^* = \frac{X - X_0}{X_s - X_0} \quad R^* = \frac{r}{R} \quad T^* = \frac{t D_0'}{R^2} \quad D^* = \frac{D}{D_0'} \quad D_0' = D_0 e^{k_1 X_0} \quad (3.16)$$

$$k = k_1 (X_s - X_0) \quad \bar{M} = \frac{\beta R^2}{D_0'} \quad S^* = \int_0^{X^*} D^* dX^*$$

sendo X^* a umidade adimensional, R^* o raio adimensional, T^* o tempo adimensional, D^* a difusividade adimensional, D_0' a difusividade calculada em X_0 , k o fator exponencial adimensional, \bar{M} a taxa de saturação adimensional e S^* uma mudança de variável.

Logo, o modelo de Hsu (1983a) em variáveis adimensionais é dado pela Equação (3.17).

$$\frac{\partial S^*}{\partial T^*} = D^* \left(\frac{\partial^2 S^*}{\partial R^{*2}} + \frac{2}{R^*} \frac{\partial S^*}{\partial R^*} \right) \quad (3.17)$$

E as condições inicial e de contorno dadas pelas Equações (3.18) a (3.20).

$$S^* = 0 \quad \text{para } T^* = 0 \text{ e } R^* \geq 0 \quad (3.18)$$

$$\left. \frac{\partial S^*}{\partial R^*} \right|_{R^*=0} = 0 \quad T^* > 0 \quad (3.19)$$

$$S^* = \frac{1}{k} \left(e^{k(1-e^{-M^*t})} - 1 \right) \quad \text{para } R^* = 1 \text{ e } T^* > 0 \quad (3.20)$$

Seguindo a mesma linha de raciocínio, porém com intuito de aplicar o modelo de Hsu em um cultivar diferente de soja, Coutinho et al. (2010b) utilizaram a mesma abordagem e apresentaram a solução numérica do modelo proposto pelas Equações (3.17) a (3.20) para o cultivar CD 202. Em seu trabalho os autores discutiram as principais diferenças entre o comportamento tanto dos perfis de umidade obtidos em função da posição radial e do tempo, quanto o comportamento dos parâmetros ajustados em função da temperatura. Houve também uma análise da quantidade de divisões na coordenada radial que é mais adequada para a obtenção da solução numérica dos modelos sem desperdício de tempo computacional.

Coutinho et al. (2010a) também utilizaram a abordagem desenvolvida por Hsu (1983a) para comparar os resultados deste modelo com um novo modelo de parâmetros distribuídos que admitia a difusividade constante e, como condição de contorno na superfície, a igualdade dos fluxos difusivo e convectivo. Esta condição de contorno é também conhecida como condição de contorno do terceiro tipo, que especifica o fluxo convectivo no contorno do sistema. Houve, neste trabalho, a comparação dos perfis obtidos bem como a validação dos modelos mediante dados experimentais de hidratação de soja. Os parâmetros ajustados também foram comparados em função da temperatura, apresentando aumento em função da mesma, ou seja, a difusividade ocorreu com taxas maiores conforme a temperatura aumentava.

Coutinho et al. (2009) desenvolveram um modelo de parâmetros distribuídos a volume constante no qual consideravam que a difusividade (D) era constante e que na superfície dos grãos estava definida a condição de contorno do terceiro tipo. As Equações (3.21) a (3.24) apresentam o modelo proposto pelos autores neste trabalho. Os autores desenvolveram a

solução numérica do modelo bem como validaram o modelo frente a dados experimentais de hidratação de soja em função do tempo obtendo bons resultados de ajuste.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (3.21)$$

$$X(r, 0) = X_0 \quad r \geq 0 \quad (3.22)$$

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \quad (3.23)$$

$$-\rho_{ss} D \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R} = K_s (X_s - X_{eq}) \quad (3.24)$$

sendo ρ_{ss} a densidade do sólido seco, K_s o coeficiente de transferência de massa e X_s a umidade na superfície dos grãos.

Muitos autores dedicaram seus trabalhos à descrição da hidratação de grãos em geral, considerando situações distintas ocorrendo na superfície dos grãos, ou seja, considerando condições de contorno na superfície distintas na modelagem matemática. Três condições de contorno distintas na superfície são comumente encontradas na literatura voltada à hidratação de grãos: umidade de equilíbrio atingida imediatamente (GOWEN et al., 2007; LIN, 1993; MARTINEZ-NAVARRETE; CHIRALT, 1999; SAYAR; TURHAN; GUNASEKARAN, 2001), umidade se comportando como um processo de primeira ordem em função do tempo (COUTINHO et al., 2010b; HSU, 1983a; NICOLIN et al., 2012) e igualdade de fluxos difusivo e convectivo (COUTINHO et al., 2009, 2010a; NICOLIN; JORGE; JORGE, 2015). Engels et al. (1986) simulou a hidratação de arroz branco para três diferentes condições de contorno na superfície, logo foram gerados três modelos distintos. O primeiro considerou umidade de equilíbrio atingida imediatamente, o segundo considerou a igualdade de fluxos difusivo e convectivo e o terceiro considerou que a superfície fosse coberta por uma membrana de pouca permeabilidade e comparou os resultados das três simulações devidamente validadas para decidir qual dos modelos representava melhor o processo.

Nicolin et al. (2013) propôs três modelos que se diferenciavam pelas condições de contorno na superfície. O modelo é apresentado pela Equação (3.25) e a condição inicial e a

primeira condição de contorno pelas Equações (3.26) e (3.27) respectivamente. Este modelo considera o volume dos grãos constante e a relação de dependência exponencial da difusividade com a própria umidade (Equação (3.12))

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_0 e^{k_1 X} \left[\frac{\partial X}{\partial r} \left(\frac{2}{r} + k_1 \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (3.25)$$

$$X(r, 0) = X_0 \quad r \geq 0 \quad (3.26)$$

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \quad (3.27)$$

As condições de contorno na superfície geraram três modelos distintos, o modelo PDX_{eq} (Parâmetros Distribuídos X_{eq}), no qual a umidade de equilíbrio é atingida imediatamente (Equação (3.28)), o modelo de Hsu, no qual a umidade é um processo de primeira ordem em relação ao tempo (Equação (3.29)) e o modelo PDIF (Parâmetros Distribuídos Igualdade de Fluxos) no qual o fluxo convectivo é especificado no contorno do domínio estudado (Equação (3.30)). Os três modelos tiveram seus perfis de umidade resultantes comparados para a verificação da influência das condições de contorno na superfície e foram validados frente a dados experimentais de hidratação. Os parâmetros ajustados foram analisados em função da temperatura.

$$X(R, t) = X_{eq} \quad (3.28)$$

$$X(R, t) = (1 - e^{-\beta t}) X_{eq} + X_0 e^{-\beta t} \quad (3.29)$$

$$-\rho_{ss} D \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R} = K_s (X_s - X_{eq}) \quad (3.30)$$

3.2.3 Modelos de parâmetros distribuídos a volume variável

O aumento de volume é um fenômeno natural e pode ser comumente observado em processos de transferência de massa que ocorrem em alimentos, polímeros e meios porosos

deformáveis que são governados pela difusão (BARRY; CAUNCE, 2008). Problemas que envolvem a alteração do tamanho do sistema, ou apenas contornos móveis do sistema em análise, são conhecidos como problemas de Stefan. Originalmente, o problema de Stefan surgiu de esforços na tentativa de se rastrear a frente de condução de calor que define a transição de fase que ocorre num sistema gelo-água (CRANK, 1984; VOLLER; FALCINI, 2013; VOLLER, 2010). Considerações como a de aumento de volume no modelo fazem com que a descrição matemática do problema de interesse se aproxime cada vez mais da realidade física do processo que se estuda.

Ao estudar o derretimento de gelo, ou o congelamento de água, muitos autores desenvolveram balanços de energia considerando que o contorno em que a mudança de fase ocorre é móvel, sem a necessidade de haver o aumento do tamanho do sistema (CALDWELL; CHAN, 2000; CALDWELL; KWAN, 2004; HU; ARGYROPOULOS, 1996; JAVIERRE et al., 2006; KUTLUAY; BAHADIR; ÖZDEŞ, 1997; MACKENZIE; ROBERTSON, 2000; MILLS; CHANG, 2013; MITCHELL; O'BRIEN, 2012; MITCHELL; VYNNYCKY, 2009; SAVOVIĆ; CALDWELL, 2003; SAVOVIC; CALDWELL, 2009; VERMA; CHANDRA; DHINDAW, 2004; ZHAOCHUN; JIANPING; JINGMEI, 2011).

Em coordenadas esféricas muitos estudos de transferência de calor têm sido desenvolvidos. Shih e Chou (1971) resolveram analiticamente o problema de congelamento de um líquido saturado dentro ou fora de esferas. Soward (1980) propôs soluções analíticas aproximadas para o problema de congelamento em esferas e cilindros. Hill e Kucera (1983) utilizaram um procedimento semi-analítico para a solução de um problema de congelamento de um líquido saturado no interior de esferas. Kharab (1997) resolveu um problema do tipo Stefan que ocorre em reações químicas no interior de partículas esféricas. McCue et al. (2008) estudaram o problema de Stefan bifásico clássico para esferas baseando-se em soluções exatas e na análise do limite definido por números de Stefan muito grandes. Mitchell et al. (2011) utilizaram o método de diferenças finitas *Keller box* em conjunto com o método da imobilização do contorno.

Em relação a trabalhos envolvendo hidratação de grãos, Barry e Caunce (2008) obtiveram soluções analíticas para o processo de difusão em coordenadas cartesianas considerando a difusividade como uma função exponencial da fração volumétrica de líquido. Davey et al. (2002) obtiveram soluções analíticas para o processo de hidratação no cozimento de arroz com dissolução de sólidos na produção de cerveja. Neste modelo os autores também consideraram a dependência exponencial da difusividade com a fração de líquido.

McGuinness et al. (2000) propuseram três modelos para a descrição de hidratação de grãos de cereal. Em seu trabalho os autores consideraram três casos: hidratação abaixo da temperatura de gelatinização, na temperatura de gelatinização e com e sem variação de volume.

Nicolin et al. (2012) aplicaram o modelo de Hsu (1983a) para o caso em que o volume dos grãos sofresse aumento ao longo da hidratação e compararam os resultados obtidos com a abordagem clássica deste modelo. Simal et al. (1996) propuseram um modelo de contornos móveis para a descrição matemática da secagem de uvas.

Viollaz e Suarez (1984), Viollaz et al. (1995), Viollaz e Rovedo (2002), Aguerre et al. (2008) e Bello et al. (2010) utilizaram o método da imobilização do contorno para desenvolver um modelo que serve tanto para a descrição matemática da hidratação quanto da secagem de alimentos. O modelo é apresentado pelo conjunto de equações (3.31) a (3.34) e trata do caso da hidratação ou secagem de um alimento com geometria esférica.

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial r^2} \right] \quad (3.31)$$

$$\rho_A(r, 0) = \rho_{A0} \quad r \geq 0 \quad (3.32)$$

$$\left. \frac{\partial \rho_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \quad (3.33)$$

$$\rho_A(R(t), t) = \rho_{Ai} \quad (3.34)$$

sendo ρ_A a concentração volumétrica da substância que se difunde, ρ_{A0} a concentração inicial e ρ_{Ai} a concentração na superfície.

Com o intuito de superar a dificuldade de análise matemática de um sistema que muda de tamanho, os autores utilizaram a transformação proposta originalmente por Landau (1950), método este que é conhecido como Método da Imobilização do Contorno. A transformação é apresentada pela Equação (3.35).

$$z = \frac{r}{R} \quad (3.35)$$

Como o sistema analisado sofre variação de volume, os autores consideraram que a derivada total da concentração volumétrica da substância que se difunde (Equação (3.36)).

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{\partial\rho_A}{\partial t} + \frac{\partial\rho_A}{\partial r} \frac{dr}{dt} \quad (3.36)$$

Inserindo-se a Equação (3.31) na Equação (3.36) e considerando-se a Equação (3.35), obtém-se a equação diferencial parcial para a difusão de uma substância em um objeto esférico que sofre aumento de tamanho.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{1}{(zR)^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^2 D \frac{\partial\rho_A}{\partial z} \right) + \frac{z}{R} \frac{\partial\rho_A}{\partial z} \frac{dR}{dt} \quad (3.37)$$

A Equação (3.37) pode ser resolvida numericamente mediante as condições apresentadas pelas Equações (3.32) a (3.34).

Diversos autores se dedicaram ao estudo e análise da solução numérica de problemas do tipo Stefan. Vários métodos numéricos podem ser utilizados para a solução desta classe de problemas entre eles o Método da Imobilização dos Contornos (AGUERRE; TOLABA; SUAREZ, 2008; KUTLUAY; BAHADIR; ÖZDEŞ, 1997; KUTLUAY, 2005; VIOLLAZ; ROVEDO; SUAREZ, 1995; VIOLLAZ; ROVEDO, 2002; VIOLLAZ; SUAREZ, 1984), o Método da Entalpia (CALDWELL; CHAN, 2000), o Método do Balanço de Energia Integral (CALDWELL; CHAN, 2000), a Formulação da Migração da Isoterma (KUTLUAY; ESEN, 2004), o Método da Malha Fixa (VERMA; CHANDRA; DHINDAW, 2004) e o Método da Malha Espacial Variável (KUTLUAY; BAHADIR; ÖZDEŞ, 1997; KUTLUAY, 2005; SADOON et al., 2012; SAVOVIC; CALDWELL, 2009; SAVOVIĆ; CALDWELL, 2003), entre outros. Os trabalhos de Caldwell e Kwan (2009), Caldwell e Kwan (2004) e Javierre et al. (2006) reúnem vários tipos de métodos numéricos que podem ser utilizados na solução de problemas de Stefan e comparam os resultados das aplicações dos métodos abordados. Outros autores obtiveram soluções analíticas considerando algumas simplificações em seus problemas de Stefan para sistemas contendo um ou dois contornos móveis (BARRY; CAUNCE, 2008; BRIOZZO; TARZIA, 2002; DAVEY et al., 2002; FELTHAM; GARSIDE, 2001; KIM et al., 1996; MCGUINNESS et al., 2000; TSENG; LIN; HSU, 2015; VOLLER; FALCINI, 2013; VOLLER, 2010).

O trabalho de Sadoun et al. (2012) é um importante trabalho recente que utiliza o Método da Malha Espacial Variável na solução numérica de dois problemas de Stefan para a comparação de suas respectivas soluções analíticas, previamente conhecidas. As Equações (3.38) a (3.43) apresentam um dos problemas resolvidos pelos autores neste trabalho.

$$\frac{\partial U(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 U(x,t)}{\partial x^2} + xe^t + 2 \quad 0 < x < s(t), \quad t > 0 \quad (3.38)$$

$$U(x,t) = x(1-x) \quad 0 < x < s_0, \quad t > 0 \quad (3.39)$$

$$U(0,t) = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.40)$$

$$U(x,t) = 0 \quad x = s(t), \quad t > 0 \quad (3.41)$$

$$v(t) = \frac{ds(t)}{dt} = -\frac{\partial U(x,t)}{\partial x} \quad x = s(t), \quad t > 0 \quad (3.42)$$

$$s_0 = 1 \quad t = 0 \quad (3.43)$$

A solução analítica deste problema é dada pelas Equações (3.44) e (3.45).

$$U(x,t) = x(e^t - x) \quad 0 < x < s(t), \quad t > 0 \quad (3.44)$$

$$s(t) = e^t \quad t \geq 0 \quad (3.45)$$

Para a obtenção da solução numérica deste problema, a equação da difusão (Equação (3.38)) tem que ser modificada pela formulação de Murray e Landis (1959), na qual a derivada temporal do modelo é analisada rastreando-se uma dada linha ao invés de uma posição constante “ x ”. A Equação (3.46) mostra a alteração que a equação da difusão deve sofrer.

$$\left. \frac{\partial U}{\partial t} \right|_i = \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_t \left. \frac{dx}{dt} \right|_i + \left. \frac{\partial U}{\partial t} \right|_x \quad (3.46)$$

Foi assumido também que o movimento do nó x_i é dado pela Equação (3.47).

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{x_i}{s(t)} \frac{ds(t)}{dt} \quad (3.47)$$

Com estas alterações e com o uso de diferenças finitas para a discretização das derivadas presentes no modelo, os autores criaram um esquema numérico explícito que resolveu o modelo e que apresentou resultados satisfatórios quando a solução numérica foi comparada com a correspondente solução analítica (Equações (3.44) e (3.45)).

3.3 Métodos numéricos para a solução de equações diferenciais parciais

A maioria dos problemas encontrados em aplicações na engenharia ou nas ciências exatas que são compostos por equações diferenciais, tanto ordinárias quanto parciais, não possui uma solução analítica conhecida. Logo, são necessários métodos numéricos adequados para a solução de tais problemas (KREYSZIG, 2011). Métodos numéricos explícitos podem ser obtidos após o uso do método das diferenças finitas para a discretização das derivadas do modelo. O uso de diferenças finitas necessita da divisão das coordenadas do modelo em vários pontos e faz com que uma equação geral seja gerada, válida em todos os pontos do sistema descrito. Esta equação geral é resolvida iterativamente. Alguns trabalhos que utilizam esta abordagem para a solução de seus modelos são os trabalhos de Sadoun et al. (2012), Sadoun et al. (2012), Kutluay et al. (1997), Savovic e Caldwell (2003) e Savovic e Caldwell (2009), por exemplo.

Técnicas de integração numérica são vastamente utilizadas para a solução de equações diferenciais, tanto ordinárias quanto parciais. Uma maneira de se utilizar técnicas de integração numérica para a solução de equações diferenciais parciais consiste em se discretizar somente as derivadas espaciais de um modelo da difusão, por exemplo, fazendo com que um sistema de equações álgebra-diferenciais seja gerado. Há, então, a necessidade de se integrar as equações diferenciais em função do tempo que constituem tal sistema. Os trabalhos de Coutinho et al. (2010a), Coutinho et al. (2010b), Coutinho et al. (2009), Nicolin

et al. (2012) e Nicolin et al. (2013) utilizam esta abordagem para a solução de modelos da difusão para a descrição da hidratação de grãos de soja.

As seções a seguir apresentam métodos que podem ser utilizados para a solução de equações diferenciais parciais de maneira explícita ou envolvendo múltiplos passos que foram selecionados para a solução dos modelos presentes neste trabalho.

3.3.1 Método das diferenças finitas

O método das diferenças finitas se baseia em aproximar as derivadas do modelo composto por equações diferenciais por fórmulas algébricas obtidas após o uso de Séries de Taylor para a aproximação das derivadas. O desenvolvimento deste método pode ser encontrado em Kreyszig (2011). A Equação (3.48) mostra a aproximação de uma função y por uma Série de Taylor para um ponto à frente do ponto de interesse e a Equação (3.49) mostra a aproximação da função y para um ponto para trás do ponto de interesse.

$$y(x+h) = y(x) + hy'(x) + \frac{h^2}{2!} y''(x) + \frac{h^3}{3!} y'''(x) + \dots \quad (3.48)$$

$$y(x-h) = y(x) - hy'(x) + \frac{h^2}{2!} y''(x) - \frac{h^3}{3!} y'''(x) + \dots \quad (3.49)$$

sendo h o argumento que é somado ao ponto de interesse x para frente ou para trás.

Uma aproximação para a derivada primeira de y em função de x pode ser obtida ao se desprezar os termos $\frac{h^2}{2!} y''(x) - \frac{h^3}{3!} y'''(x) + \dots$ da Equação (3.48). Esta aproximação é conhecida como aproximação por diferenças finitas “para frente” (Equação (3.51)).

$$y(x+h) \approx y(x) + hy'(x) \quad (3.50)$$

$$y'(x) = \frac{y(x+h) - y(x)}{h} + O(h) \quad (3.51)$$

sendo $O(h)$ a ordem de grandeza do erro de truncamento da Série de Taylor para a aproximação da derivada primeira para frente.

Uma aproximação semelhante pode ser obtida ao se desprezar os termos $\frac{h^2}{2!}y''(x) - \frac{h^3}{3!}y'''(x) + \dots$ da Equação (3.49). Esta aproximação da derivada primeira é conhecida como aproximação por diferenças finitas “para trás” e é apresentada pela Equação (3.53).

$$y(x-h) \approx y(x) - hy'(x) \quad (3.52)$$

$$y'(x) = \frac{y(x) - y(x-h)}{h} + O(h) \quad (3.53)$$

sendo $O(h)$ a ordem de grandeza do erro de truncamento da Série de Taylor para a aproximação da derivada primeira para trás.

Uma aproximação para a derivada primeira ainda mais precisa do que as apresentadas pelas Equações (3.51) e (3.53) pode ser obtida ao se subtrair a Equação (3.48) da Equação (3.49). Esta aproximação é conhecida como aproximação por diferenças finitas central.

$$y(x+h) - y(x-h) = 2hy'(x) + \frac{2h^3}{3!}y'''(x) + \dots \quad (3.54)$$

Desprezando-se os termos $\frac{2h^3}{3!}y'''(x) + \dots$, tem-se a aproximação por diferenças finitas central para a derivada primeira.

$$y'(x) = \frac{y(x+h) - y(x-h)}{2h} + O(h^2) \quad (3.55)$$

sendo $O(h^2)$ a ordem de grandeza do erro de truncamento da Série de Taylor para a aproximação da derivada primeira central.

É possível obter uma aproximação para a derivada segunda ao se considerar a soma das Equações (3.48) e (3.49). Esta aproximação é central.

$$y(x+h) + y(x-h) = 2y(x) + h^2 y''(x) + \frac{h^4}{12} y^{(4)}(x) + \dots \quad (3.56)$$

Desprezando-se os termos $\frac{h^4}{12} y^{(4)}(x) + \dots$ e rearranjando-se a Equação (3.56) é possível obter a aproximação para a derivada segunda por diferenças finitas.

$$y''(x) = \frac{y(x+h) - 2y(x) + y(x-h)}{h^2} + O(h^2) \quad (3.57)$$

sendo $O(h^2)$ a ordem de grandeza do erro de truncamento da Série de Taylor para a aproximação da derivada segunda.

Estas aproximações são substituídas na equação diferencial, ordinária ou parcial, que constitui o modelo a ser resolvido. O rearranjo dos termos da equação resultante fornece um sistema de equações após a aplicação das diferenças finitas. Rotinas computacionais são então utilizadas para a solução do sistema resultante. Sistemas de equações gerados por diferenças finitas e que são mais simples podem ser resolvidos sem o uso de um computador, mas geralmente este não é o caso, pois há a necessidade de um número mínimo de pontos de discretização para a garantia da estabilidade da solução obtida por métodos numéricos explícitos gerados pela aplicação de diferenças finitas (KREYSZIG, 2011).

3.3.2 Integração numérica

Para a solução numérica de um modelo composto por uma equação diferencial ordinária, ou por um sistema de equações diferenciais ordinárias, geralmente o comando “ode45” é a primeira opção de tentativa quando se utiliza o programa MATLAB[®]. Este comando é baseado na fórmula de Runge-Kutta (4,5) (DORMAND; PRINCE, 1980). O método de Runge-Kutta é vastamente utilizado devido à facilidade de sua implantação computacional e por apresentar uma exatidão superior a muitos outros métodos. As equações que formam o método são apresentadas pela Equação (3.58). Este método se utiliza do cálculo de quatro valores intermediários antes que se possa estimar o valor posterior da solução do problema (KREYSZIG, 2011).

$$\begin{aligned}
w_1 &= hf(x_n, y_n) \\
w_2 &= hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}w_1\right) \\
w_3 &= hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}w_2\right) \\
w_4 &= hf(x_n + h, y_n + w_3) \\
x_{n+1} &= x_n + h \\
y_{n+1} &= y_n + \frac{1}{6}(w_1 + 2w_2 + 2w_3 + w_4)
\end{aligned} \tag{3.58}$$

3.3.3 Ajuste dos parâmetros

No ajuste de parâmetros de um modelo é necessária a definição de uma função objetivo. A função-objetivo representa o resíduo quadrático que existe entre os valores calculados pelo modelo e as observações experimentais. O método de otimização envolvido na obtenção de parâmetros ótimos minimiza esta função, ou seja, fornece os melhores valores para os parâmetros de um modelo após obter o valor mínimo existente entre os valores calculados pelos modelos e as observações experimentais. Coutinho (2006) apresenta em seu trabalho uma tabela que relaciona alguns tipos de funções-objetivo e em que situações elas podem ser utilizadas (Tabela 3.1).

Para o presente trabalho a função-objetivo do tipo 1 foi utilizada uma vez que outros trabalhos de modelagem matemática da hidratação de grãos de soja (COUTINHO, 2006; HSU, 1983a; NICOLIN et al., 2012, 2013) fizeram uso da mesma função-objetivo para seus ajustes e obtiveram bons resultados.

O programa MATLAB[®] possui muitos comandos de otimização baseados em diversos algoritmos, entre eles está o método de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963). O comando “nlinfit” é um dos que se utiliza deste método e, além de utilizar como base este método, ainda possibilita o cálculo de dados estatísticos do ajuste dos parâmetros envolvidos em um dado modelo. Pelas várias características de facilidade de criação e compilação utilizando o comando “nlinfit” no MATLAB[®] e pela possibilidade de se obter informações estatísticas tanto do ajuste como dos valores ajustados dos parâmetros, optou-se, no presente trabalho, por utilizar este comando para a obtenção dos valores ótimos dos parâmetros dos modelos e subsequente validação dos mesmos.

Tabela 3.1: Tipos de funções-objetivo.

Tipo	Equação	Problemas de utilização
1	$\bar{\phi} = \sum_i (Y_i^* - Y_i)^2$	Variáveis com elevado valor absoluto privilegiadas no ajuste
2	$\bar{\phi} = \sum_i \left(\frac{Y_i^*}{(Y_i)_m} - \frac{Y_i}{(Y_i)_m} \right)^2$	Tendência a ajustar melhor as variáveis próximas aos valores máximos
3	$\bar{\phi} = \sum_i \left(\frac{Y_i^* - Y_i}{Y_i^*} \right)^2$	Resíduos muito elevados para valores muito pequenos da variável calculada
4	$\bar{\phi} = \sum_i \left(\frac{Y_i^* - Y_i}{Y_i} \right)^2$	Resíduos muito elevados para valores muito pequenos da variável experimental
5	$\bar{\phi} = \sum_i \left(\frac{Y_i^* - Y_i}{\left(\frac{Y_i^* - Y_i}{2} \right)} \right)^2$	Resíduos elevados para valores muito pequenos e diferentes das variáveis calculada e experimental

O método de Levenberg-Marquardt se baseia em minimizar uma função-objetivo (Equação (3.59)) que é definida como o quadrado da diferença entre os vetores que representam os valores calculados por um modelo (Y) e o vetor de valores observados experimentalmente (Y^*) (CONSTANTINIDES; MOSTOUFI, 1999; LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963).

$$\bar{\phi} = (Y^* - Y)^T (Y^* - Y) \quad (3.59)$$

A minimização da função objetivo garante que o modelo vai estar o mais próximo possível dos valores observados experimentalmente. A minimização da função objetivo para o Método de Levenberg-Marquardt ocorre tomando-se a derivada da mesma em função do vetor dos parâmetros envolvidos no modelo (p) e igualando a derivada calculada a zero (Equação (3.60)).

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial p} = 0 \quad (3.60)$$

Para tornar o modelo linear, utiliza-se a expansão do modelo (Y) em Série de Taylor ao redor do vetor dos parâmetros do modelo (Equação (3.61)).

$$Y(x, p) = Y(x, p^{(m)} + \Delta p) = Y(x, p^{(m)}) + \left. \frac{\partial Y}{\partial p} \right|_{p^{(m)}} \Delta p = Y + J \Delta p \quad (3.61)$$

em que J a matriz Jacobiana, ou seja, a matriz das derivadas dos valores do modelo em função do vetor de seus parâmetros.

Uma nova função objetivo pode ser definida com o resultado da Equação (3.61).

$$\Phi = (Y^* - Y - J \Delta p)^T (Y^* - Y - J \Delta p) \quad (3.62)$$

É possível derivar a Equação (3.62) em função do vetor de parâmetros do modelo e resolver a equação resultante para Δp .

$$\Delta p = (J^T J + \eta I)^{-1} J^T (Y^* - Y) \quad (3.63)$$

Sendo η a constante escolhida a cada passo do método para tornar a função objetivo cada vez menor e I a matriz identidade.

O cálculo iterativo dos parâmetros ótimos para o modelo é feito utilizando-se valores calculados pelo modelo e valores observados experimentalmente. Uma vez que Δp pode ser calculado pela Equação (3.63), os novos valores do modelo podem ser calculados pela Equação (3.64).

$$p^{(m+1)} = p^{(m)} + \Delta p \quad (3.64)$$

3.3.4 Análise dos resíduos e seleção do melhor modelo

A análise dos resíduos entre os valores calculados pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente pode ser feita por meio do teste de normalidade de Shapiro-Wilk com 95% de significância (SHAPIRO; WILK, 1965). O teste se baseia no cálculo da estatística W e avalia as seguintes hipóteses: H_0 (hipótese nula), o conjunto de dados analisados é proveniente de uma distribuição normal e H_1 , o conjunto de dados não é proveniente de uma distribuição normal. No caso do presente trabalho será analisado se os resíduos entre os valores calculados pelos modelos e os valores experimentais fazem parte de uma distribuição normal em torno da média zero, o que é desejado, pois isto indica que quando ocorrem resíduos entre os valores do modelo e os experimentais, seus valores são muito próximos ou iguais a zero. Isto indica um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. A estatística W é calculada por:

$$W = \frac{\bar{b}^{-2}}{\sum_{i=1}^{N_e} (X_{\text{calc}}^i - X_{\text{exp}}^i)^2} \quad (3.65)$$

Sendo que a variável \bar{b} pode assumir as seguintes formas:

$$\bar{b} = \sum_{i=1}^{N_e/2} a_{N_e+i-1} (X_{(N_e-i+1)} - X_{(i)}) \quad \text{se } N_e \text{ é par} \quad (3.66)$$

$$\bar{b} = \sum_{i=1}^{(N_e+1)/2} a_{N_e+i-1} (X_{(N_e-i+1)} - X_{(i)}) \quad \text{se } N_e \text{ é ímpar} \quad (3.67)$$

Se a estatística calculada $W_{\text{calc}} < W_{\alpha}$, sendo α o nível de significância (geralmente 0,05), rejeita-se a hipótese nula H_0 , ou seja, a amostra não será proveniente de uma distribuição normal. Em relação ao valor- p do teste, isto significa obter valor- $p < 0,05$. O que se deseja é que os resíduos façam parte de uma distribuição normal em torno de zero, logo o desejável é que os valores- p do teste sejam valor- $p \geq 0,05$.

Os gráficos da análise dos resíduos, histograma e quantil x quantil, foram construídos utilizando o pacote estatístico do MATLAB[®] e o comando “qqplot” respectivamente.

Quando se dispõe de um grupo de modelos matemáticos e deseja-se escolher qual deles tem maior probabilidade de ser o modelo correto para a descrição de um conjunto de dados é possível utilizar o Critério de Informação de Akaike (*Akaike Information Criterion – AIC*). Originalmente desenvolvido por Akaike (1973), este método calcula um critério, para a seleção de modelos, chamado AIC. O modelo que apresentar o menor valor de AIC tem maior probabilidade de ser o modelo correto para a descrição de um conjunto de dados. Um detalhe importante deste método é que ele é válido para a análise de vários modelos que são ajustados a um mesmo conjunto de dados (AKAIKE, 1973; BURNHAM; ANDERSON, 2002). A Equação (3.65) apresenta o cálculo de AIC.

$$AIC = N_e \ln \left[\frac{(\bar{\phi})^2}{N_e} \right] + 2N_p \quad (3.65)$$

Sendo N_e o número de dados experimentais, $\bar{\phi}$ o valor da função objetivo ao fim do ajuste dos parâmetros e N_p o número de parâmetros do modelo. Para calcular o critério de Akaike para comparar dois modelos, digamos modelos 1 e 2, é possível utilizar o ΔAIC entre eles para avaliar qual é o melhor. A Equação (3.66) apresenta o cálculo de ΔAIC . A análise de ΔAIC fornece a comparação dos modelos 1 e 2 para o caso em que o modelo 2 é uma versão mais simples do modelo 1, possui menos parâmetros por exemplo. Se ΔAIC for negativo, a inserção de parâmetros para a obtenção do modelo mais complexo faz com que o valor final da função objetivo seja ainda menor, provocando um melhor ajuste. Ou seja, aumenta a probabilidade de que o modelo mais complexo seja o correto. Caso contrário, ΔAIC positivo, significa que uma quantia maior de parâmetros, que torna o modelo mais complexo, não causa melhoras na representação dos dados e o modelo mais simples tem maior probabilidade de ser o correto.

$$\Delta AIC = N_e \ln \left[\frac{(\bar{\phi}_1)^2}{(\bar{\phi}_2)^2} \right] + 2(N_{p1} - N_{p2}) \quad (3.66)$$

4. LEVANTAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Umidade em função do tempo

Testes experimentais foram executados para a obtenção de dados de umidade dos grãos de soja em função do tempo de imersão em água. Foram utilizados para os testes grãos de soja dos cultivares convencional CD202 e transgênico CD202 RR. Os grãos são originários da COAMO (Cooperativa Agropecuária Mourãoense Ltda). O procedimento adotado para a obtenção de dados experimentais de umidade em função do tempo foi o desenvolvido por Coutinho (2006). Foram realizados também testes para os cultivares transgênicos BMX Ativa RR, BMX Energia RR, BMX Potência RR, BRS 284, CD 2585 RR e Don Mario 5-8i, fornecidos pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), que foram modelados e tiveram seus parâmetros ajustados somente para o melhor modelo de parâmetros distribuídos com um contorno móvel, a fim de avaliar os valores de difusividades efetivas obtidos para estes cultivares.

Inicialmente pesou-se 300 g de soja convencional e 300 g de soja transgênica. Uma vez pesadas as amostras a serem hidratadas, preparou-se o banho termostático (Marconi MA184 – Figura 4.1) para que a água do banho atingisse a temperatura em que a hidratação iria ocorrer. As temperaturas de hidratação utilizadas foram 10, 20, 30, 40 e 50°C. Enquanto o banho entra em equilíbrio na temperatura especificada, prepara-se 3 L de solução de benzoato de sódio 0,2% (m/m). Esta solução é aquela em que os grãos serão imersos para serem hidratados. A presença do benzoato de sódio no meio de hidratação tem efeito conservante e antimicrobiano, auxiliando no combate à possível proliferação de microrganismos no meio, que pode levar à fermentação dos grãos que serão expostos a longos tempos de submersão (AQUINO et al., 2004). A solução é então colocada num recipiente de 28 cm x 28 cm x 10 cm que possui uma divisória no centro possibilitando a realização da hidratação das amostras convencional e transgênica simultaneamente. A quantidade de 1,5 L é adicionada em cada compartimento do recipiente e o mesmo é colocado em contato com o banho termostático para que a solução de hidratação atinja a temperatura desejada. Uma vez que a solução esteja na temperatura desejada, os grãos são adicionados nos compartimentos previamente identificados para facilitar a identificação de qual cultivar de soja está em cada compartimento. A partir deste ponto o tempo começa a ser medido e amostras de soja convencional e transgênica são retiradas da solução de hidratação em tempos pré-

determinados. Retiradas as amostras, o excesso de água contido na superfície dos grãos foi retirado com papel toalha. As amostras foram depositadas em recipientes metálicos (pequenas formas metálicas) previamente identificadas para informar em que tempo a amostra em questão foi retirada do meio de hidratação. As amostras foram pesadas para a obtenção da massa úmida dos grãos e depois levadas à estufa (Fanem 315 SE – Figura 4.2) na temperatura de 105°C durante o tempo de 24h (LUTZ, 1985). Após o tempo de permanência em estufa, as amostras foram retiradas e pesadas novamente para obtenção da massa seca dos grãos. Com estes dados foi possível calcular a umidade contida em cada amostra.



Figura 4.1: Banho termostático.



Figura 4.2: Estufa.

A mesma metodologia foi utilizada para obtenção de dados de umidade em função do tempo para a hidratação de ervilha. Neste trabalho o foco foi voltado para análise da hidratação de grãos de soja convencionais e transgênicos. Os dados obtidos para ervilha foram utilizados na comparação com resultados obtidos para soja pelo modelo com dois contornos móveis.

4.2 Determinação do raio em função do tempo

Amostras de uma quantidade fixa de grãos (16 grãos) de soja, convencional e transgênica, nos tempos pré-determinados, também eram retiradas para que o tamanho dos grãos fosse medido. O excesso de umidade na superfície dos grãos foi retirado por meio de papel toalha. As amostras então eram depositadas numa superfície escura e pouco refletiva para que os contornos dos grãos ficassem nítidos. Imagens dos grãos foram registradas por uma câmera de 5 Mp de resolução, mantida a uma distância fixa da superfície em que as amostras se encontravam. Estas imagens foram utilizadas para registrar a ordem de grandeza do aumento dos grãos ao longo do processo de hidratação. Utilizou-se o programa Image-Pro Plus 5.0, da *Media Cybernetics*, para obter o diâmetro médio dos grãos em pixels e, conseqüentemente, o raio dos grãos em função do tempo de imersão dos grãos na solução de hidratação. Uma técnica similar para medida do aumento de grãos de soja por análise de imagem foi desenvolvida por Urasa et al. (2000a, 2000b), fornecendo bons resultados.

Para que fosse possível comparar os dados experimentais de raio com os valores calculados pelo modelo, ajustou-se uma equação que relaciona os dados experimentais com o tempo de hidratação (Equação (4.1)). Esta equação é empírica e representa o comportamento de um sistema que sai de um valor inicial e que tende assintoticamente a um valor de equilíbrio, que é exatamente o comportamento esperado do aumento do raio dos grãos em função do tempo.

$$R_{\text{exp}}(t) = R_0 + \frac{t}{\alpha'' + \beta'' t} \quad (4.1)$$

sendo R_{exp} os valores de raio obtidos experimentalmente, R_0 raio inicial dos grãos, α'' e β'' as constantes do modelo e t o tempo.

Um modelo neste formato foi proposto originalmente por Peleg (1988) para a descrição empírica de absorção de umidade por diferentes tipos de alimentos. Este procedimento experimental foi utilizado para obter valores de raio em função do tempo para a comparação com os valores calculados pelos modelos com um contorno móvel.

Para o modelo com dois contornos móveis foram utilizados dados de raio em função do tempo para soja e ervilha. Para este caso os grãos foram hidratados na temperatura de 20°C. Amostras de 30 grãos foram retiradas do banho e inseridas em uma proveta contendo 50 ml de água destilada. O deslocamento de volume causado pela presença dos grãos na proveta foi anotado imediatamente. O volume resultante foi dividido pelo número de grãos para que fosse obtido o volume médio de cada grão. O resultado foi utilizado na equação para o volume da esfera ($V = 4\pi R^3 / 3$) para que se pudesse obter o raio médio dos grãos. Os resultados obtidos de raio em função do tempo foram utilizados para avaliar as previsões fornecidas pelos modelos propostos.

5. MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS COM K_S LINEAR

5.1 Dedução do modelo e solução analítica

O modelo proposto foi obtido por meio de um balanço de massa global feito nos grãos de soja, considerados esféricos e como sendo um sistema de parâmetros concentrados (COUTINHO et al., 2005, 2007; OMOTO et al., 2009). Neste balanço foi considerado que o acúmulo de água no interior dos grãos foi causado predominantemente pela transferência de massa por convecção. O fluxo convectivo é dado por $N_A = K_S(\rho_{eq} - \rho_A)$. Nesta equação o grão é considerado esférico e com volume constante ao longo de todo o processo de hidratação. A Equação (5.1) apresenta a equação diferencial resultante do balanço de massa global nos grãos de soja, admitindo volume constante.

$$V \frac{d\rho_A}{dt} = AK_S(\rho_{eq} - \rho_A) \quad (5.1)$$

Substituindo as equações para o volume ($V = (4/3)\pi R^3$) e para a área superficial ($A = 4\pi R^2$) da esfera é possível obter a equação diferencial para a hidratação de grãos esféricos. No caso de se considerar o coeficiente de transferência de massa constante (aqui chamado de K_S^C , sendo que o sobrescrito C indica “constante”), obtém-se o modelo proposto inicialmente por Omoto et al. (2009). Este modelo é apresentado pela Equação (5.2) juntamente com a condição inicial necessária para a solução do modelo, que estabelece que no início da hidratação os grãos possuem umidade constante (ρ_{A0}).

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{3K_S^C}{R}(\rho_{eq} - \rho_A) \quad (5.2)$$

$$\rho_A(0) = \rho_{A0}$$

Em seu trabalho Omoto et al. (2009) resolveram o modelo apresentado pela Equação (5.2) analiticamente para o caso de K_S^C constante. A solução analítica obtida é apresentada pela Equação (5.3).

$$\rho_A(t) = \rho_{eq} - (\rho_{eq} - \rho_{A0}) \exp\left(-\frac{3K_S^C}{R} t\right) \quad (5.3)$$

A solução apresentada pela Equação (5.3) forneceu bons ajustes para dados experimentais de hidratação de ervilha para tempos moderados de imersão dos grãos em água (OMOTO et al., 2009). Porém, a consideração de K_S constante geralmente é caracterizada como uma simplificação feita para facilitar a obtenção de uma solução analítica para o modelo proposto. O coeficiente de transferência de massa, K_S , geralmente é considerado uma função da concentração de água nos grãos (ρ_A) e tende a diminuir conforme ρ_A aumenta (COUTINHO et al., 2005, 2007). Quando os grãos atingem valores de ρ_A próximos aos valores de equilíbrio, K_S tende a valores próximos de zero. Isto insere no modelo a informação de que quando o sistema se aproxima do equilíbrio, a transferência de massa tende ao fim. Uma vez que o fim da força motriz da transferência de massa, $(\rho_{eq} - \rho_A) \rightarrow 0$, causa o fim da hidratação quando o sistema tende a um estado de equilíbrio, a dependência de K_S com ρ_A e sua propriedade de tender a zero com o aumento de ρ_A se torna uma segunda maneira de estabelecer o fim da hidratação no equilíbrio do sistema.

Para considerar a dependência de K_S com ρ_A no modelo proposto no presente trabalho, definiu-se uma dependência linear entre estas duas variáveis ($K_S^L = a + b\rho_A$, sendo que o sobrescrito L significa “linear”). Esta dependência foi inserida na Equação (5.1), juntamente com as equações para a área superficial e para o volume da esfera. A Equação (5.4) apresenta a equação diferencial resultante. Além da equação diferencial do modelo, esta equação também apresenta a condição inicial necessária para a sua solução. A condição inicial estabelece que no início da hidratação ($t=0$) a umidade nos grãos encontra-se uniformemente distribuída em todos os grãos e é conhecida (ρ_{A0}).

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{3}{R} (a + b\rho_A)(\rho_{eq} - \rho_A) \quad (5.4)$$

$$\rho_A(0) = \rho_{A0}$$

A Equação (5.4) é uma equação diferencial de variáveis separáveis e pode ser rearranjada e escrita na seguinte forma:

$$\frac{d\rho_A}{(a+b\rho_A)(\rho_{eq}-\rho_A)} = \frac{3}{R} dt \quad (5.5)$$

Para integrar a Equação (5.5), é necessário expandir em frações parciais o termo presente no lado esquerdo desta equação. O termo do lado direito não necessita de nenhuma alteração e pode ser integrado imediatamente. A Equação (5.6) apresenta a expansão em frações parciais do termo do lado esquerdo da Equação (5.5).

$$\frac{1}{(a+b\rho_A)(\rho_{eq}-\rho_A)} \equiv \frac{A_2}{(a+b\rho_A)} + \frac{A_3}{(\rho_{eq}-\rho_A)} \quad (5.6)$$

Resolvendo a Equação (5.6) é possível obter as constantes A_2 e A_3 como sendo $A_2 = b/(a+b\rho_{eq})$ e $A_3 = 1/(a+b\rho_{eq})$. Os valores destas constantes podem ser substituídos na Equação (5.6), resultando em um conjunto de frações que podem ser integrados diretamente como é apresentado pela Equação (5.7).

$$\frac{b}{(a+b\rho_{eq})} \int \frac{d\rho_A}{(a+b\rho_A)} + \frac{1}{(a+b\rho_{eq})} \int \frac{d\rho_A}{(\rho_{eq}-\rho_A)} = \frac{3}{R} \int dt \quad (5.7)$$

O resultado da integração é apresentado pela Equação (5.8), sendo necessário, agora, encontrar o valor da constante de integração C_3 .

$$\frac{1}{(a+b\rho_{eq})} \ln \left(\frac{a+b\rho_A}{\rho_{eq}-\rho_A} \right) = \frac{3}{R} t + C_3 \quad (5.8)$$

A constante de integração é encontrada utilizando-se na Equação (5.8) a condição inicial do modelo presente na Equação (5.4). Após o uso da condição inicial e da execução dos devidos cálculos, a constante de integração é apresentada pela Equação (5.9).

$$C_3 = \frac{1}{a+b\rho_{eq}} \ln \left(\frac{a+b\rho_{A0}}{\rho_{eq}-\rho_{A0}} \right) \quad (5.9)$$

Substituindo o resultado apresentado pela Equação (5.9) na Equação (5.8) e rearranjando a equação resultante é possível obter a solução analítica do modelo apresentado pela Equação (5.4):

$$\rho_A(t) = \frac{-a + \rho_{eq} K_1 \exp(K_2 t)}{b + K_1 \exp(K_2 t)} \quad (5.10)$$

$$\text{sendo } K_1 = \frac{a + b\rho_{A0}}{\rho_{eq} - \rho_{A0}} \text{ e } K_2 = \frac{3(a + b\rho_{eq})}{R}.$$

O parâmetro K_S^C foi ajustado para o modelo de Omoto e os parâmetros a e b , presentes na equação de dependência linear de K_S^L e ρ_A , foram ajustados para o modelo proposto no presente trabalho.

5.2 Resultados e discussão

Foi desenvolvida uma rotina em MATLAB[®] para a solução numérica do modelo com o intuito de verificar a validade da solução analítica obtida. Para a integração numérica do modelo foi utilizada a rotina “ode45” do MATLAB[®] que é baseada da fórmula de Runge-Kutta (4,5) (DORMAND; PRINCE, 1980). A obtenção dos melhores valores dos parâmetros do modelo foi feita pelo método dos mínimos quadrados por meio da minimização de uma função-objetivo quadrática, Equação (5.11). O método de otimização dos parâmetros usado foi o método de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963), que está presente no MATLAB[®] no comando “nlinfit”.

$$\bar{\phi} = \sum_{n=1}^{N_e} (\rho_{A\text{calc}}^i - \rho_{A\text{exp}}^i)^2 \quad (5.11)$$

Os testes experimentais para a determinação dos valores de umidade da soja CD 202 ao longo da hidratação foram feitos em duplicatas para as temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50°C. Como os experimentos foram feitos para tempos longos de imersão dos grãos em água ($t \approx 60\text{h}$), houve tempo suficiente para que a umidade nos grãos atingisse valores de

equilíbrio ($\rho_A \rightarrow \rho_{eq}$), conforme pode ser observado na Figura 5.6. Logo, com intuito de reduzir o número de parâmetros dos modelos a serem ajustados, definiu-se a umidade de equilíbrio (ρ_{eq}) como a média dos valores de umidade na região estacionária dos dados para cada temperatura. A Tabela 5.1 apresenta os valores de umidade inicial e de umidade de equilíbrio em todas as temperaturas consideradas juntamente com o desvio padrão (D.P.) de cada valor. Estes valores foram utilizados nas soluções numérica e analítica dos modelos apresentados pelas Equações (5.2) e (5.4).

Tabela 5.1: Valores constantes do modelo (obtidos experimentalmente).

T(°C)	ρ_{A0} (g/cm ³)	D.P.10 ³ (g/cm ³)	ρ_{eq} (g/cm ³)	D.P.10 ³ (g/cm ³)
10	0,112	±1,41	0,623	±3,54
20	0,114	±2,12	0,623	±3,54
30	0,109	±2,12	0,632	±2,12
40	0,109	±3,54	0,654	±1,41
50	0,094	±0,71	0,642	±0,71

A influência dos parâmetros a e b no modelo proposto nesta etapa do trabalho foi analisada por meio da sensibilidade que estes parâmetros exerceram sobre o modelo quando variados em $\pm 50\%$. Ambos os parâmetros causaram uma influência significativa no modelo quando foram variados como pode ser observado nas Figura 5.1 e Figura 5.2. Como ambos os parâmetros influenciaram o comportamento do modelo de maneira significativa, os dois foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

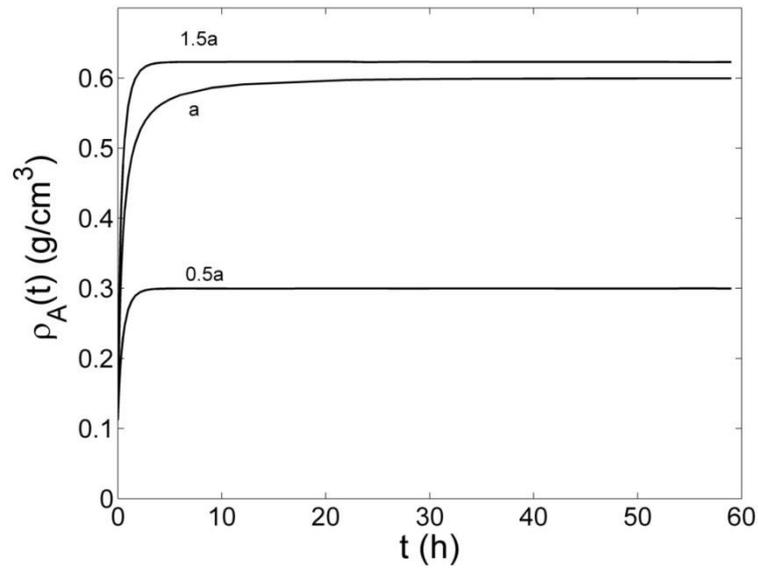


Figura 5.1: Sensibilidade do modelo ao parâmetro a .

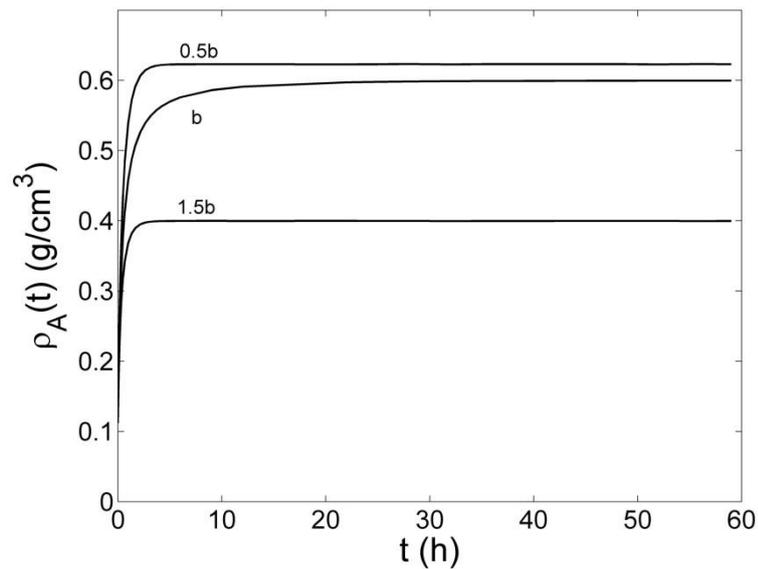


Figura 5.2: Sensibilidade do modelo ao parâmetro b .

Conforme pode ser observado pela Figura 5.3 e Figura 5.4, os parâmetros ajustados tanto para o modelo de Omoto (K_S^C) quanto para o modelo proposto no presente trabalho (a ou $-b$) apresentaram crescimento exponencial em função da temperatura e foram satisfatoriamente ajustados a uma expressão do tipo $P = g_i \exp(f_i T)$, sendo P o parâmetro (K_S^C , a ou $-b$), g_i o fator pré-exponencial e f_i o fator exponencial e $i=1,2,3$ sendo 1 para o parâmetro K_S^C , 2 para o parâmetro a e 3 para o parâmetro $-b$. Para os parâmetros K_S^C e a

, os fatores pré-exponenciais, g_1 e g_2 , tem unidades de cm/h e os fatores exponenciais, f_1 e f_2 tem unidades de $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Para o parâmetro b , o fator pré-exponencial g_3 tem unidades de $\text{cm}^4/\text{g}\cdot\text{h}$ e o fator exponencial f_3 tem unidades de $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Pelos valores dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos no ajuste das funções exponenciais aos parâmetros serem muito próximos de 1, é possível observar que o comportamento dos parâmetros com a temperatura foram bem representados por expressões deste tipo. Os valores obtidos para o parâmetro b foram negativos para todas as temperaturas estudadas, porém seus valores foram apresentados na forma $-b$ para facilitar a visualização do comportamento de ambos os parâmetros do modelo num mesmo gráfico.

O aumento dos parâmetros a e $-b$ em função da temperatura descreve diretamente a influência da temperatura no coeficiente de transferência de massa (K_S). A absorção de água em grãos de soja acontece com maior rapidez para temperaturas mais altas como já é bem conhecido e registrado na literatura (HSU; KIM; WILSON, 1983; HSU, 1983b; PAN; TANGRATANAVALEE, 2003). Coutinho et al. (2005) e Coutinho et al. (2007) também utilizaram modelos de parâmetros concentrados para a modelagem da hidratação de soja, nos quais o principal parâmetro para a caracterização da transferência de massa foi K_S , e também obtiveram um comportamento de aumento de K_S em função da temperatura após o ajuste deste parâmetro pelo método dos mínimos quadrados.

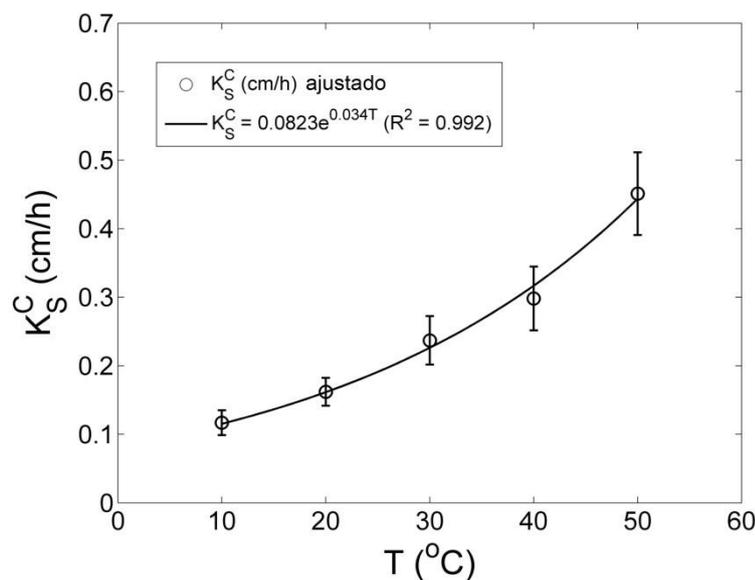


Figura 5.3: Comportamento de K_S^C em função da temperatura.

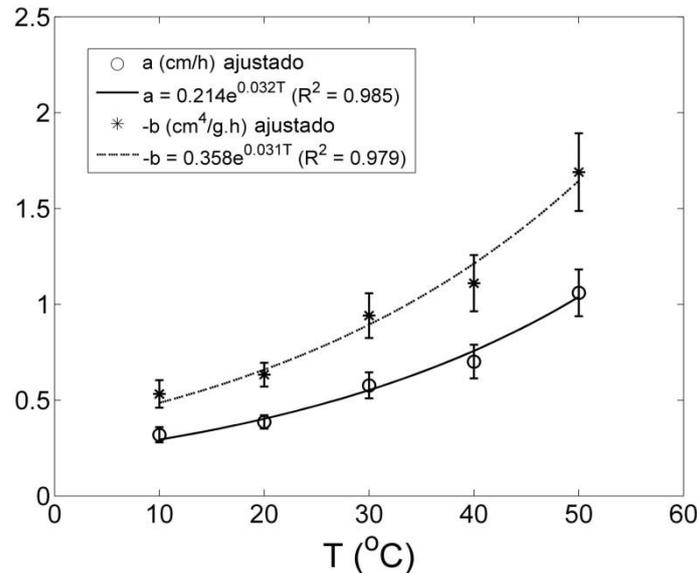


Figura 5.4: Comportamento dos parâmetros a e $-b$ em função da temperatura.

Quanto à validade da solução analítica obtida neste trabalho, Equação (5.10), foram utilizados os parâmetros ajustados pela solução numérica do modelo, sendo ambas as soluções comparadas. A Figura 5.5 apresenta as soluções numérica e analítica para as temperaturas de 10, 30 e 50°C para um tempo curto de hidratação para facilitar a visualização do comportamento das soluções. Como pode ser observado, as soluções numérica e analítica se sobrepuseram indicando que a solução analítica obtida é uma solução exata para o modelo proposto. As soluções obtidas descrevem a umidade como apresentando um período altamente transiente nos momentos iniciais da hidratação ($t < 1h$). Neste momento há uma absorção rápida de água pelos grãos de soja e esta taxa aumenta com o aumento da temperatura. Com a desaceleração da fase altamente transiente de absorção de água ($1h \leq t \leq 3h$), a umidade absorvida é menor com o passar do tempo. Isto se mantém até que a umidade praticamente não varie mais no interior dos grãos, ou seja, até que o valor da umidade de equilíbrio seja alcançada ($\rho_A \rightarrow \rho_{eq}$).

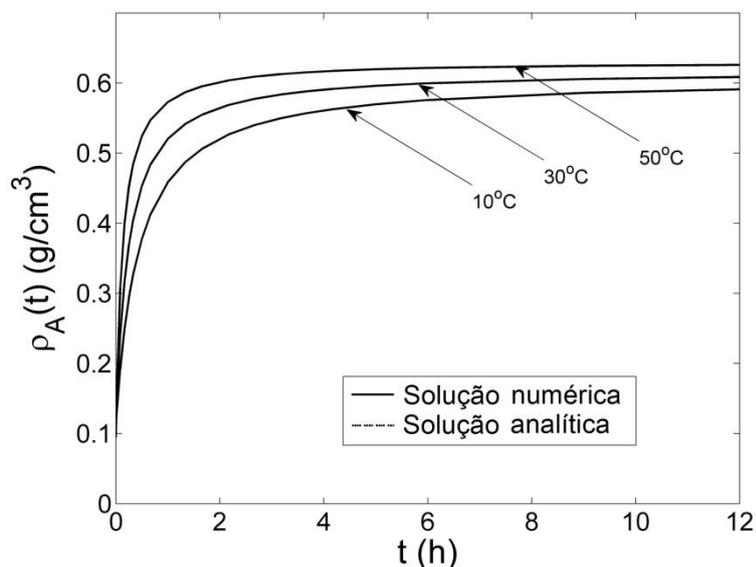


Figura 5.5: Soluções numérica e analítica para várias temperaturas.

Todas estas etapas são características das curvas cinéticas de hidratação. A Figura 5.6 apresenta a comparação da previsão do modelo de Omoto e do modelo apresentado no presente trabalho, frente aos dados experimentais de hidratação do cultivar CD 202 na temperatura de 30°C. Quando comparados num mesmo gráfico é possível perceber diferenças significativas entre o modelo proposto inicialmente por Omoto e o modelo proposto no presente trabalho. Nos momentos iniciais da hidratação, período altamente transiente, os modelos se sobrepõem e apresentam previsões iguais até uma concentração de água nos grãos de aproximadamente 0,5 g/cm^3 . A divergência entre os modelos se inicia na região de transição entre a hidratação altamente transiente e a região de hidratação estacionária. Na região de transição o modelo de Omoto prevê valores maiores e extrapola a tendência dos dados experimentais. Já o modelo do presente trabalho se aproxima muito mais do comportamento dos dados nesta região. A curva de hidratação do modelo de Omoto permanece em valores maiores de concentração de água após a região de transição entre o processo transiente e o estacionário, sendo que a curva se estabiliza no valor de equilíbrio (ρ_{eq}). O modelo proposto neste trabalho continua mais próximo dos dados experimentais, mas quando uma tendência de estabilidade dos dados é alcançada, é possível observar que o valor estacionário atingido não é exatamente o valor de equilíbrio ρ_{eq} , mas sim um valor muito próximo dele.

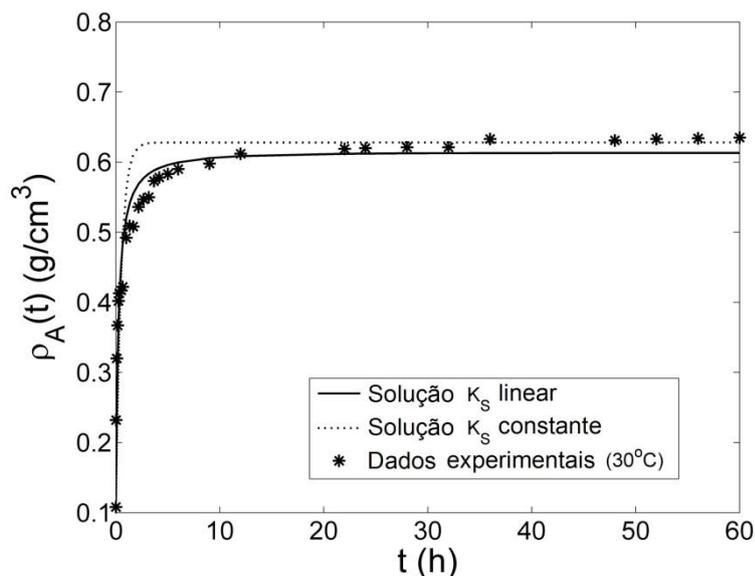


Figura 5.6: Soluções numérica e analítica comparadas com dados experimentais a $T = 30^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 5.2 apresenta os valores-p do teste de Shapiro-Wilk para a verificação da hipótese de que os resíduos entre os valores calculados pelo modelo com K_S linear e os dados experimentais são provenientes de uma distribuição normal em torno da média zero. Para que esta hipótese seja aceita e os resíduos se distribuam normalmente em torno da média zero é necessário que os valores-p a 95% de confiança sejam maiores que 0,05 (SHAPIRO; WILK, 1965), e isto se verifica. Este resultado é desejado uma vez que o teste afirma que os resíduos ocorrem com maior frequência com valores muito próximos ou iguais a zero. Isto sugere uma proximidade muito grande entre os valores calculados pelo modelo e os dados experimentais.

Tabela 5.2: Valores-p do teste de Shapiro-Wilk com 95% de confiança.

Teste de Shapiro-Wilk a 95%	
T ($^{\circ}\text{C}$)	valor-p
10	0,573
20	0,161
30	0,129
40	0,598
50	0,123

O histograma dos resíduos juntamente com a curva da distribuição normal e o gráfico dos quantis dos resíduos em função dos quantis da distribuição normal foram construídos para que se pudesse ter uma ideia visual da qualidade de ajuste do comportamento dos resíduos em relação à distribuição normal (Figura 5.7 e Figura 5.8). O que é desejado é que a curva “em

forma de sino” ajustada à distribuição dos resíduos apresente as maiores frequências em torno da média zero. Para o gráfico dos quantis deseja-se que os pontos se aproximem da linha reta apresentada no gráfico, o que indica a equivalência dos quantis calculados para os resíduos com os quantis provenientes da distribuição normal (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Estes comportamentos foram verificados e estas tendências se mantiveram para as demais temperaturas consideradas.

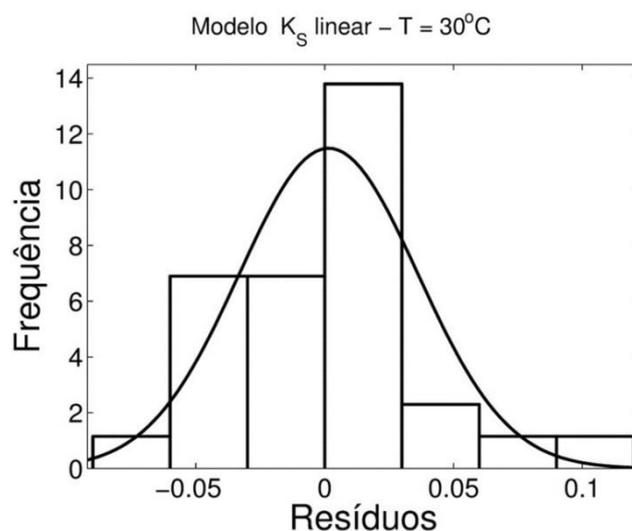


Figura 5.7: Histogramas de ajuste dos resíduos a uma distribuição normal para o modelo com K_s linear – 30°C.

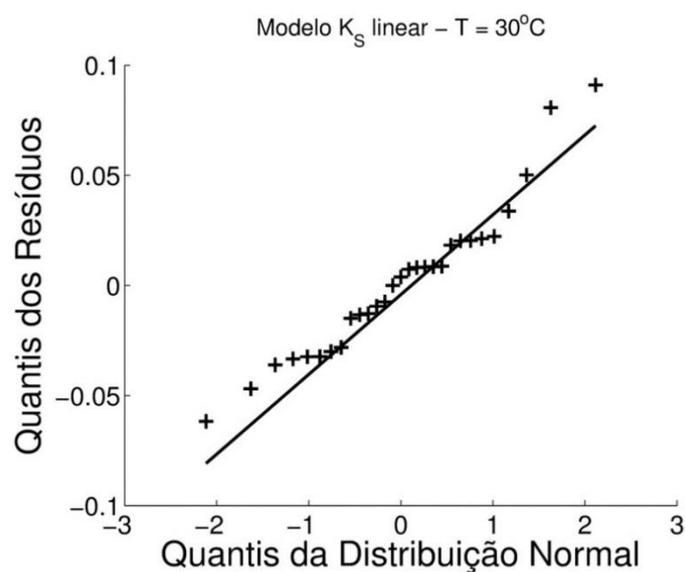


Figura 5.8: Curva quantil x quantil para análise dos resíduos do modelo com K_s linear – 30°C.

Para verificar as diferenças apresentadas pelos modelos em relação à umidade de equilíbrio é possível utilizar a solução analítica de cada um deles numa análise tomando-se o limite quando $t \rightarrow \infty$, ou seja, quando o sistema atinge o equilíbrio.

Avaliando-se o limite da solução do modelo de Omoto é possível perceber que quando o tempo tende ao infinito, a concentração de água tende ao valor de equilíbrio como pode ser visto na Equação (5.13).

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_A(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\rho_{eq} - (\rho_{eq} - \rho_{A0}) \exp\left(-\frac{3K_S^C}{R} t\right) \right] \quad (5.12)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_A(t) = \rho_{eq} \quad (5.13)$$

Antes que seja possível avaliar o limite da solução analítica do presente trabalho quando o tempo tende ao infinito deve-se deixar claro que as exponenciais contidas na solução analítica apresentada pela Equação (5.10) possuem expoentes negativos. Isto pode ser observado na Figura 5.11, uma vez que, em todas as temperaturas utilizadas, os valores do expoente K_2 obtidos foram negativos. Assim, quando se toma o limite para o tempo tendendo ao infinito, as exponenciais negativas tendem a zero, assim como no caso da solução do modelo de Omoto. O resultado deste limite para a solução obtida no presente trabalho é apresentado pela Equação (5.15).

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_A(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{-a + \rho_{eq} K_1 \exp(K_2 t)}{b + K_1 \exp(K_2 t)} \right], \quad K_2 < 0 \quad (5.14)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho_A(t) = \frac{-a}{b} \quad (5.15)$$

Assim, quando o tempo tende ao infinito, a umidade prevista pelo modelo com coeficiente de transferência de massa linear fornece uma umidade de equilíbrio dada pela razão entre os parâmetros do modelo. Isso acontece, pois o valor exato da umidade de equilíbrio, ρ_{eq} , desaparece junto com a exponencial negativa do numerador da Equação (5.10)

quando $t \rightarrow \infty$. Este fato faz com que a determinação da umidade de equilíbrio diretamente da solução do modelo, como apresentado anteriormente, seja altamente dependente da qualidade dos parâmetros obtidos. A qualidade dos parâmetros obtidos pelo método dos mínimos quadrados depende dos desvios que os dados experimentais apresentam, ou seja, quanto mais bem comportados os dados experimentais estejam, menos desvios acontecerão e os parâmetros podem ser obtidos em seus melhores valores. Assim, a previsão da umidade de equilíbrio a partir da solução deste trabalho ($-a/b$) depende também da qualidade dos dados experimentais utilizados na validação do modelo. Por outro lado, o ajuste simultâneo de K_S e ρ_{eq} do modelo de Omoto et al. (2009), na forma integrada (Equação (5.3)), conduz a valores realistas de ρ_{eq} , sem a necessidade de efetuar ensaios de tão longa duração.

O comportamento do coeficiente de transferência de massa linear, K_S^L , em função da umidade, ρ_A , foi calculado após o ajuste dos parâmetros a e b e é apresentado pela Figura 5.9. O aumento de a e $-b$ com a temperatura caracteriza o comportamento de K_S^L de também aumentar com a temperatura. Este fato tem coerência física, uma vez que taxas maiores de transferência de massa são esperadas para temperaturas maiores. Isto é atribuído possivelmente ao amolecimento da estrutura dos grãos quando a temperatura aumenta, facilitando a permeação de moléculas de água.

O fato dos valores obtidos para o parâmetro b terem sido negativos fez com que K_S^L tivesse o comportamento de uma reta decrescente. Conforme a concentração de água nos grãos aumenta, o coeficiente de transferência de massa linear diminui até ser anulado para valores de concentração de água (ρ_A) próximos aos de equilíbrio. Este fato insere no modelo uma segunda maneira de representar que no estado de equilíbrio a transferência de massa é nula (transferência de massa é nula quando $K_S^L \rightarrow 0$). A primeira, e clássica, forma de considerar isto fisicamente é a diminuição da força motriz que rege a transferência de massa (gradiente de concentração) quando o sistema tende ao equilíbrio, ou seja, $(\rho_{eq} - \rho_A) \rightarrow 0$ quando o sistema tende a um estado de equilíbrio.

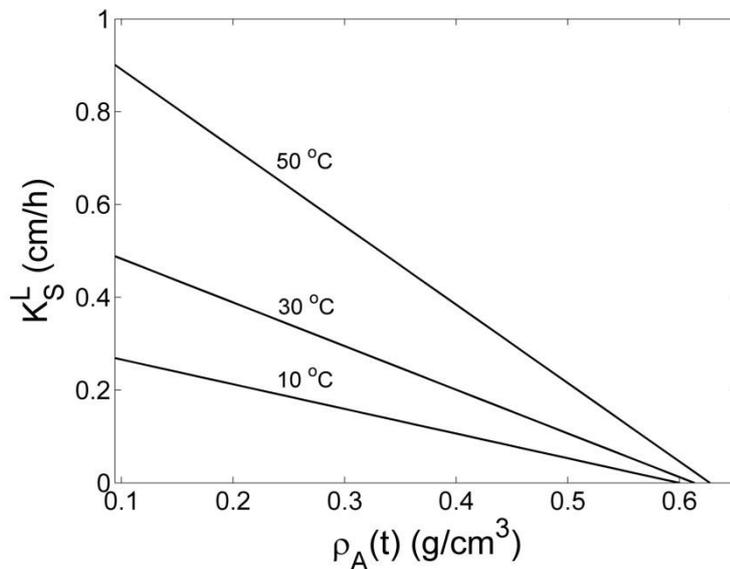


Figura 5.9: K_S^L em função de ρ_A para várias temperaturas.

Com o intuito de avaliar qual é o melhor modelo, comparando-se o modelo de Omoto e o modelo proposto no presente trabalho, utilizou-se o teste de Akaike para a comparação de modelos. Este método se baseia em calcular a diferença entre o valor do Critério de Informação de Akaike (ΔAIC) entre os dois modelos analisados (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003). O valor de ΔAIC é calculado pela Equação (5.16).

$$\Delta AIC = N_e \ln \left(\frac{\bar{\phi}_L}{\bar{\phi}_C} \right) + 2(N_{PL} - N_{PC}) \quad (5.16)$$

sendo $\bar{\phi}_L$ e $\bar{\phi}_C$ os valores da função objetivo (soma dos erros quadráticos) para os modelos do presente trabalho e o modelo de Omoto, N_e o número de dados experimentais, N_{PL} o número de parâmetros do modelo com K_S linear mais um e N_{PC} o número de parâmetros do modelo com K_S constante. O teste compara dois modelos sendo um deles mais complexo do que o outro, sendo que o modelo proposto neste trabalho é o mais complexo, pois apresenta mais parâmetros, e um modelo mais simples, no caso o modelo de Omoto.

O teste se baseia na análise dos valores de ΔAIC . Se estes valores forem negativos, significa que a diferença entre $\bar{\phi}_L$ e $\bar{\phi}_C$ é maior do que o esperado baseando-se na diferença entre a quantidade de parâmetros de cada modelo, indicando que o modelo mais complexo

tem maior probabilidade de ser o correto. No caso em que a diferença entre $\bar{\phi}_L$ e $\bar{\phi}_C$ não é significativa, um aumento no número de parâmetros em um modelo só acarretaria um aumento na complexidade do problema, levando à conclusão de que o modelo mais simples tem maior probabilidade de ser o correto, fornecendo então $\Delta AIC > 0$ (AKAIKE, 1973; BURNHAM; ANDERSON, 2002; MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003). A Tabela 5.3 apresenta os valores de $\bar{\phi}_L$ e $\bar{\phi}_C$ e de ΔAIC . Como pode ser observado, o modelo com K_s linear tem maior probabilidade de ser o modelo correto comparado com o modelo de Omoto.

Tabela 5.3: Soma dos erros quadráticos e ΔAIC 's .

T(°C)	$\bar{\phi}_L$ (g ² /cm ⁶)	$\bar{\phi}_C$ (g ² /cm ⁶)	ΔAIC
10	0,0479	0,148	-30,7
20	0,0236	0,0870	-35,8
30	0,0363	0,119	-32,4
40	0,0412	0,129	-29,9
50	0,0302	0,0870	-28,7

A Figura 5.10 apresenta os valores calculados pelo modelo de Omoto e pelo modelo proposto no presente trabalho em comparação com os dados experimentais para todas as temperaturas consideradas neste estudo. É possível observar que os valores calculados pelo modelo com K_s linear se aproximam mais dos dados experimentais em toda a faixa de dados considerada. O valor para a soma dos erros quadráticos global (obtido para os dados em todas as temperaturas) foi menor para este modelo ($\phi_L^s = 0,179$) do que para o modelo com K_s constante ($\phi_C^s = 0,570$), o que reafirma o menor afastamento de suas previsões em relação aos dados experimentais. Para concentrações de água abaixo de 0,4 g/cm³ ambos os modelos previram valores abaixo dos dados experimentais e acima de 0,4 g/cm³ os valores previstos foram maiores. Para concentrações de água próximas ao valor de equilíbrio o modelo com K_s constante se aproxima mais da tendência experimental, como já comentado anteriormente.

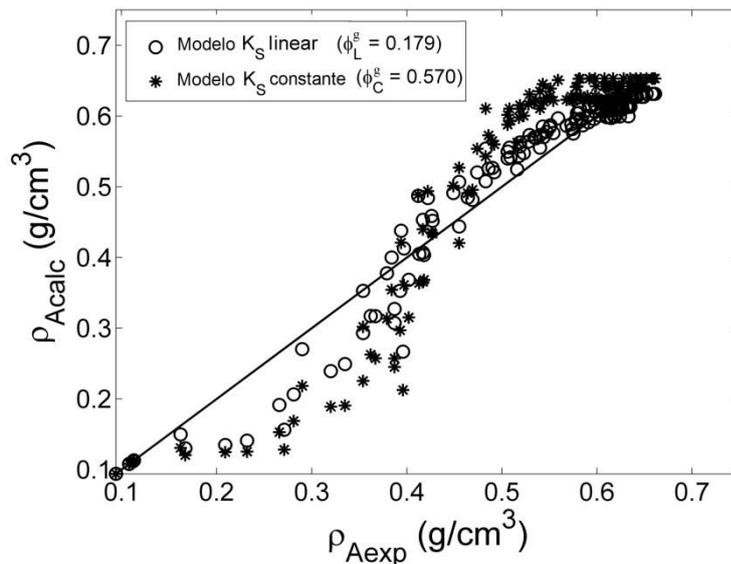


Figura 5.10: Concentrações de água calculadas pelos modelos em comparação com dados experimentais.

Por fim decidiu-se propor a solução analítica generalizada para o modelo proposto no presente trabalho. Isto foi feito inserindo-se as funções exponenciais ajustadas para o comportamento dos parâmetros a e $-b$ em função da temperatura (Figura 5.4) na solução analítica obtida, Equação (5.10). Assim, foi possível obter o modelo generalizado que descreve a umidade como uma função do tempo e da temperatura, ou seja, $\rho_A = \rho_A(t, T)$, na faixa de condições experimentais exploradas, Equações (5.17) a (5.19).

$$\rho_A(t, T) = \frac{-0,214 \exp(0,032T) + \rho_{eq}^m K_1 \exp(K_2 t)}{-0,358 \exp(0,031T) + K_1 \exp(K_2 t)} \quad (5.17)$$

$$K_1(T) = \frac{0,214 \exp(0,032T) - 0,358 \exp(0,031T) \rho_{A0}^m}{\rho_{eq}^m - \rho_{A0}^m} \quad (5.18)$$

$$K_2(T) = \frac{3 \left[0,214 \exp(0,032T) - 0,358 \exp(0,031T) \rho_{eq}^m \right]}{R} \quad (5.19)$$

sendo ρ_{A0}^m e ρ_{eq}^m a umidade inicial média e a umidade de equilíbrio média utilizadas na solução analítica generalizada, calculados como a média das umidades inicial e de equilíbrio apresentadas na Tabela 5.1.

O comportamento de K_1 e K_2 em função da temperatura para solução analítica generalizada é apresentado na Figura 5.11. Quando comparados na mesma escala, fica evidente que K_1 sofre uma influência da temperatura muito maior que K_2 . O parâmetro K_2 apresentou valores negativos que praticamente não se alteram em função da temperatura, ao contrário de K_1 .

A solução analítica generalizada $\rho_A = \rho_A(t, T)$ é apresentada na Figura 5.12 e engloba toda a faixa experimental considerada tanto de valores de tempo quanto de temperatura. É possível observar nesta figura uma influência moderada da temperatura no comportamento da umidade, mesmo assim o efeito da temperatura ainda é o de aumentar as quantidades de umidade absorvida para um dado valor de tempo.

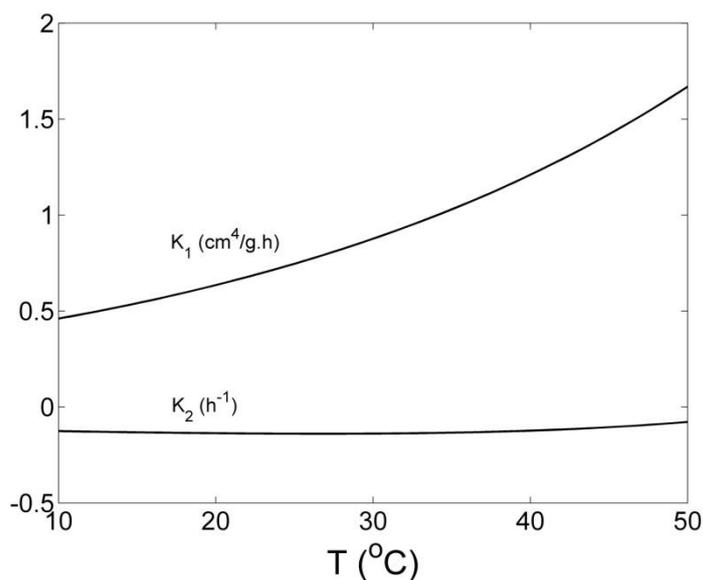


Figura 5.11: K_1 e K_2 em função da temperatura para solução analítica generalizada.

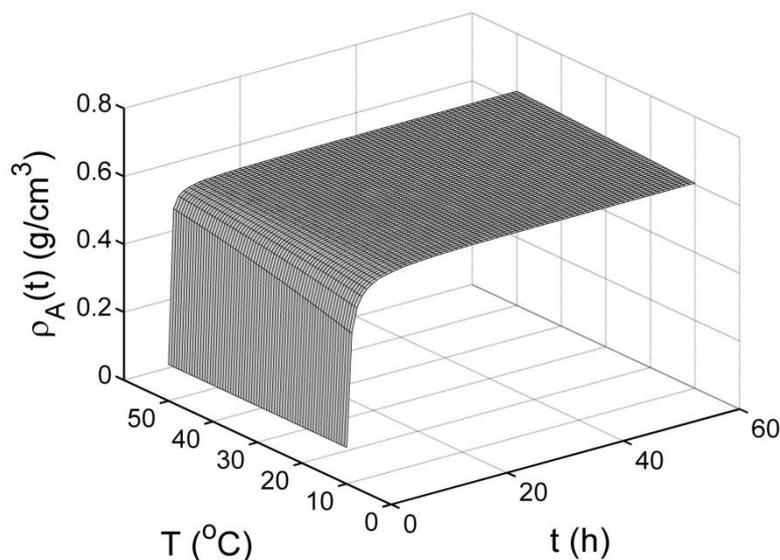


Figura 5.12: Solução analítica generalizada $\rho_A = \rho_A(t, T)$.

5.3 Conclusões parciais

Um modelo de parâmetros concentrados com coeficiente de transferência de massa variável foi proposto e sua solução analítica foi obtida. Esta solução mostrou-se a solução exata do modelo uma vez que, quando comparada com a solução numérica do modelo, os resultados se sobrepuseram. Quando comparado com seu caso mais simples (modelo de Omoto) o modelo proposto apresentou maior concordância com os dados experimentais. Este resultado foi corroborado pelo teste de Akaike que indicou que o modelo proposto tem maior probabilidade de estar correto para a descrição da hidratação de soja.

O decaimento linear do coeficiente de transferência de massa obtido mostrou que a transferência de massa diminui quando o sistema atinge o equilíbrio. Esta foi uma segunda maneira de se considerar no modelo a diminuição da transferência de massa além do término do gradiente de concentração no equilíbrio.

Com os resultados obtidos foi possível propor a solução analítica generalizada para o modelo na forma $\rho_A = \rho_A(t, T)$, que abrangeu toda a faixa de umidade, tempo e temperatura testados experimentalmente.

6. MODELOS DE PARÂMETROS DISTRIBUÍDOS COM UM CONTORNO MÓVEL

Este capítulo tem por objetivo apresentar os modelos da difusão utilizados na modelagem da hidratação de grãos de soja dos cultivares convencional (CD 202) e transgênico (CD 202 RR). Para a modelagem matemática utilizaram-se duas abordagens: o primeiro modelo considera a difusividade constante e o segundo modelo considera a difusividade variável. Ambos tiveram o aumento de tamanho dos grãos ao longo da hidratação representado no modelo pelo Método da Malha Espacial Variável (MMEV). O modelo com difusividade constante foi denominado modelo MEV1 e o modelo com difusividade variável foi denominado modelo MEV2.

6.1 Modelo MEV1

6.1.1 Dedução do modelo e solução numérica

O modelo foi obtido por um balanço de massa transiente num elemento diferencial de volume dos grãos de soja, considerados esféricos. Este balanço resulta na Segunda Lei de Fick da Difusão. A Equação (6.1) apresenta a Segunda Lei de Fick da Difusão para o caso em que a difusividade (D) é considerada constante.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right) \quad (6.1)$$

Sendo X a umidade em base seca, r a coordenada radial e t o tempo.

Neste formato, a Equação (6.1) representa a transferência de massa por difusão que acontece em um sistema esférico com volume constante. O MMEV consiste em alterar a Equação (6.1), conforme proposto por Murray e Landis (1959), para que seja incluído o movimento da malha na qual a equação diferencial parcial está definida. Com tal alteração (Equação (6.2)), a derivada parcial em relação ao tempo não é mais avaliada em relação a uma coordenada espacial “ r ” constante, mas sim em relação a uma coordenada “ r ” para cada instante de tempo.

$$\left. \frac{\partial X}{\partial t} \right|_i = \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_t \frac{dr_i}{dt} + \left. \frac{\partial X}{\partial t} \right|_r \quad (6.2)$$

É necessário, agora, definir uma equação para o movimento da coordenada radial em função do tempo (dr_i / dt). O movimento da coordenada radial é apresentado pela Equação (6.3) e é uma equação análoga às utilizadas por Sadoun et al., (2012) e Kutluay et al., (1997). Em seus trabalhos os autores utilizaram esta equação para um sistema definido em coordenadas cartesianas. No presente trabalho utilizou-se uma equação similar uma vez que o aumento dos grãos ocorre de maneira unidimensional na direção do raio.

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{r_i}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} \quad (6.3)$$

Substituindo-se a Equação (6.3) na Equação (6.2) e utilizando este resultado na Equação (6.1) é possível obter a equação da difusão de umidade com malha espacial variável (Equação (6.4)). Como a equação da difusão é uma equação diferencial parcial de primeira ordem em relação ao tempo e de segunda ordem em relação à posição, são necessárias uma condição inicial e duas condições de contorno para a solução desta equação. A Equação (6.5) apresenta a condição inicial do modelo que estabelece que, no início da hidratação, a umidade dos grãos é constante e uniformemente distribuída. A Equação (6.6) apresenta a condição de contorno de simetria no centro do grão esférico. A Equação (6.7) apresenta a condição de contorno na superfície dos grãos que estabelece o fluxo convectivo na superfície, caracterizando uma condição de contorno do terceiro tipo.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{r_i}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} \frac{\partial X}{\partial r} + D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right) \quad (6.4)$$

$$X(r(t), 0) = X_0 \quad r(t) \geq 0 \quad (6.5)$$

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \quad (6.6)$$

$$-\rho_{SS}D \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = K_S (X_S - X_{eq}) \quad (6.7)$$

Sendo ρ_{SS} a densidade do sólido seco, K_S o coeficiente de transferência de massa, X_S a umidade na superfície em base seca e X_{eq} a umidade de equilíbrio em base seca.

Para completar o modelo é necessário, por fim, obter uma equação diferencial que descreve como o raio dos grãos varia com o tempo ($dR(t)/dt$). Para isto, desenvolveu-se um balanço de massa global no grão de soja esférico considerando-se que todo o acúmulo de massa no interior do grão ocorre devido ao fluxo difusivo na superfície do grão. A Equação (6.8) representa o comportamento do raio dos grãos em função do tempo e a Equação (6.9) apresenta a condição inicial para a equação do raio que estabelece que no início da hidratação os grãos possuam raio constante (R_0).

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{\rho_{SS}}{\rho_{H_2O}} D \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R(t)} \quad (6.8)$$

$$R(0) = R_0 \quad (6.9)$$

O conjunto de equações apresentado pelas Equações (6.4) a (6.9) define o modelo da difusão transiente de umidade para os grãos de soja esféricos com um contorno móvel (raio). A condição de contorno no centro dos grãos (Equação (6.6)) causa uma indeterminação no modelo uma vez que quando $r \rightarrow 0$, o termo ($2/r$) da Equação (6.4) tende ao infinito. Para contornar este inconveniente, aplicou-se a regra de L'Hôpital na Equação (6.4) quantas vezes fossem necessárias com o intuito de obter uma equação da difusão válida no centro dos grãos (SMITH, 1987). A Equação (6.10) é a equação resultante e é válida para o centro dos grãos ($r = 0$) sem o problema da indeterminação neste ponto.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 3D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \quad (6.10)$$

A solução do modelo foi feita a partir de uma rotina compilada no programa MATLAB[®], baseada num método numérico explícito para a integração da equação diferencial

que define o modelo proposto. As derivadas temporais foram discretizadas utilizando-se a aproximação por diferenças finitas para frente. As derivadas radiais foram discretizadas utilizando-se aproximações por diferenças finitas centrais tanto para as derivadas primeiras quanto para as derivadas segundas. A malha definida para a solução do modelo possuiu $N + 1$ pontos ($i = 1, 2, \dots, N + 1$) na coordenada radial e $M + 1$ pontos ($j = 1, 2, \dots, M + 1$) na coordenada temporal. Para a Equação (6.10), utilizou-se uma aproximação por diferenças finitas de três pontos para aumentar a precisão dos cálculos. A Equação (6.11) apresenta a condição inicial do problema no formato numérico.

$$X_i^1 = X_0 \quad i = 1, 2, \dots, N + 1 \quad (6.11)$$

A condição de contorno no centro do grão esférico (Equação (6.6)), quando discretizada, fornece o resultado $X_2^j = X_0^j$. O termo X_0^j é um termo fictício (não está presente na malha) uma vez que no presente trabalho foi considerado que a coordenada radial discretizada se inicia em $i = 1$. Portanto, o resultado fornecido pela condição de contorno no centro permite eliminar este termo. A Equação (6.12) representa a equação da difusão discretizada válida para o centro do grão ($r = 0, \quad i = 1$).

$$X_1^{j+1} = X_1^j + \frac{6D\Delta t}{(\Delta r^j)^2} (X_2^j - X_1^j) \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (6.12)$$

Uma vez que no modelo apresentado a coordenada radial aumenta de tamanho ao longo do processo de hidratação, o tamanho do espaçamento entre os pontos da malha é definido em função do raio dos grãos ($R(t)$) da seguinte forma: $\Delta r^j = R^j / N$.

A equação da difusão de umidade válida para os pontos internos da malha ($2 \leq i \leq N$) é apresentada pela Equação (6.13), válida também para $j = 1, 2, \dots, M$.

$$X_i^{j+1} = X_i^j + \left(\frac{\Delta t r_i^j v^j}{2R^j \Delta r^j} + \frac{D\Delta t}{r_i^j \Delta r^j} \right) (X_{i+1}^j - X_{i-1}^j) + \frac{D\Delta t}{(\Delta r^j)^2} (X_{i+1}^j - 2X_i^j + X_{i-1}^j) \quad (6.13)$$

Sendo que a posição de cada ponto da malha definida por $r_i^j = (i-1)\Delta r^j$.

O termo v^j presente na Equação (6.13) representa a velocidade com que o contorno do sistema se move (raio). A equação que representa a velocidade do raio é obtida a partir da Equação (6.8) após a discretização da derivada presente nesta equação e é apresentada pela Equação (6.14).

$$v^j = \left(\frac{dR}{dt} \right)^j = \frac{\rho_{SS}}{\rho_{H_2O}} D \frac{3X_{N+1}^j - 4X_N^j + X_{N-1}^j}{2\Delta r^j} \quad (6.14)$$

A condição de contorno na superfície do grão esférico é apresentada pela Equação (6.15). Nesta equação foi utilizada também a discretização da derivada espacial de três pontos.

$$X_{N+1}^j = \frac{4X_N^j - X_{N-1}^j + 2B\Delta r^j X_{eq}}{3 + 2B\Delta r^j} \quad (6.15)$$

Sendo $B = \frac{K_s}{\rho_{SS} D}$.

O raio dos grãos é calculado a cada passo de tempo pela Equação (6.16).

$$R^{j+1} = R^j + \Delta t v^j \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (6.16)$$

Para dar início ao método numérico explícito são necessários valores de umidade previamente conhecidos. Na falta de uma solução analítica para o problema proposto, que possibilitaria o cálculo de tais valores como comumente feito na literatura, decidiu-se utilizar os valores de umidade resultantes do cálculo dos perfis de umidade para o caso em que o volume dos grãos é considerado constante. Para isto, utilizou-se o modelo definido pelas Equações (6.1), (6.5), (6.6), (6.7) e (6.10) que foi resolvido pelo comando “ode45” do MATLAB®.

6.1.2 Resultados e discussão

O modelo proposto no presente trabalho foi resolvido numericamente no programa MATLAB® por meio de um esquema numérico explícito. Uma análise de estabilidade foi feita para verificar quais seriam os valores adequados para as divisões na coordenada radial

(N) e as divisões na coordenada temporal (M). Para a coordenada radial escolheu-se $N = 100$, baseando-se numa análise apresentada por Coutinho et al. (2010b). Em seu trabalho os autores analisaram a influência do número de divisões na coordenada radial na qualidade dos perfis internos de umidade utilizando-se para a solução do modelo o comando “ode45” do MATLAB[®]. Para valores de N entre 50 e 70, não houve diferenças significativas nos perfis. Assim, espera-se que $N = 100$ forneça resultados satisfatórios.

Uma vez fixado o número de divisões na coordenada radial, foram analisadas quantas divisões na coordenada temporal seriam necessárias para que a solução numérica fosse estável e fornecesse bons resultados. Testes foram feitos e concluiu-se que para $M < 34.500$, o método numérico explícito não convergia e os perfis resultantes apresentavam instabilidade. Acima de 34.500 divisões, a solução se mostrou satisfatória e estável. A Figura 6.1 apresenta a análise dos perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais. Para valores de $M \geq 34.500$, a solução numérica se mostrou estável e os perfis se sobrepuseram. Com o intuito de garantir a estabilidade do método numérico explícito para todos os modelos considerados neste trabalho, utilizou-se $M = 80.000$.

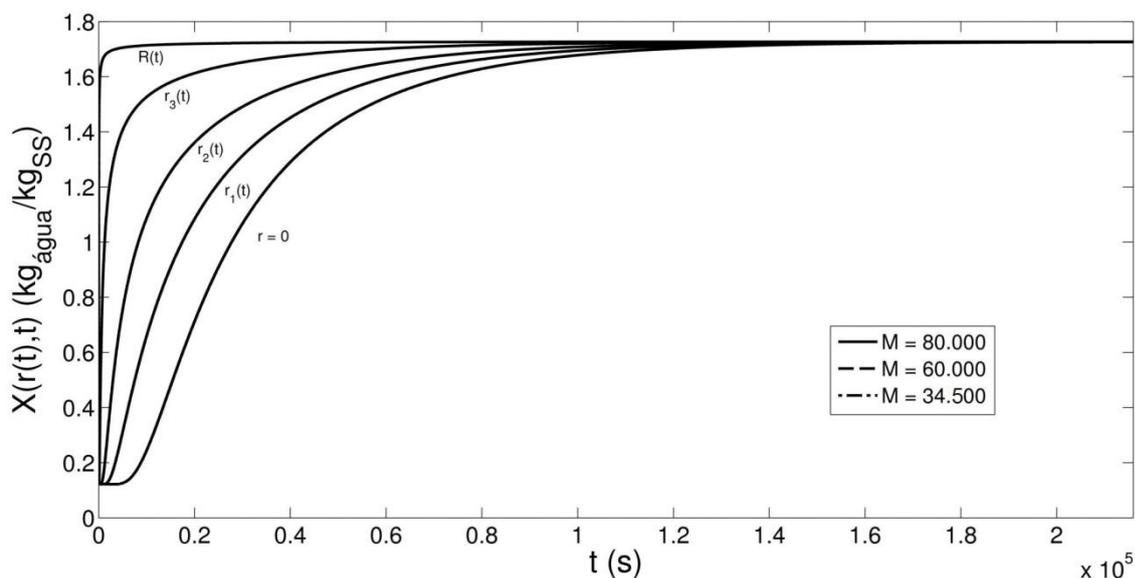


Figura 6.1: Análise de estabilidade em relação aos valores de M .

O parâmetro do modelo foi ajustado para a hidratação realizada em cada uma das temperaturas citadas anteriormente pela minimização de uma função objetivo quadrática (Equação (6.17)) pelo método dos mínimos quadrados. O método de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963) foi utilizado para a minimização da função

objetivo. O comando “nlinfit” do MATLAB[®] utiliza este método como padrão na solução de problemas de regressão não linear. Juntamente com o comando “nlparci”, o “nlinfit” também fornece resultados das inferências estatísticas sobre o ajuste de parâmetros do modelo.

$$\bar{\phi} = \sum_{i=1}^{Ne} (X_{\text{calc}}^i - X_{\text{exp}}^i)^2 \quad (6.17)$$

Os valores de umidade média fornecidos pelo modelo foram calculados como a média da umidade no volume dos grãos (Equação (6.18)). A integral presente na Equação (6.18) foi avaliada numericamente utilizando-se o comando “trapz” do programa MATLAB[®] que usa o método dos trapézios para o cálculo de integrais.

$$X_m = \frac{3}{R(t)^3} \int_0^{R(t)} X(r(t), t) r(t)^2 dr \quad (6.18)$$

A comparação entre os valores de raio fornecidos pelo modelo e os valores obtidos pela Equação (4.1) foi feita por meio da análise do desvio percentual entre eles (DV). O cálculo do desvio foi feito por meio da Equação (6.19).

$$DV(\%) = \frac{|R(t) - R_{\text{exp}}(t)|}{R_{\text{exp}}(t)} \times 100 \quad (6.19)$$

Muitos trabalhos que desenvolveram modelos baseados na equação da difusão para a hidratação de grãos de soja relataram a falta de sensibilidade de seus modelos em relação ao coeficiente de transferência de massa K_s (COUTINHO et al., 2009, 2010a; NICOLIN; JORGE; JORGE, 2015; NICOLIN et al., 2012, 2013). Logo, decidiu-se nos modelos que contém este parâmetro, fixá-lo com valores típicos obtidos para grãos de soja e que estão disponíveis na literatura. Assim, o único parâmetro a ser ajustado no modelo MEV1 é a difusividade (D).

A Tabela 6.1 apresenta os valores de umidade inicial e de umidade de equilíbrio obtidos experimentalmente para os cultivares CD 202 e CD 202 RR em todas as temperaturas consideradas e os valores do parâmetro K_s , originários do trabalho de Coutinho et al. (2009), que foram utilizados para ambos os cultivares. Os valores da umidade de equilíbrio foram

obtidos como a média dos valores na etapa estacionária do processo de hidratação, ou seja, na etapa em que não há mais mudanças significativas nos valores de umidade para tempos de hidratação muito longos ($t \rightarrow \infty$). Todos os valores de umidade estão em base seca.

Os valores de difusividade para os cultivares convencional e transgênico apresentaram aumento em função da temperatura (Figura 6.2).

Tabela 6.1: Umidade inicial e de equilíbrio para os cultivares convencional e transgênico.

T (°C)	CD 202		CD 202 RR		$K_s \cdot 10^3$ (kg/m ² s)
	X_0 (kg _{água} /kg _{SS})	X_{eq} (kg _{água} /kg _{SS})	X_0 (kg _{água} /kg _{SS})	X_{eq} (kg _{água} /kg _{SS})	
10	0,126	1,651	0,128	1,703	1,286
20	0,128	1,651	0,150	1,632	1,601
30	0,122	1,727	0,147	1,780	1,980
40	0,121	1,897	0,099	1,927	2,049
50	0,103	1,791	0,099	1,809	2,674

A ordem de grandeza apresentada está consistente em comparação com valores apresentados na literatura, mesmo com a consideração de que o sistema apresenta malha espacial variável sendo o raio dos grãos um contorno móvel. A Tabela 6.2 apresenta a comparação das difusividades obtidas no presente trabalho com outros presentes na literatura.

Tabela 6.2: Comparação das difusividades com valores da literatura.

T(°C)	Nicolin et al. (2015) (CD 202 V variável)	Nicolin et al. (2015) (CD 202 V constante)	Coutinho et al. (2010b) (CD 202 V constante)	Presente trabalho (CD 202)	Presente trabalho (CD 202 RR)
10	$1,877 \cdot 10^{-9}$	$1,174 \cdot 10^{-10}$	$2,049 \cdot 10^{-11}$	$3,514 \cdot 10^{-11}$	$2,703 \cdot 10^{-11}$
20	$3,263 \cdot 10^{-9}$	$2,122 \cdot 10^{-10}$	$4,150 \cdot 10^{-11}$	$5,586 \cdot 10^{-11}$	$5,223 \cdot 10^{-11}$
30	$5,005 \cdot 10^{-9}$	$3,255 \cdot 10^{-10}$	$5,883 \cdot 10^{-11}$	$6,196 \cdot 10^{-11}$	$5,285 \cdot 10^{-11}$
40	$10,601 \cdot 10^{-9}$	$5,549 \cdot 10^{-10}$	$9,560 \cdot 10^{-11}$	$6,738 \cdot 10^{-11}$	$6,298 \cdot 10^{-11}$
50	$12,028 \cdot 10^{-9}$	$7,013 \cdot 10^{-10}$	$11,950 \cdot 10^{-11}$	$12,933 \cdot 10^{-11}$	$12,034 \cdot 10^{-11}$

O trabalho de Coutinho et al. (2010a) considerou a difusividade constante na modelagem da hidratação de soja em coordenadas esféricas e a condição de contorno de igualdade dos fluxos difusivo e convectivo na superfície dos grãos. Não houve a consideração de variação de volume em seu modelo e os valores obtidos foram semelhantes aos obtidos no presente trabalho. Já no trabalho de Nicolin et al. (2015), as difusividades obtidas são

difusividades efetivas calculadas como uma média tanto em função da umidade quanto do tempo, uma vez que em seu trabalho a difusividade foi considerada como uma função exponencial da umidade nos grãos. Em comparação com este trabalho, os valores obtidos foram uma ordem de grandeza maior em relação aos resultados para o caso de volume constante dos grãos e duas ordens de grandeza maiores em relação ao caso de volume variável. A maneira de se inserir no modelo a variação do volume dos grãos não levou em conta a variação da malha ou uma equação diferencial para o comportamento do raio em função do tempo, como no presente trabalho. É importante ressaltar que os trabalhos de Coutinho et al. (2010a) e Nicolin et al. (2015) utilizaram o cultivar convencional CD 202, que também foi utilizado no presente trabalho.

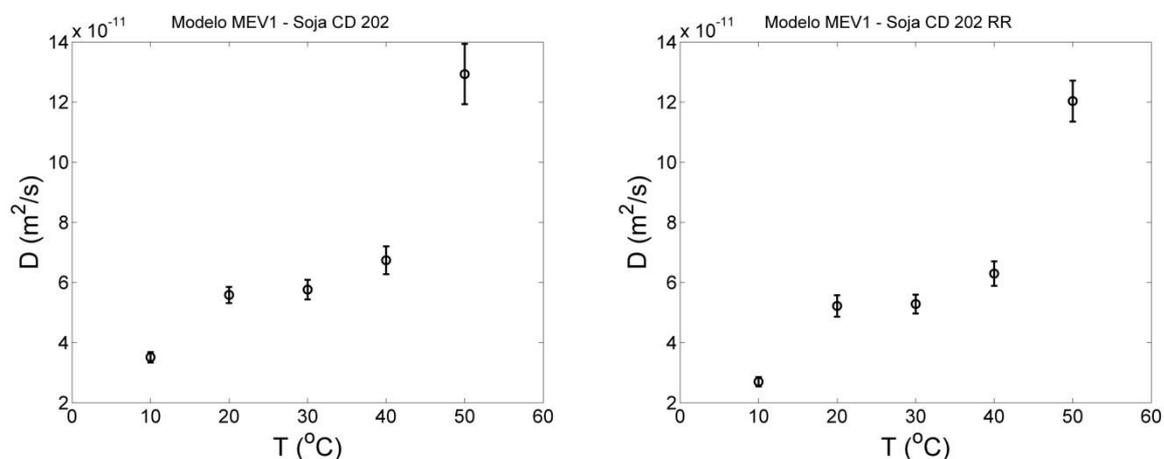


Figura 6.2: Difusividade em função da temperatura para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.

Os resultados foram expostos para a hidratação acontecendo na temperatura de 30°C.

Com relação aos perfis de umidade no interior dos grãos, foram obtidos perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais (Figura 6.3). Os perfis obtidos foram similares para ambos os cultivares convencional e transgênico. O aumento da temperatura fez com que os perfis se aglomerassem, representando que o aumento da temperatura fez com que a difusão de umidade para dentro dos grãos acontecesse com taxas mais altas. É possível observar na Figura 6.3 como a umidade se comporta na superfície dos grãos de acordo com a condição de contorno de igualdade dos fluxos difusivo e convectivo. Por mais que na superfície a umidade aumente muito rapidamente, a umidade de equilíbrio (X_{eq}) não é atingida imediatamente, contudo, com o passar do tempo, a umidade de equilíbrio é naturalmente atingida.

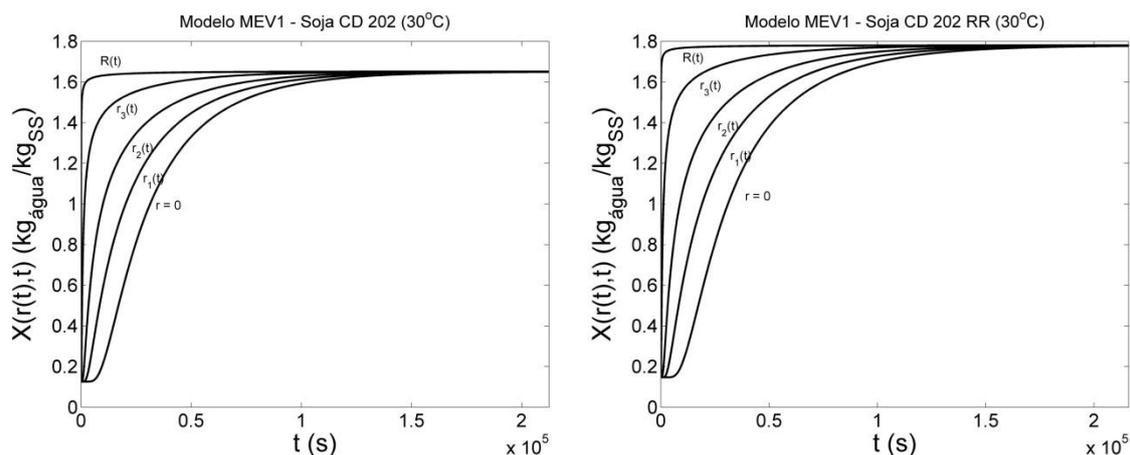


Figura 6.3: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

A partir do modelo MEV1 foi possível também calcular os perfis de umidade em função da posição radial para vários instantes de tempo para os cultivares convencional e transgênico (Figura 6.4). Em tempos de hidratação muito curtos é possível perceber que a superfície dos grãos ainda não atingiu a umidade de equilíbrio (X_{eq}). Observando a curva para $t = 28$ s, é nítido que a umidade de equilíbrio ainda não foi alcançada e observa-se também que os grãos de soja pouco aumentaram para este valor de tempo. O cultivar transgênico, no mesmo instante de tempo, alcançou um valor de umidade maior na superfície. Pela análise destes perfis é possível observar a capacidade que o modelo MEV1 apresenta de calcular tanto as novas posições radiais que surgem conforme o grão aumenta, quanto os perfis de umidade para estas novas posições radiais, o que é necessário quando se leva em consideração o aumento do tamanho dos grãos na modelagem da hidratação.

Os valores do perfil médio de umidade em função do tempo foram calculados pela Equação (6.18). Os perfis médios em comparação com os dados experimentais de umidade são apresentados na Figura 6.5. Nesta figura há também o intervalo de predição obtido com 95% de confiança e os resultados são apresentados para a temperatura de 30°C. Os perfis calculados pelo modelo descrevem satisfatoriamente as principais tendências dos dados experimentais. O intervalo de predição com 95% de confiança foi calculado para demonstrar a faixa em que os dados experimentais vão estar presentes em 95% das vezes que o teste experimental for realizado. Os intervalos de predição também auxiliam na comparação das curvas experimentais apresentadas na Figura 6.5. Se houver a sobreposição das bandas definidas pelos intervalos de predição, não é possível afirmar que os dois conjuntos de dados sejam estatisticamente diferentes (GAUCHI; VILA; COROLLER, 2010). Logo, não é

possível afirmar que haja diferenças entre as curvas cinéticas de hidratação dos cultivares convencional (CD 202) e transgênico (CD 202 RR) e isto sugere que a transgenia, que caracteriza a diferença entre os cultivares, não influencia no comportamento da absorção de umidade pelos grãos. Este comportamento se manteve para as demais temperaturas consideradas.

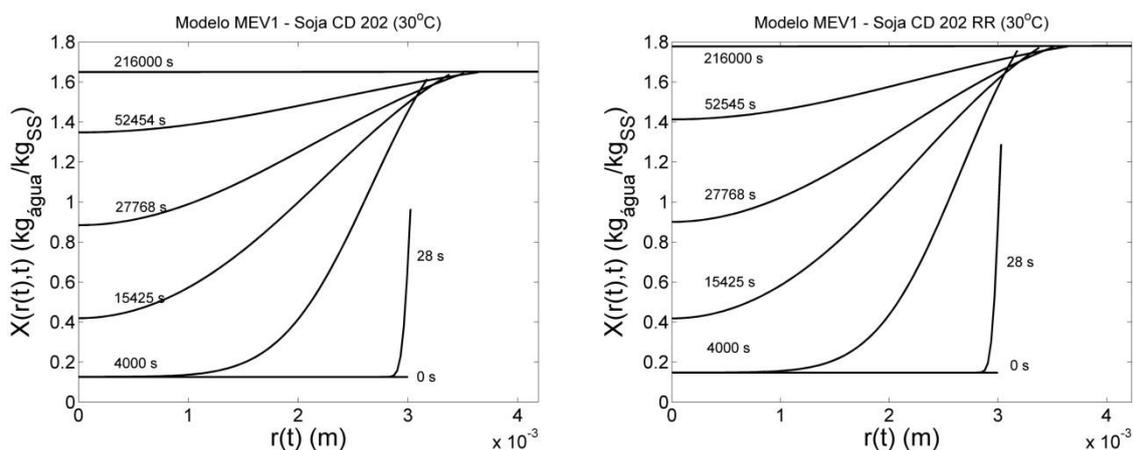


Figura 6.4: Perfis de umidade em função da posição radial para vários valores de tempo dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

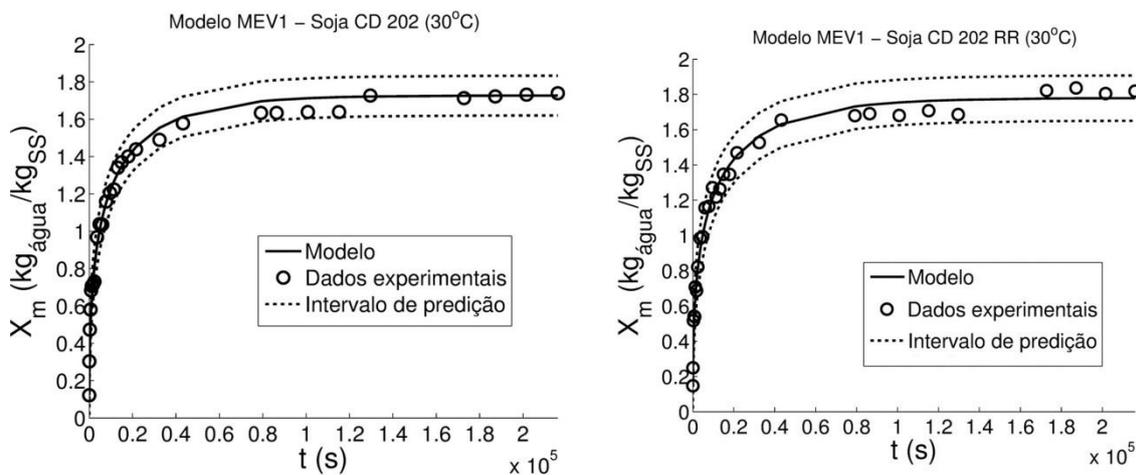


Figura 6.5: Perfis médios de umidade comparados com dados experimentais para $T = 30^{\circ}\text{C}$.

A análise dos resíduos entre os valores de umidade calculados pelo modelo e os valores experimentais foi feita por meio do teste de Shapiro-Wilk com 95% de significância, que avalia a qualidade do ajuste de uma distribuição de uma população à curva de distribuição normal (SACULINGGAN; BALASE, 2013; SHAPIRO; WILK, 1965). Os resultados do teste bem como o valor da Média dos Resíduos Quadráticos (Mean Squared

Errors - MSE) são apresentados na Tabela 6.3. O teste de Shapiro-Wilk avalia se os resíduos entre os valores do modelo e experimentais fazem parte de uma distribuição normal em torno da média igual a zero. Valores- p calculados pelo teste que sejam maiores ou iguais a 0,05 (valor- $p \geq 0,05$) confirmam que os resíduos fazem parte de uma distribuição normal em torno de zero, o que é desejado uma vez que quanto mais próximo de zero forem os resíduos, mais o modelo se aproxima dos resultados experimentais. Para todas as temperaturas consideradas experimentalmente obteve-se valor- $p \geq 0,05$ e baixos valores de MSE. Isto indica ajustes altamente satisfatórios do modelo aos dados experimentais em todas as temperaturas.

Tabela 6.3: Valores- p e MSE para os ajustes aos dados dos cultivares CD 202 e CD 202 RR.

Teste de Shapiro-Wilk a 95% e MSE				
CD 202			CD 202 RR	
T (°C)	valor- p	MSE.10 ³	valor- p	MSE.10 ³
10	0,127	2,399	0,131	3,691
20	0,572	2,189	0,062	4,081
30	0,292	2,870	0,502	3,977
40	0,194	5,513	0,952	5,251
50	0,191	4,677	0,108	3,058

Para corroborar os resultados da análise dos resíduos foram construídos os histogramas do ajuste dos resíduos à curva da distribuição normal (Figura 6.6) e os gráficos que comparam os quantis dos resíduos em relação aos quantis provenientes da distribuição normal (Figura 6.7). É possível observar por estes resultados que os resíduos para ambos os cultivares se distribuem em torno da média zero, ou seja, ocorrem com maior frequência como valores iguais ou muito próximos de zero, como já estabelecido pelo teste de Shapiro-Wilk. A análise dos quantis dos resíduos em relação aos quantis provenientes da distribuição normal também dá suporte ao bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Se os resíduos se distribuem normalmente em torno da média zero, espera-se que os valores do gráfico quantil x quantil se aproximem da linha reta (MONTGOMERY; RUNGER, 2003), como mostra a Figura 6.7. Tanto a análise do histograma normal quanto do gráfico quantil x quantil são qualitativas, porém fornecem informações visuais do resultado de um teste de qualidade de ajuste da distribuição dos resíduos à distribuição normal. Os resultados da análise dos resíduos se mantiveram para os resultados obtidos para as demais temperaturas.

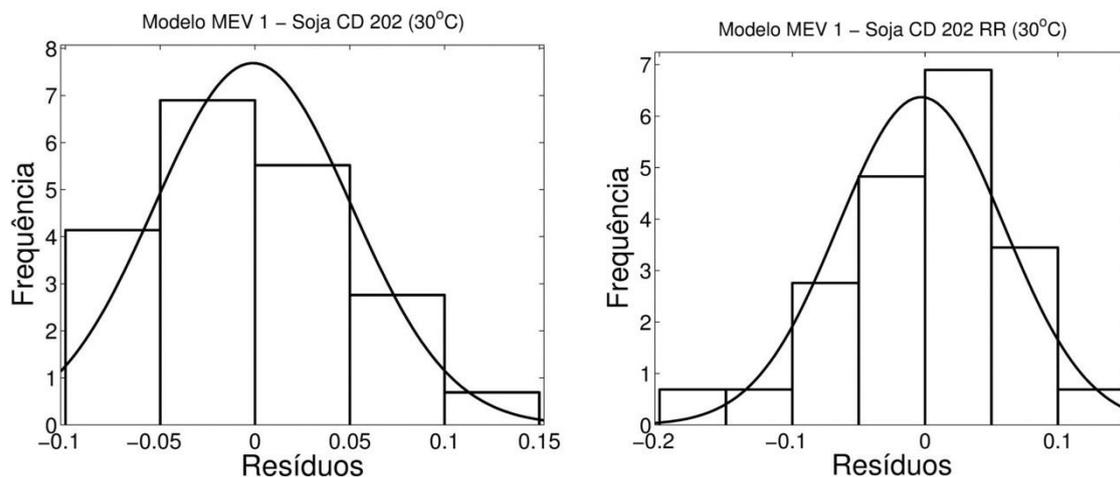


Figura 6.6: Histogramas de ajuste dos resíduos a uma distribuição normal para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

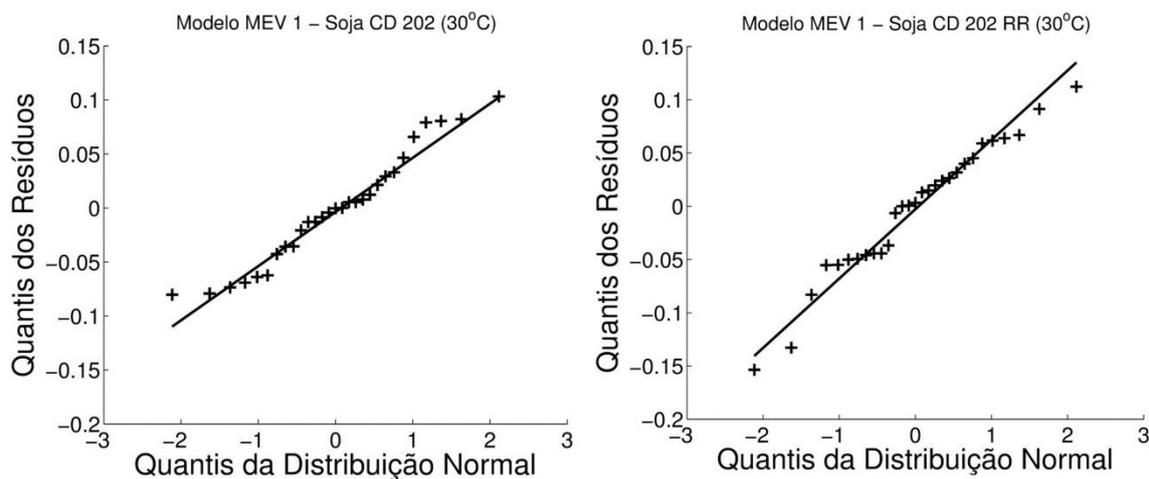


Figura 6.7: Curva quantil x quantil para análise dos resíduos dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

A Equação (4.1) foi ajustada para valores de raio dos grãos obtidos por análise de imagem. Os resultados deste ajuste são apresentados pela Figura 6.8 para as temperaturas de 10, 30 e 50°C juntamente com os valores calculados pela Equação (4.1), que foi ajustada a estes mesmos dados experimentais. Os valores apresentados foram obtidos para tempos menores do que os dados de umidade, porém, para os tempos considerados, obteve-se o início de um estado estacionário para todas as temperaturas. Os comportamentos dos raios dos grãos em função do tempo calculados pela Equação (4.1) foram utilizados para a comparação com os valores fornecidos pelo modelo.

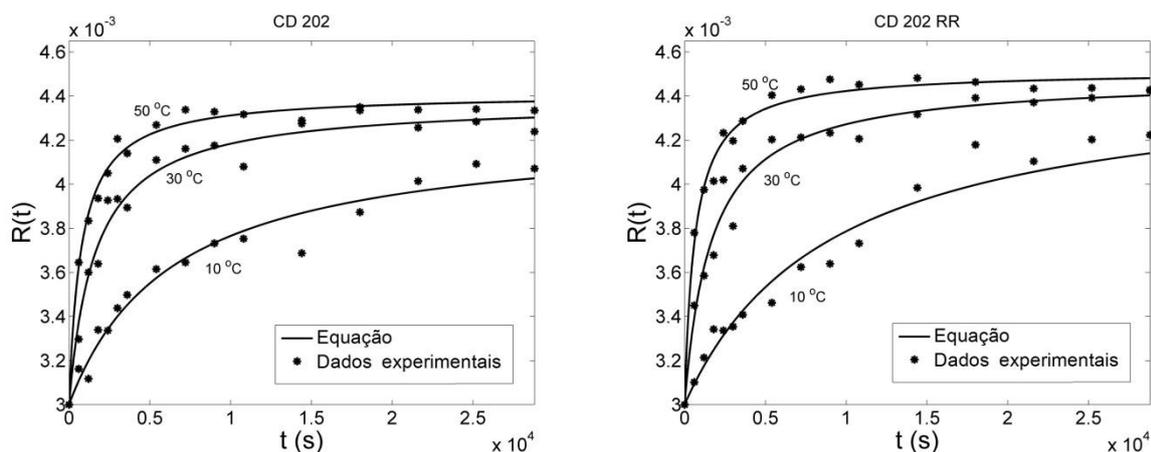


Figura 6.8: Raio dos grãos em função do tempo experimentais e calculados pela Equação (4.1) para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.

O aumento da malha que representa os grãos devido à difusão de umidade faz com que o contorno dos grãos (raio) se desloque de acordo com a Equação (6.8). Logo, somente após a solução do modelo é que é possível obter este comportamento. Quando estes valores são comparados com os calculados pela Equação (6.8), é possível perceber que os valores calculados pelo modelo foram menores do que os previstos experimentalmente (Figura 6.9). Os desvios entre modelo e realidade experimental foram mais intensos principalmente na região de transição entre a região de aumento do raio de forma altamente transiente e a região estacionária, onde há muito pouco ou nenhum aumento dos grãos. Na região estacionária praticamente não há aumento dos grãos. Isso ocorre, pois nesta região a força motriz da transferência de massa (gradiente de umidade) já praticamente não existe e o sistema está em estado estacionário. Sem a entrada de umidade nos grãos, não há aumento e um valor de raio máximo é atingido. Os raios dos grãos partiram de um valor inicial médio de $R_0 = 3$ mm. A soja do cultivar convencional CD 202 atingiu um valor máximo previsto pelo modelo de $R_{\max} = 4,2$ mm e experimental de $R_{\max} = 4,4$ mm, o que corresponde a aumentos de 40,7 e 45,5% respectivamente. A soja do cultivar transgênico atingiu um valor máximo previsto pelo modelo de $R_{\max} = 4,2$ mm e experimental de $R_{\max} = 4,5$ mm, o que corresponde a aumentos de 41 e 49,9% respectivamente.

Como pode ser observado pela Figura 6.10, o desvio máximo encontrado entre os valores previstos pelos modelos e os obtidos experimentalmente foi de $\approx 13,3\%$ sendo que o desvio na região estacionária (entre os valores máximos de raio) foi de $\approx 3,3\%$ para a soja CD 202. Já no caso do cultivar transgênico o desvio máximo foi de $\approx 15,7\%$ e na região

estacionária foi de 5,4 %. Logo, é possível observar que o afastamento entre a previsão do modelo e os valores experimentais foi maior para a soja transgênica. Os desvios foram calculados pela Equação (6.19). Os valores apresentados na Figura 6.9 e Figura 6.10 são resultados da hidratação feita na temperatura de 30°C. Para as demais temperaturas também houve desvios, porém em todos os casos os desvios se mantiveram na ordem de grandeza do caso da hidratação a 30°C.

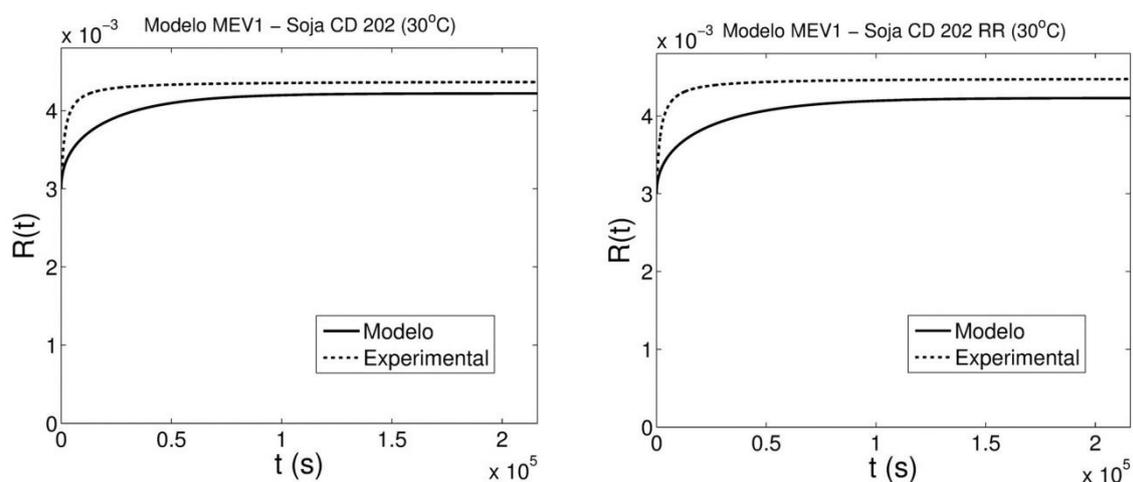


Figura 6.9: Raio em função do tempo calculado e experimental para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

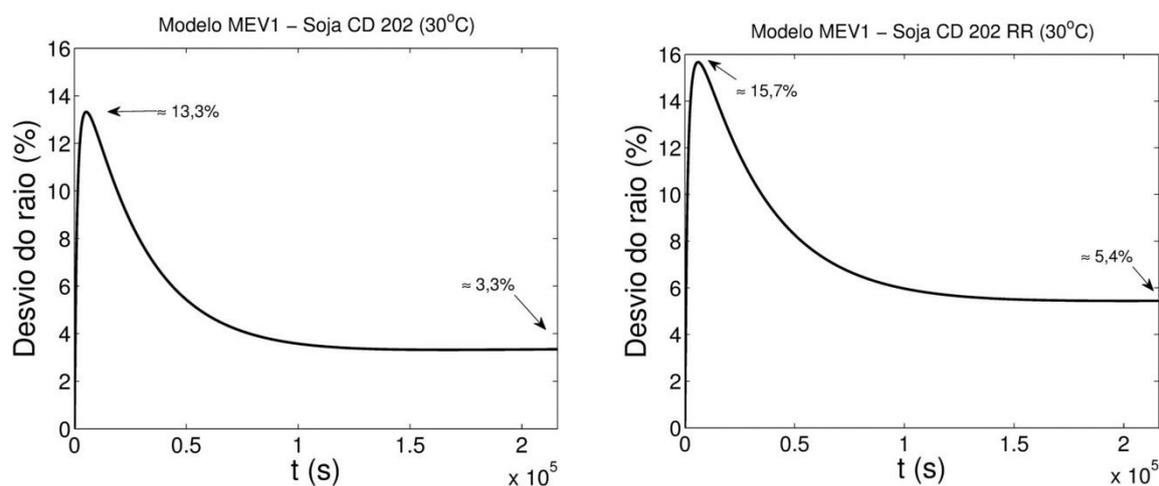


Figura 6.10: Desvios entre valores calculados pelo modelo e experimentais para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

Os desvios entre os valores calculados pelo modelo e os obtidos experimentalmente por análise de imagem são atribuídos principalmente ao crescimento desproporcional que ocorre em grãos de soja durante a hidratação. Devido à natureza viscoelástica e anisotrópica do tegumento dos grãos de soja, um aumento mais acelerado no tamanho dos grãos se dá numa direção preferencial (URASA et al., 2000a, 2000b). A análise do diâmetro médio dos grãos pelo programa Image-Pro Plus 5.0 mede distâncias ao longo de toda a imagem dos grãos e a partir destas medidas estima o valor do diâmetro médio da partícula analisada. Neste tipo de análise, é captado também o crescimento desproporcional na direção longitudinal dos grãos. A Figura 6.11 apresenta um esquema ilustrativo do que ocorre na medida de uma esfera ideal e do grão de soja, bem como imagens reais dos grãos no início da hidratação e após tempos muito longos de absorção de umidade que foram usadas na obtenção dos diâmetros médios experimentais. Os grãos partem de uma forma geométrica muito próxima à de uma esfera. Ao longo do processo os grãos mudam de uma forma esférica para uma forma mais próxima a de um elipsoide. Assim, o crescimento mais acelerado é captado pela análise da imagem dos grãos e é contabilizado na estimativa do diâmetro médio. As regiões em cinza na Figura 6.11 ilustram os acréscimos que estão presentes na imagem de um grão de soja em comparação ao que seria medido se o grão se comportasse, o tempo todo, como uma esfera.

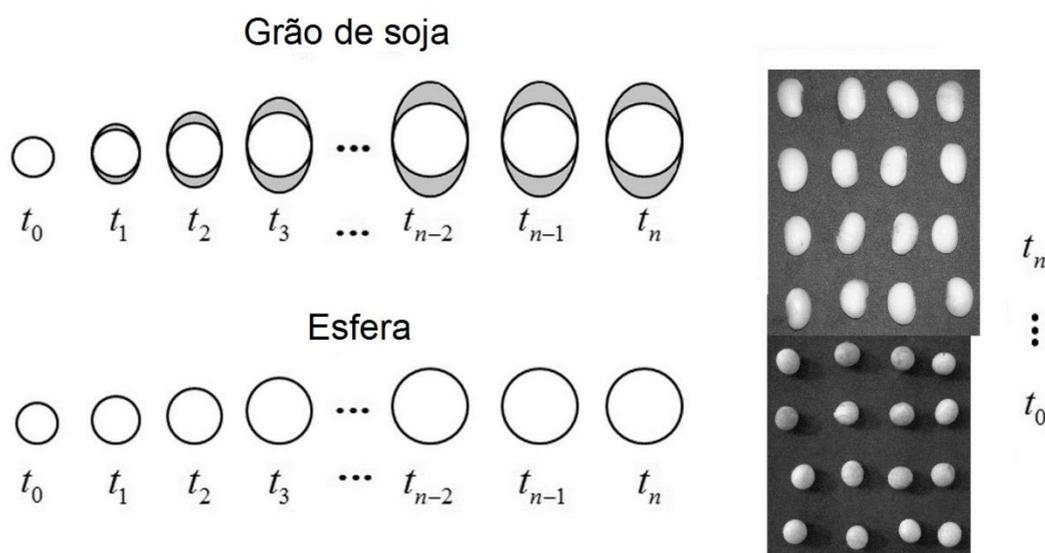


Figura 6.11: Crescimento desproporcional do grão de soja comparado com crescimento de uma esfera ideal.

Os desvios entre os valores de raio provenientes do modelo e os obtidos por análise da imagem dos grãos surgem, pois tanto a equação da difusão quanto a equação diferencial para o comportamento do raio (contorno) em função do tempo são deduzidas pressupondo-se que a geometria dos grãos é esférica ao longo de todo o processo de absorção de umidade. Por mais que o programa Image-Pro Plus 5.0 forneça valores de diâmetro médio, os valores obtidos para os grãos de soja que já sofreram o crescimento desproporcional do tegumento têm diâmetros médios maiores do que o esperado para uma esfera ideal, devido à contribuição na imagem das partes do grão que o fazem se aproximar mais de um elipsoide do que da esfera.

6.1.3 Conclusões parciais

O modelo MEV1 mostrou-se adequado para o cálculo dos perfis de umidade tanto em função do tempo para várias posições radiais, quanto para o cálculo dos perfis de umidade em função da posição radial para vários valores de tempo. O modelo foi capaz de calcular as novas posições que surgiam conforme o grão aumentava de tamanho devido à absorção de umidade bem como calcular os valores de umidade para estas novas posições radiais. Os perfis médios representaram as principais tendências dos dados experimentais para todas as temperaturas. Os ajustes foram satisfatórios tanto pelo baixo valor das médias dos erros quadráticos quanto pelo fato de que os resíduos entre os valores médios calculados pelo modelo se distribuíram normalmente em torno da média zero.

Quando comparados com os valores de raio obtidos experimentalmente, os valores previstos pelo modelo foram menores do que os experimentais, sendo que os desvios são potencialmente causados pelo crescimento irregular do tegumento dos grãos numa direção preferencial a partir de certo instante do processo de hidratação.

6.2 Modelo MEV2

6.2.1 Dedução do modelo e solução numérica

O modelo MEV2 foi obtido também por um balanço de massa num elemento diferencial do grão de soja, considerado esférico. Porém, o que diferencia o modelo MEV2 do modelo MEV1 é a consideração de que a difusividade é uma função da umidade, conforme apresenta a Equação (6.20). Esta dependência foi proposta inicialmente por Hsu (1983a) na

modelagem da hidratação de grãos de soja após observações experimentais que relacionavam a difusividade com o teor de umidade dos grãos.

$$D(X) = D_0 e^{k_1 X} \quad (6.20)$$

Levando em consideração a dependência exponencial da difusividade com a umidade, é possível escrever a equação da difusão da seguinte forma:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_0 e^{k_1 X} \left[\frac{\partial X}{\partial r} \left(\frac{2}{r} + k_1 \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (6.21)$$

Assim como no desenvolvimento do modelo MEV1, a Equação (6.21) deve ser modificada pelo MMEV para considerar o movimento da malha na qual está definida, ou seja, incluir no modelo o aumento de tamanho dos grãos. Para isto será utilizada novamente a modificação proposta por Murray e Landis (1959) baseada nas Equações (6.2) e (6.3). Com isto o modelo MEV2 é definido pela Equação (6.22). A condição inicial estabelece que no início do processo de hidratação os grãos possuem umidade conhecida e uniformemente distribuída conforme Equação (6.5). A condição de contorno no centro do grão esférico é a condição de simetria conforme Equação (6.6). A condição de contorno na superfície é dada pela Equação (6.23) e define o fluxo convectivo na superfície, caracterizando uma condição de contorno do terceiro tipo.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{r_i}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} \frac{\partial X}{\partial r} + D_0 e^{k_1 X} \left[\frac{\partial X}{\partial r} \left(\frac{2}{r} + k_1 \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (6.22)$$

$$X(r(t), 0) = X_0 \quad r(t) \geq 0 \quad (6.5)$$

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = 0 \quad t > 0 \quad (6.6)$$

$$-\rho_{SS} D_0 e^{k_1 X} \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = K_S (X_S - X_{eq}) \quad (6.23)$$

Para completar o modelo é necessário definir a equação que descreve o movimento do raio dos grãos em função do tempo. Novamente um balanço de massa global foi feito no grão de soja esférico. A equação diferencial resultante e sua condição inicial são apresentadas pelas Equações (6.24) e (6.25).

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{\rho_{SS}}{\rho_{H_2O}} D_0 e^{k_1 X_{eq}} \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R(t)} \quad (6.24)$$

$$R(0) = R_0 \quad (6.25)$$

Para contornar o problema da indeterminação que a condição de contorno no centro dos grãos (Equação (6.6)) causa na equação da difusão (Equação (6.22)), utilizou-se novamente a regra de L'Hôpital para gerar a equação válida no centro do grão esférico. A equação resultante é apresentada a seguir.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 3D_0 e^{k_1 X} \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \quad (6.26)$$

A preparação do modelo MEV2 para sua solução numérica foi feita de maneira semelhante ao que foi feito para o modelo MEV1. A malha foi dividida em $N + 1$ pontos na coordenada radial e em $M + 1$ pontos na coordenada temporal. A condição inicial na forma numérica é dada pela Equação (6.11) para este modelo também.

$$X_i^1 = X_0 \quad i = 1, 2, \dots, N + 1 \quad (6.11)$$

Utilizando o resultado da discretização da condição de contorno no centro do grão esférico (Equação (6.6)) é possível escrever a igualdade $X_2^j = X_0^j$. A substituição desta igualdade na Equação (6.26) após sua discretização fornece a equação da difusão válida para o centro do grão em sua forma numérica, apresentada pela Equação (6.27).

$$X_1^{j+1} = X_1^j + \frac{6D_0 e^{k_1 X_1^j} \Delta t}{(\Delta r^j)^2} (X_2^j - X_1^j) \quad (6.27)$$

A variação do argumento de raio que reflete o aumento da malha (tamanho do grão) é dado por $\Delta r^j = R^j / N$.

A equação da difusão que é válida para os pontos internos da malha ($2 \leq i \leq N$) é apresentada pela Equação (6.28).

$$X_i^{j+1} = X_i^j + \frac{r_i^j v^j \Delta t}{2R^j \Delta r^j} (X_{i+1}^j - X_{i-1}^j) + D_0 e^{k_1 X_i^j} \left[\frac{X_{i+1}^j - X_{i-1}^j}{2\Delta r^j} \left(\frac{2}{r_i^j} + k_1 \frac{X_{i+1}^j - X_{i-1}^j}{2\Delta r^j} \right) + \frac{X_{i+1}^j - 2X_i^j + X_{i-1}^j}{(\Delta r^j)^2} \right] \quad (6.28)$$

Sendo a posição de cada ponto da malha definida por $r_i^j = (i-1)\Delta r^j$

O termo v^j representa a velocidade com que um dos contornos do sistema se move (raio dos grãos). A equação que define a velocidade do contorno é obtida por meio da Equação (6.24) e é apresentada pela Equação (6.29). Nesta equação foi utilizada uma aproximação por diferenças finitas de três pontos para aumentar a precisão dos cálculos.

$$v^j = \left(\frac{dR}{dt} \right)^j = \frac{\rho_{SS}}{\rho_{H_2O}} D_0 e^{k_1 X_{eq}} \frac{3X_{N+1}^j - 4X_N^j + X_{N-1}^j}{2\Delta r^j} \quad (6.29)$$

A condição de contorno na superfície, obtida após a discretização da Equação (6.23) é apresentada pela Equação (6.30).

$$X_{N+1}^j = \frac{4X_N^j - X_{N-1}^j + 2B_1 \Delta r^j X_{eq}}{3 + 2B_1 \Delta r^j} \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (6.30)$$

$$\text{Sendo } B_1 = \frac{K_S}{\rho_{SS} D_0 e^{k_1 X_{eq}}}.$$

O raio dos grãos é calculado a cada passo pela Equação (6.31).

$$R^{j+1} = R^j + \Delta t v^j \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (6.31)$$

Por falta de solução analítica para o modelo MEV2, optou-se por dar início ao procedimento numérico utilizando-se valores de umidade calculados pelo caso em que não se considera variação da malha, ou seja, pelo caso constante do modelo MEV2. O caso constante consiste em um modelo formado pelas Equações (6.21), (6.5), (6.6), (6.23) e (6.26) e foi resolvido pelo comando “ode45” do MATLAB[®].

6.2.2 Resultados e discussão

O modelo MEV2 foi resolvido por um esquema numérico explícito compilado no programa MATLAB[®]. Os valores para as divisões na coordenada radial e temporal foram $N=100$ e $M=80.000$, como já apresentado na seção 6.1.2. O método de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963) foi utilizado para a solução do problema de regressão não linear para o ajuste dos parâmetros do modelo. A função objetivo apresentada pela Equação (6.17) foi minimizada pelo comando “nlinfit” que se utiliza do método de Levenberg-Marquardt para a solução de problemas de regressão não linear. Juntamente com o comando “nlparci”, o “nlinfit” também fornece resultados das inferências estatísticas sobre o ajuste de parâmetros do modelo. Os valores de umidade média fornecidos pelo modelo foram calculados como a média da umidade no volume dos grãos (Equação (6.18)). A integral presente na Equação (6.18) foi avaliada numericamente utilizando-se o comando “trapz” do programa MATLAB[®] que usa o método dos trapézios para o cálculo de integrais. A comparação entre os valores de raio fornecidos pelo modelo e os valores obtidos pela Equação (4.1) foi feita por meio da análise do desvio percentual entre eles. O cálculo do desvio foi feito por meio da Equação (6.19).

Como já discutido anteriormente, a falta de sensibilidade de modelos da difusão ao parâmetro K_s , na descrição da hidratação de soja, motivou a fixação deste parâmetro com valores provenientes da literatura (COUTINHO et al., 2009). Assim, os parâmetros ajustáveis do modelo MEV2 são D_0 e k_1 . Os valores da umidade inicial, umidade de equilíbrio e valores do parâmetro K_s foram apresentados pela Tabela 6.1.

Os valores dos parâmetros obtidos para os cultivares convencional e transgênico estão consistentes com os disponíveis na literatura (Tabela 6.4). O efeito da temperatura é o aumento dos valores de D_0 , o que é esperado uma vez que é este parâmetro que dá a característica da ordem de grandeza da difusividade para a difusividade como uma função

exponencial da umidade. Porém, enquanto os valores de k_1 aumentaram nos trabalhos desenvolvidos por Nicolin et al. (2013) e Nicolin et al. (2015), este parâmetro apresentou queda em função da temperatura para a modelagem utilizando-se o MMEV para considerar o aumento de tamanho dos grãos. O comportamento dos parâmetros D_0 e k_1 pode ser visualizado na Figura 6.12 e Figura 6.13, respectivamente.

Tabela 6.4: Comparação de D_0 e k_1 com valores da literatura.

T (°C)	Nicolin et al. (2013) (CD 202 V constante)		Nicolin et al. (2015) (CD 202 V variável)		Presente trabalho (CD 202)	Presente trabalho (CD 202)	Presente trabalho (CD 202RR)	Presente trabalho (CD 202 RR)
	D_0	k_1	D_0	k_1	D_0	k_1		
10	$3,356 \cdot 10^{-11}$	0,100	$6,286 \cdot 10^{-10}$	0,013	$2,448 \cdot 10^{-11}$	0,300	$1,783 \cdot 10^{-11}$	0,336
20	$5,494 \cdot 10^{-11}$	0,160	$10,610 \cdot 10^{-10}$	0,022	$4,301 \cdot 10^{-11}$	0,218	$2,527 \cdot 10^{-11}$	0,226
30	$6,985 \cdot 10^{-11}$	0,264	$15,328 \cdot 10^{-10}$	0,030	$5,904 \cdot 10^{-11}$	0,0472	$5,092 \cdot 10^{-11}$	0,0288
40	$9,921 \cdot 10^{-11}$	0,384	$29,255 \cdot 10^{-10}$	0,037	$6,739 \cdot 10^{-11}$	0,00698	$6,326 \cdot 10^{-11}$	0,00301
50	$13,518 \cdot 10^{-11}$	0,302	$39,881 \cdot 10^{-10}$	0,042	$13,960 \cdot 10^{-11}$	0,00394	$10,960 \cdot 10^{-11}$	0,00113

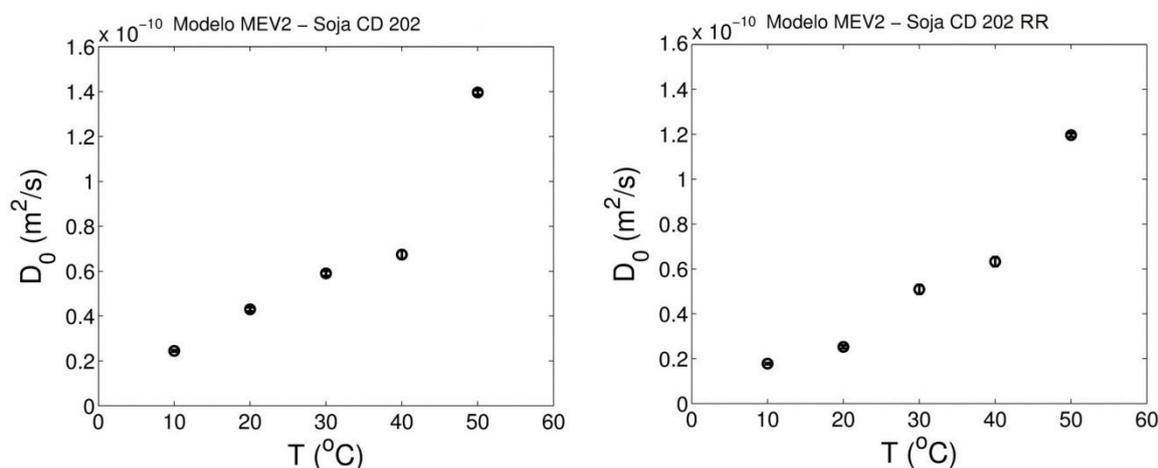


Figura 6.12: Comportamento de D_0 em função da temperatura para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.

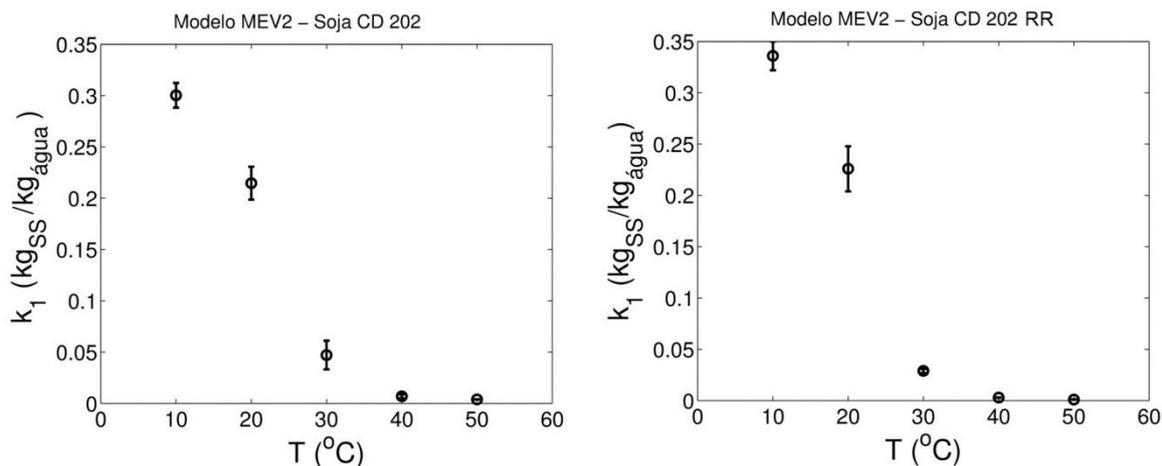


Figura 6.13: Comportamento de k_1 em função da temperatura para os cultivares CD 202 e CD 202 RR.

Os perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais foram calculados pelo modelo MEV2 e os resultados obtidos foram similares para ambos os cultivares convencional e transgênico (Figura 6.14). Mais uma vez é possível observar o comportamento característico da condição de contorno na superfície, que não assume o valor da umidade de equilíbrio imediatamente.

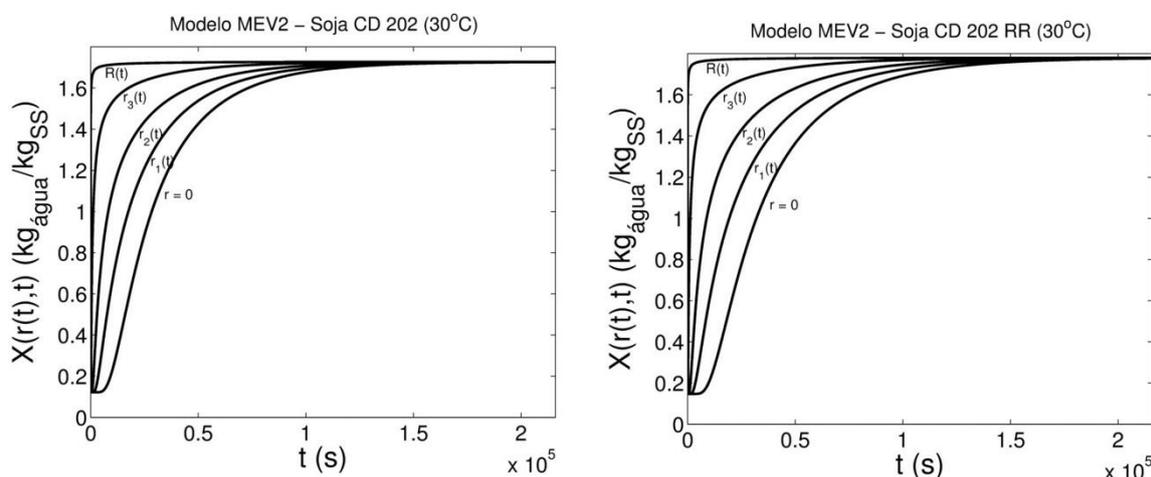


Figura 6.14: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C .

Foi possível também calcular os perfis de umidade em função da posição radial para vários valores de tempo (Figura 6.15). Ao longo do tempo de imersão dos grãos em água, a absorção causa o aumento dos grãos de soja e o modelo MEV2 também contempla o cálculo

tanto das novas posições radiais que surgem com o aumento dos grãos, quanto os valores de umidade presentes nessas novas posições.

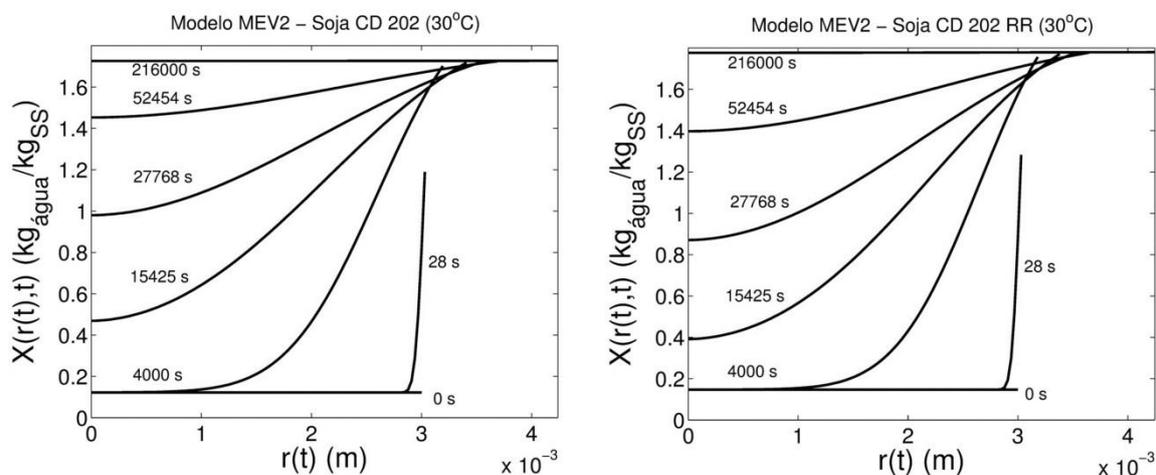


Figura 6.15: Perfis de umidade em função da posição radial para vários valores de tempo dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

Os perfis médios de umidade foram obtidos pela Equação (6.18) e são apresentados para a temperatura de 30°C para os cultivares CD 202 e CD 202 RR pela Figura 6.16. Esta figura traz também os intervalos de predição com 95% de confiança. É possível observar que o modelo MEV2 representa as principais tendências dos dados experimentais e sua capacidade descritiva se estendeu às demais temperaturas. A sobreposição dos intervalos de predição sugere que não é possível afirmar que o conjunto de dados obtidos apresentam diferenças estatísticas com um nível de confiança de 95% (GAUCHI; VILA; COROLLER, 2010). Ou seja, o fato de os cultivares se diferenciarem pela transgenia presente em um deles não faz com que a curva de absorção de umidade seja estatisticamente diferente. Isto sugere que a transgenia não influencia no comportamento da cinética de hidratação dos cultivares CD 202 e CD 202 RR. Este comportamento se manteve para as demais temperaturas consideradas.

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo MEV2 aos dados de hidratação das sojas CD 202 e CD 202 RR foi feito o teste de Shapiro-Wilk com nível de confiança de 95%. Como já comentado, o teste avalia se os resíduos entre os valores calculados pelo modelo e os dados experimentais fazem parte de uma distribuição normal em torno da média zero. Se isto acontecer, significa que a maioria dos resíduos ou possui valores muito próximos de zero ou é exatamente zero, o que é desejável. A distribuição dos resíduos em torno da média zero

representa que o modelo se adequa satisfatoriamente aos dados experimentais, apresentando poucos desvios entre os valores calculados e os valores obtidos experimentalmente. Para isto, é necessário que o resultado do teste seja $\text{valor-p} \geq 0,05$ (SACULINGGAN; BALASE, 2013; SHAPIRO; WILK, 1965). A Tabela 6.5 apresenta os valores-p calculados pelo teste de Shapiro-Wilk e os valores da média dos resíduos quadráticos (MSE). Pelos baixos valores de MSE e valores-p maiores que 0,05, entende-se que o modelo MEV2 também descreve as principais tendências dos dados experimentais adequadamente.

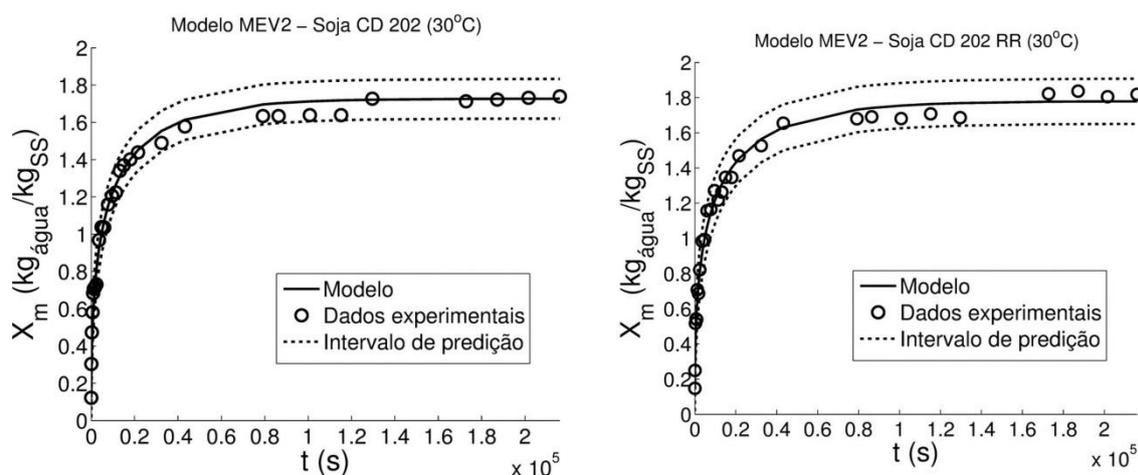


Figura 6.16: Perfis médios de umidade comparados com dados experimentais para $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Tabela 6.5: Valores-p e MSE para os ajustes aos dados dos cultivares CD 202 e CD 202 RR.

Teste de Shapiro-Wilk a 95% e MSE				
CD 202		CD 202 RR		
T ($^{\circ}\text{C}$)	valor-p	MSE. 10^3	valor-p	MSE. 10^3
10	0,131	1,161	0,089	2,631
20	0,509	1,673	0,237	7,063
30	0,313	1,769	0,498	6,648
40	0,070	4,942	0,995	6,000
50	0,084	3,755	0,096	3,930

Os resíduos entre os valores calculados pelo modelo MEV2 e os dados experimentais ainda foram analisados pela construção do histograma que compara a frequência dos resíduos em relação à curva da distribuição normal (Figura 6.17), para que se possa visualizar a adequação da distribuição dos resíduos à distribuição normal. Foi também construído o gráfico quantil x quantil que comparar os quantis provenientes da distribuição normal com os quantis calculados pelos resíduos (Figura 6.18). A “curva em forma de sino” que representa a

distribuição normal deve apresentar a maioria dos valores em torno da média zero. Isto indica que os valores dos resíduos aparecem com maior frequência muito próximos ou iguais a zero. Os valores dos quantis dos resíduos em relação aos quantis da distribuição normal devem se aproximar de uma reta para caracterizar que os resíduos se distribuem normalmente (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Estes dois fatores acontecem como pode ser observado na Figura 6.17 e Figura 6.18. Esta análise é qualitativa e serve para visualizar a adequação dos resíduos do modelo em relação aos dados experimentais à distribuição normal. Estes comportamentos se mantiveram para as demais temperaturas.

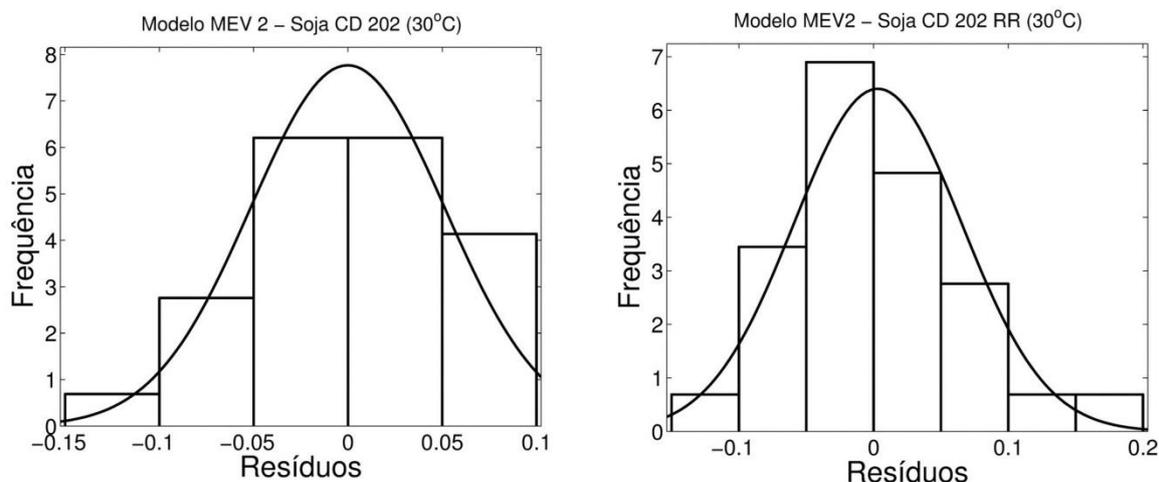


Figura 6.17: Histogramas de ajuste dos resíduos a uma distribuição normal para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

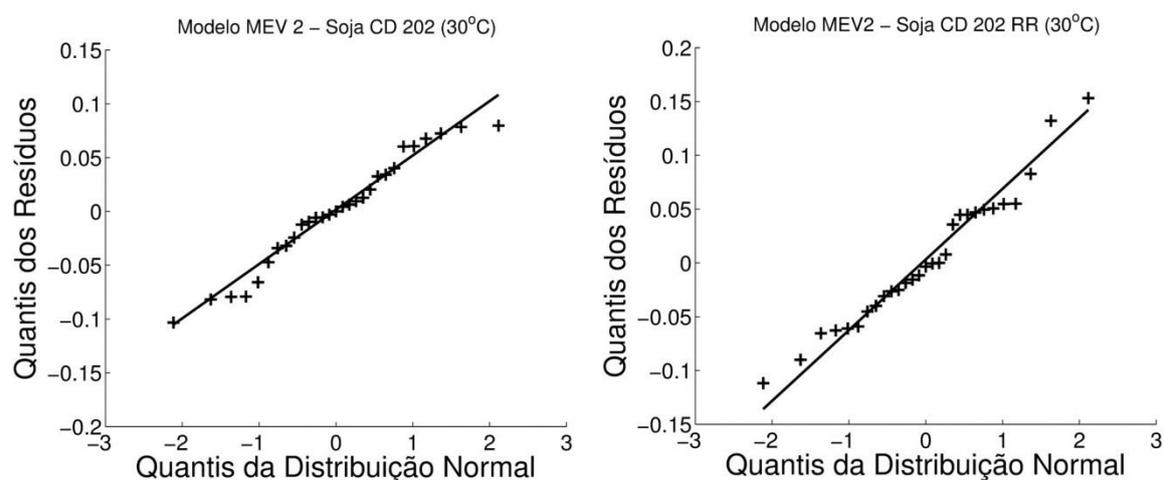


Figura 6.18: Curva quantil x quantil para análise dos resíduos dos cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

O modelo MEV2 também forneceu o comportamento do raio dos grãos função do tempo (Equação (6.24)) que foram comparados com os valores obtidos experimentalmente e representados pela Equação (4.1). A Figura 6.19 apresenta a comparação entre os valores de raio calculados pelo modelo MEV2 com os valores da Equação (4.1), que foi ajustada aos dados experimentais obtidos por análise de imagem para facilitar a comparação dos resultados. É possível observar que os valores previstos pelo modelo MEV2 foram menores do que os observados experimentalmente. Os desvios foram maiores principalmente na região de transição entre aumento do raio dos grãos altamente transiente e o valor máximo atingido na região estacionária da hidratação. O modelo previu valores mais próximos dos experimentais principalmente para o cultivar CD 202. O raio inicial dos grãos foi $R_0 = 3$ mm em média para ambos os cultivares. O modelo MEV2 previu um raio máximo atingido pelos grãos do cultivar CD 202 de $R_{\text{máx}} = 4,2$ mm e o valor de raio máximo experimental foi de $R_{\text{máx}} = 4,4$ mm. Isto corresponde a aumentos de 41,3 e 45,5% respectivamente no raio dos grãos. Para o cultivar CD 202 RR, o valor máximo de raio previsto pelo modelo foi $R_{\text{máx}} = 4,2$ mm e o valor máximo do raio experimental foi de $R_{\text{máx}} = 4,5$ mm. Estes valores correspondem a aumentos de 41,5 e 49,1% respectivamente. Os desvios entre as previsões do modelo e os valores experimentais podem ser observados na Figura 6.20. Como já comentado, o modelo apresentou desvios menores para a previsão do aumento do raio com o tempo para o cultivar CD 202 sendo que o desvio máximo observado foi de $\approx 13,2\%$ na região de transição entre o regime altamente transiente do processo de hidratação e seu estado estacionário e de $\approx 2,9\%$ entre os valores máximos atingidos pelos grãos. Para o cultivar CD 202 RR os desvios foram de $\approx 15,1\%$ na região de transição e $\approx 5,1\%$ entre os valores máximos atingidos pelos grãos na região estacionária do processo de hidratação.

Os desvios presentes nas previsões do raio em função do tempo pelo modelo MEV2 quando comparados com os dados experimentais são, novamente, principalmente atribuídos ao aumento desproporcional do tegumento dos grãos numa direção preferencial a partir de certo momento da hidratação. Este aumento desproporcional é registrado na imagem obtida para a obtenção experimental do raio dos grãos, logo é contabilizado. Como o modelo é fundamentado considerando-se geometria esférica para os grãos de soja, ele não leva em conta qualquer deformidade da geometria dos grãos ao longo do processo. A ilustração deste aumento irregular dos grãos bem como uma imagem dos grãos no início e no fim do processo de hidratação pode ser vista na Figura 6.11, apresentada na seção 6.1.2. Este aumento desproporcional que os grãos de soja sofrem ao absorverem umidade foi relatado nos

trabalhos de Urasa et al. (2000a, 2000b). Neste trabalho os autores obtiveram valores do raio dos grãos por meio de análise de imagem e ressaltam o aumento desproporcional de uma das dimensões do grão de soja, que corresponde ao tegumento do grão.

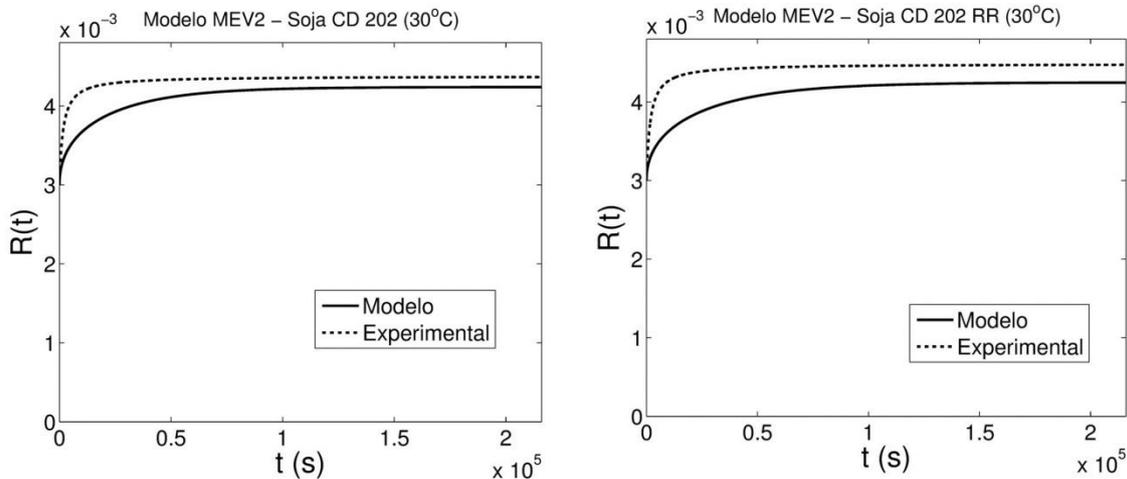


Figura 6.19: Raio em função do tempo calculado e experimental para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

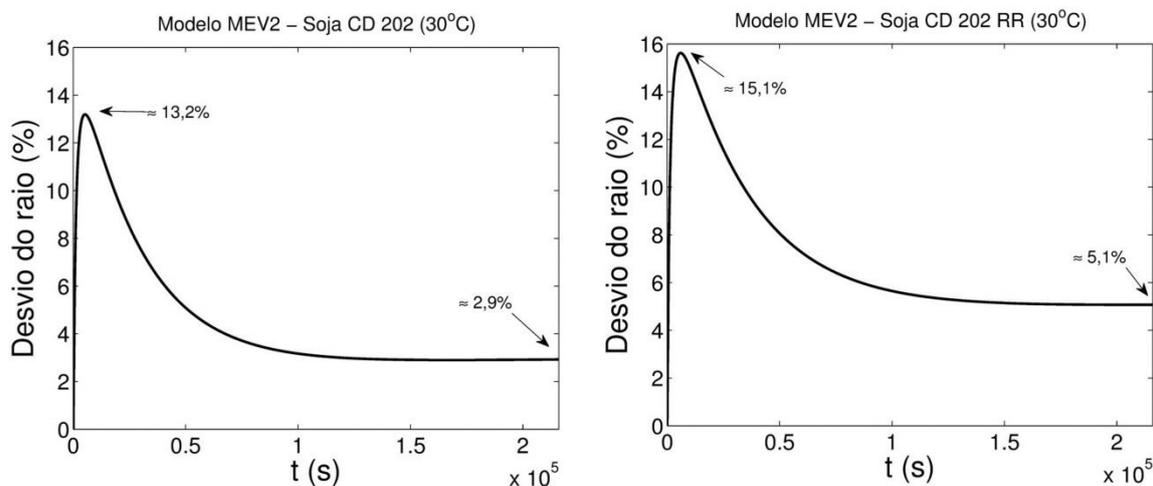


Figura 6.20: Desvios entre valores calculados pelo modelo e experimentais para os cultivares CD 202 e CD 202 RR – 30°C.

6.2.3 Conclusões parciais

Foi possível desenvolver um modelo que considerasse tanto a variação do tamanho dos grãos (por meio do MMEV) quanto a dependência da difusividade em função da umidade. Os resultados obtidos se adequaram satisfatoriamente aos dados experimentais. Os

perfis de umidade no interior do grão foram satisfatoriamente obtidos, principalmente para as novas posições radiais que surgem com o aumento dos grãos devido à absorção de umidade.

O modelo MEV2 também previu valores menores de raio dos grãos em função do tempo quando comparados com os valores experimentais obtidos por análise de imagem. Mais uma vez os principais desvios entre valores de raio previstos pelo modelo e valores experimentais residem no aumento desproporcional dos grãos em uma direção preferencial a partir de certo momento do processo de hidratação.

6.3 A escolha do melhor modelo

Como já apresentado na seção 3.3.4, o Critério de Informação de Akaike (*Akaike Information Criterion* – AIC, (AKAIKE, 1973)) foi utilizado para escolher qual dos modelos foi o melhor entre os modelos MEV1 e MEV2 para a descrição da hidratação dos cultivares CD 202 e CD 202 RR. O método pode ser aplicado para o caso do presente trabalho uma vez que analisa dois modelos que diferem muito pouco: diferem pela adição da dependência da difusividade com a umidade no modelo MEV2. O teste é adequado para a escolha do melhor modelo para o caso em que as opções de modelo consistem em um modelo mais complexo e uma versão mais simples deste mesmo modelo. Outra exigência para que o teste possa ser aplicado e que forneça resultados consistentes é que os modelos que estão sendo avaliados sejam modelos que se destinam a descrever o mesmo conjunto de dados experimentais, que também é o caso do presente trabalho (BURNHAM; ANDERSON, 2002; MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003). Logo, o teste foi escolhido para a seleção do melhor modelo entre os modelos MEV1 e MEV2. A Tabela 6.6 apresenta os valores do teste de Akaike para cada modelo e o valor do ΔAIC , calculados pela Equação (3.66).

Tabela 6.6: Valores do teste de Akaike para a escolha do melhor modelo.

T (°C)	CD 202			CD 202 RR		
	MEV1	MEV2	ΔAIC	MEV1	MEV2	ΔAIC
10	-173,96	-162,00	11,96	-161,47	-155,41	6,06
20	-176,63	-161,39	15,23	-158,56	-139,64	18,92
30	-168,77	-159,78	8,99	-159,31	-141,39	17,92
40	-144,64	-144,62	0,02	-146,00	-139,25	6,75
50	-154,61	-152,96	1,65	-166,93	-156,63	10,30

Como é possível observar na Tabela 6.6, os valores do teste de Akaike foram menores para o modelo MEV1 em todas as temperaturas e, conseqüentemente, os valores de ΔAIC foram positivos para todas elas. Isto indica que o modelo MEV1 tem maior probabilidade de ser o modelo mais adequado para representar o conjunto de dados experimentais considerado. Outra interpretação deste resultado é a de que há mais probabilidade de que o conjunto de dados experimentais seja originário do modelo MEV1. Valores positivos para ΔAIC , quando se comparam o modelo mais complexo, MEV2, com sua versão mais simples, modelo MEV1, indicam que a adição de mais complexidade ao modelo mais simples (representada pela adição da dependência da difusividade com a umidade) não faz com que o valor final da função objetivo ao fim do ajuste dos parâmetros diminua, ou seja, forneça um melhor ajuste. A adição de complexidade ao modelo mais simples pode ser também interpretada pela adição de mais parâmetros ao modelo, o que afeta diretamente o cálculo dos valores do teste de Akaike. Concluindo, a adição de maior complexidade (mais parâmetros) deve ser acompanhada de uma diminuição dos resíduos entre os valores calculados e os dados experimentais considerados (valor da função objetivo ao fim do ajuste), caso contrário, não se justifica utilizar um modelo mais complexo para a descrição de um conjunto de dados (BURNHAM; ANDERSON, 2002; MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003).

6.4 Aplicação do melhor modelo a outros cultivares de soja transgênica

O modelo MEV1 se mostrou o modelo mais adequado para a descrição matemática das curvas de hidratação de grãos de soja quando se considerou um contorno móvel para o sistema. Por isso, decidiu-se utilizá-lo para a obtenção dos valores de difusividade em função da temperatura dos demais cultivares de soja transgênica (BMX Ativa RR, BMX Energia RR, BMX Potência RR, BRS 284, CD 2585 RR e Don Mario 5-8i). A Figura 6.21 apresenta o comportamento das difusividades obtidas para cada um destes cultivares em todas as temperaturas consideradas experimentalmente. É possível observar que para todos os cultivares a difusividade aumentou em função da temperatura. Para temperaturas mais baixas os valores ajustados foram muito próximos, sendo que as maiores diferenças identificadas foram nos valores de difusividade para a temperatura de 50°C. Nesta temperatura os cultivares BRS 284 e BMX Potência RR apresentaram valores menores de difusividade, enquanto os demais cultivares apresentaram valores de difusividade numa ordem de grandeza semelhante e maior do que estes dois primeiros.

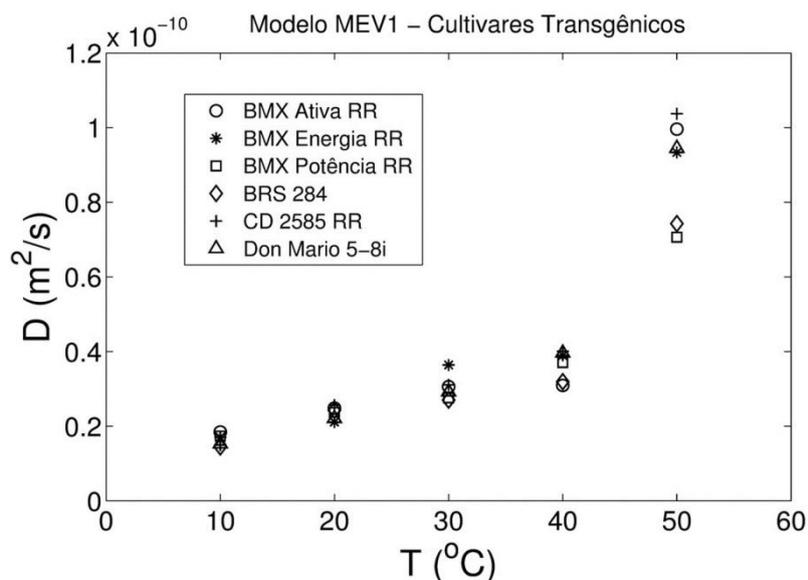


Figura 6.21: Difusividade em função da temperatura para diversos cultivares transgênicos.

As Tabelas 6.7 a 6.12 apresentam os valores de difusividade ajustados para os demais cultivares de soja que foram expostos na Figura 6.21 juntamente com os intervalos de confiança e desvios padrão obtidos para cada valor. Como é possível observar na figura, as difusividades obtidas apresentaram um comportamento bastante similar umas em relação às outras. Somente na temperatura de 50°C que há o afastamento maior das difusividades dos cultivares BMX Potência RR e BRS 284. Pelas tabelas é possível verificar a similaridade dos valores obtidos para todas as sojas. A qualidade dos ajustes foi satisfatória como pode ser observado pelos baixos valores das médias dos resíduos quadráticos (MSE). Por meio dos intervalos de confiança é possível analisar se há ou não diferenças estatísticas entre os valores de difusividades ajustados. Se há sobreposição dos intervalos de confiança a 95%, não é possível afirmar que os valores sejam estatisticamente diferentes, ou seja, eles são equivalentes (MONTGOMERY; RUNGER, 2003). Analisando a faixa estabelecida pelo intervalo de confiança para as difusividades de todos os cultivares numa dada temperatura é possível observar que os intervalos de confiança se sobrepõem para todos os cultivares mesmo que esta sobreposição ocorra numa faixa pequena. Assim, por mais que para a temperatura de 50°C possa parecer que os valores diferem significativamente, estatisticamente eles não apresentam diferença, ou seja, são estatisticamente equivalentes.

As curvas cinéticas de hidratação foram obtidas para estes cultivares. A Figura 6.22 apresenta todas as curvas calculadas pelo modelo MEV1 comparadas com dados de umidade em função do tempo para a temperatura de 30°C. Como é possível observar, para todos os

casos o modelo MEV1 foi capaz de descrever as principais tendências dos dados de umidade em função do tempo, mesmo que para alguns cultivares haja desvios dos dados experimentais em relação ao modelo.

Tabela 6.7: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BMX Ativa RR.

BMX Ativa RR					
T (°C)	D (m ² /s)	Intervalo de Confiança a 95%		D.P.	MSE
		mínimo	máximo		
10	1,844.10 ⁻¹¹	1,396.10 ⁻¹¹	2,292.10 ⁻¹¹	2,187.10 ⁻¹²	1,391.10 ⁻²
20	2,485.10 ⁻¹¹	2,007.10 ⁻¹¹	2,963.10 ⁻¹¹	2,334.10 ⁻¹²	8,498.10 ⁻³
30	3,060.10 ⁻¹¹	2,593.10 ⁻¹¹	3,528.10 ⁻¹¹	2,281.10 ⁻¹²	6,227.10 ⁻³
40	3,091.10 ⁻¹¹	2,558.10 ⁻¹¹	3,624.10 ⁻¹¹	2,602.10 ⁻¹²	9,882.10 ⁻³
50	9,959.10 ⁻¹¹	5,492.10 ⁻¹¹	1,443.10 ⁻¹¹	2,181.10 ⁻¹²	4,665.10 ⁻²

Tabela 6.8: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BMX Energia RR.

BMX Energia RR					
T (°C)	D (m ² /s)	Intervalo de Confiança a 95%		D.P.	MSE
		mínimo	máximo		
10	1,701.10 ⁻¹¹	1,319.10 ⁻¹¹	2,082.10 ⁻¹¹	1,864.10 ⁻¹²	1,260.10 ⁻²
20	2,110.10 ⁻¹¹	1,708.10 ⁻¹¹	2,512.10 ⁻¹¹	1,961.10 ⁻¹²	8,771.10 ⁻³
30	3,640.10 ⁻¹¹	2,865.10 ⁻¹¹	4,414.10 ⁻¹¹	3,781.10 ⁻¹²	1,137.10 ⁻²
40	3,899.10 ⁻¹¹	3,325.10 ⁻¹¹	4,472.10 ⁻¹¹	2,800.10 ⁻¹²	6,213.10 ⁻³
50	9,332.10 ⁻¹¹	7,545.10 ⁻¹¹	11,120.10 ⁻¹¹	8,724.10 ⁻¹²	8,495.10 ⁻³

Tabela 6.9: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BMX Potência RR.

BMX Potência RR					
T (°C)	D (m ² /s)	Intervalo de Confiança a 95%		D.P.	MSE
		mínimo	máximo		
10	1,735.10 ⁻¹¹	1,345.10 ⁻¹¹	2,124.10 ⁻¹¹	1,900.10 ⁻¹²	1,093.10 ⁻²
20	2,372.10 ⁻¹¹	2,033.10 ⁻¹¹	2,710.10 ⁻¹¹	1,653.10 ⁻¹²	4,487.10 ⁻³
30	2,761.10 ⁻¹¹	2,294.10 ⁻¹¹	3,228.10 ⁻¹¹	2,279.10 ⁻¹²	8,061.10 ⁻³
40	3,706.10 ⁻¹¹	3,280.10 ⁻¹¹	4,132.10 ⁻¹¹	2,078.10 ⁻¹²	4,141.10 ⁻³
50	7,063.10 ⁻¹¹	5,981.10 ⁻¹¹	8,146.10 ⁻¹¹	5,285.10 ⁻¹²	6,022.10 ⁻³

Tabela 6.10: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar BRS 284.

BRS 284					
T (°C)	D (m ² /s)	Intervalo de Confiança a 95%		D.P.	MSE
		mínimo	máximo		
10	1,444.10 ⁻¹¹	1,079.10 ⁻¹¹	1,809.10 ⁻¹¹	1,779.10 ⁻¹²	1,472.10 ⁻²
20	2,425.10 ⁻¹¹	1,949.10 ⁻¹¹	2,901.10 ⁻¹¹	2,322.10 ⁻¹²	8,616.10 ⁻³
30	2,701.10 ⁻¹¹	2,204.10 ⁻¹¹	3,197.10 ⁻¹¹	2,424.10 ⁻¹²	9,284.10 ⁻³
40	3,191.10 ⁻¹¹	2,616.10 ⁻¹¹	3,765.10 ⁻¹¹	2,803.10 ⁻¹²	1,069.10 ⁻²
50	7,427.10 ⁻¹¹	5,986.10 ⁻¹¹	8,869.10 ⁻¹¹	7,037.10 ⁻¹²	9,405.10 ⁻³

Tabela 6.11: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar CD 2585 RR.

CD 2585 RR					
T (°C)	D (m ² /s)	Intervalo de Confiança a 95%		D.P.	MSE
		mínimo	máximo		
10	1,496.10 ⁻¹¹	1,145.10 ⁻¹¹	1,847.10 ⁻¹¹	1,714.10 ⁻¹²	1,580.10 ⁻²
20	2,563.10 ⁻¹¹	2,048.10 ⁻¹¹	3,078.10 ⁻¹¹	2,514.10 ⁻¹²	1,008.10 ⁻²
30	3,110.10 ⁻¹¹	2,659.10 ⁻¹¹	3,562.10 ⁻¹¹	2,204.10 ⁻¹²	5,813.10 ⁻³
40	4,006.10 ⁻¹¹	3,356.10 ⁻¹¹	4,656.10 ⁻¹¹	3,174.10 ⁻¹²	7,894.10 ⁻³
50	10,370.10 ⁻¹¹	8,105.10 ⁻¹¹	12,640.10 ⁻¹¹	1,106.10 ⁻¹²	1,091.10 ⁻³

Tabela 6.12: Difusividades, intervalos de confiança, desvios e MSE – cultivar Don Mario 5-8i.

Don Mario 5-8i					
T (°C)	D (m ² /s)	Intervalo de Confiança a 95%		D.P.	MSE
		mínimo	máximo		
10	1,528.10 ⁻¹¹	1,167.10 ⁻¹¹	1,888.10 ⁻¹¹	1,760.10 ⁻¹²	1,579.10 ⁻²
20	2,209.10 ⁻¹¹	1,851.10 ⁻¹¹	2,567.10 ⁻¹¹	1,748.10 ⁻¹²	6,639.10 ⁻³
30	2,920.10 ⁻¹¹	2,483.10 ⁻¹¹	3,356.10 ⁻¹¹	2,132.10 ⁻¹²	5,955.10 ⁻³
40	3,959.10 ⁻¹¹	3,390.10 ⁻¹¹	4,529.10 ⁻¹¹	2,781.10 ⁻¹²	6,116.10 ⁻³
50	9,445.10 ⁻¹¹	7,391.10 ⁻¹¹	11,500.10 ⁻¹¹	1,003.10 ⁻¹¹	1,100.10 ⁻²

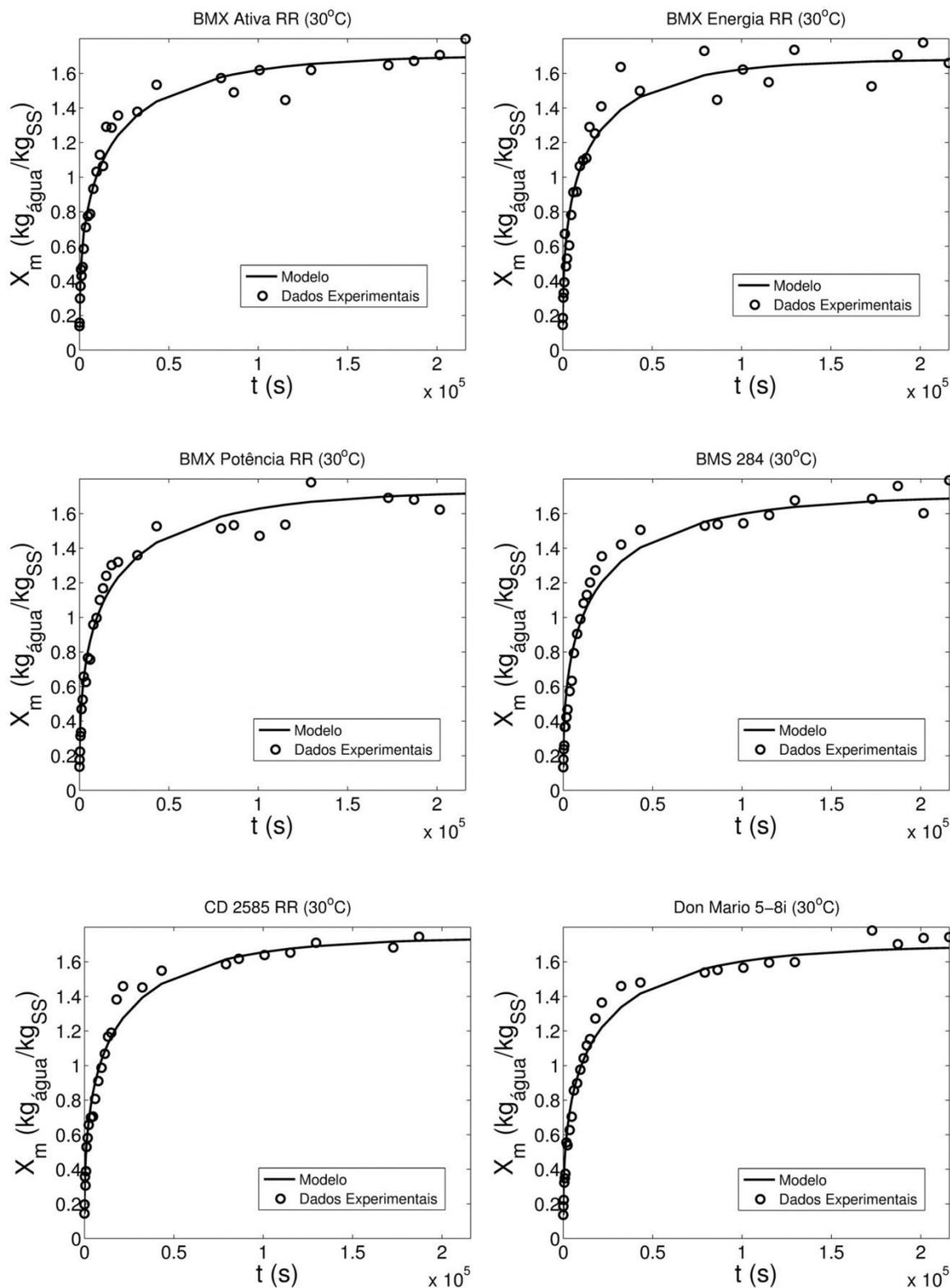


Figura 6.22: Comparação entre umidade média calculada pelo modelo e dados experimentais para vários cultivares transgênicos – 30°C .

A Figura 6.23 apresenta numa mesma figura os perfis médios calculados pelo modelo MEV1 para os cultivares transgênicos considerados nesta seção. É possível observar que eles têm um comportamento muito semelhante entre si, diferindo levemente no valor final atingido, ou seja, no valor da umidade de equilíbrio. Não há, portanto, uma diferença significativa entre na hidratação destes diferentes cultivares. Os resultados são apresentados para a temperatura de 30°C, porém, com a semelhança apresentada pelos valores de difusividade obtidos para cada um dos cultivares, o comportamento se manteve para as demais temperaturas.

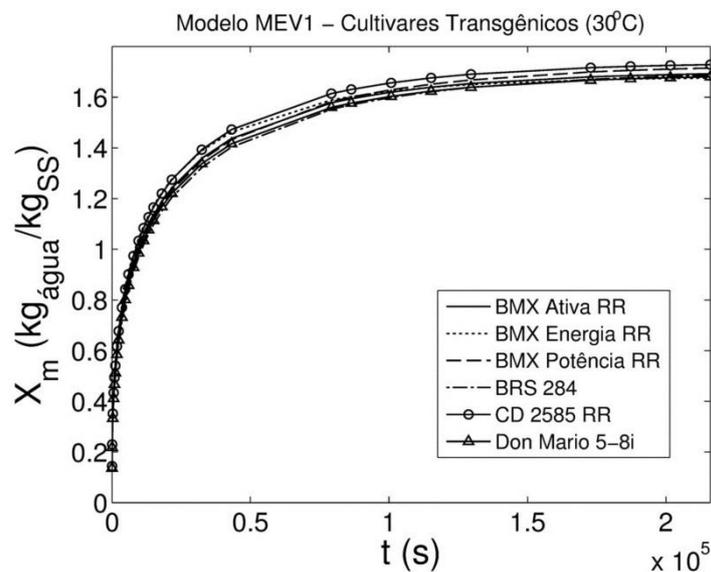


Figura 6.23: Perfis de umidade médios para os demais cultivares transgênicos.

7. MODELO DE PARÂMETRO DISTRIBUÍDO COM DOIS CONTORNOS MÓVEIS

7.1 Dedução do modelo e solução analítica

Considerar os contornos móveis como incógnitas do próprio problema caracteriza um problema de Stefan. Considerou-se um sistema formado por uma parte sólida (soja) e uma parte líquida (água). Utilizou-se a notação presente nos trabalhos de Davey et al. (2002) e Barry e Counce (2008), em que ϕ é a fração volumétrica de líquido e a equação da difusão para ϕ é dada a seguir.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \quad (7.1)$$

Sendo r a coordenada radial, t a coordenada temporal e D o coeficiente de difusão ou difusividade, que nesta equação é uma função da fração volumétrica de líquido.

O contorno externo do sistema ($r = R(t)$) está exposto diretamente ao líquido, logo a fração volumétrica externa ao grão é $\phi = 1$ (Figura 7.1). Ao longo da hidratação, o grão de soja absorve líquido até uma quantidade máxima conhecida aqui como ϕ_1 que é menor que 1. Esta quantidade é atingida após longos tempos de hidratação. Enquanto há entrada de água no grão, o contorno externo vai se deslocando ao longo do tempo até o fim da absorção de água pelo grão. O outro contorno que define o sistema em que ocorre a difusão ($r = S(t)$) está a uma umidade definida por $\phi = \phi_0$, que é a quantidade de líquido presente inicialmente no grão. Este contorno define a frente de hidratação que se desloca em direção ao interior do grão e que separa a região hidratada do grão da não hidratada. Portanto, ao longo da absorção de água pelo grão de soja, o contorno $r = R(t)$ se move para fora (direção positiva de r) até certo limite que define o raio máximo atingido pelo grão ao fim da hidratação e o contorno interno $r = S(t)$ se move em direção ao centro do grão (direção negativa de r) até que atinja o valor $S(t) = 0$. Neste estado o grão é considerado completamente hidratado uma vez que a frente de hidratação chegou ao centro do grão. A região hachurada da Figura 7.1 representa o sistema em que a equação da difusão é válida juntamente com as frentes de hidratação $S(t)$, rumando para o centro, e $R(t)$ movendo-se para fora do grão.

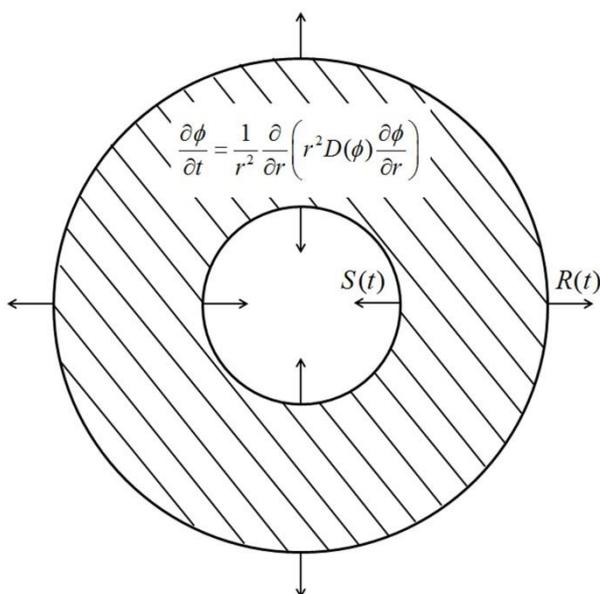


Figura 7.1: Esquema ilustrativo da região de validade da equação da difusão e das frentes de hidratação $S(t)$ e $R(t)$ em um grão de soja esférico.

A partir deste ponto, desenvolveram-se equações que representassem o comportamento de $S(t)$ e $R(t)$. Para isto, multiplicou-se a Equação (7.1) por r^2 e integrou-se esta equação sobre toda a esfera como mostra a Equação (7.2). A integração feita na equação da difusão representa a massa total da esfera que está absorvendo água e consequentemente aumentando de tamanho.

$$\int_0^{R(t)} r^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} dr = \int_0^{R(t)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) dr \quad (7.2)$$

Utilizando-se a regra da integral de Leibniz para inverter a derivada temporal e a integral espacial, fazendo-se os devidos rearranjos algébricos e lembrando que $\phi(R(t), t) = \phi_1$, foi possível obter a equação a seguir.

$$\int_0^{R(t)} r^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} dr = \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^{R(t)} r^2 \phi dr \right] - \phi_1 R^2 \frac{dR(t)}{dt} = \left[r^2 D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial r} \right]_0^{R(t)} \quad (7.3)$$

Uma consideração muito importante neste modelo é que não há perda ou dissolução de sólidos durante a hidratação, ou seja, a fração de sólidos, $(1-\phi)$, mantém-se constante ao longo do tempo e isso é apresentado pela Equação (7.4).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^{R(t)} r^2 (1-\phi) dr \right] = 0 \quad (7.4)$$

Para que se completasse a dedução do modelo, avaliou-se o termo da derivada temporal da integral de $r^2\phi$ da Equação (7.3). Com rearranjos algébricos adequados, é possível definir este termo como mostra a Equação (7.5).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^{R(t)} r^2 \phi dr \right] = R^2 \frac{dR(t)}{dt} - \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^{R(t)} r^2 (1-\phi) dr \right] = R^2 \frac{dR(t)}{dt} \quad (7.5)$$

Substituindo a Equação (7.5) na Equação (7.3) tem-se:

$$R^2 \frac{dR(t)}{dt} - \phi_1 R^2 \frac{dR(t)}{dt} = R^2 D(\phi_1) \left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=R(t)} \quad (7.6)$$

Rearranjando a Equação (7.6), tem-se:

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{D(\phi_1)}{(1-\phi_1)} \left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=R(t)} \quad (7.7)$$

De uma maneira similar, foi possível obter a equação diferencial que representa o comportamento da frente de hidratação $S(t)$ apresentada pela Equação (7.8).

$$\frac{dS(t)}{dt} = - \frac{D(\phi_0)}{(1-\phi_0)} \left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=S(t)} \quad (7.8)$$

As equações diferenciais para $S(t)$ e $R(t)$ dependem de valores da difusividade calculados em pontos específicos de fração de volume de líquido (ϕ_0 e ϕ_1), logo para este

modelo é necessário se conhecer uma relação para a difusividade em função da fração de líquido.

O modelo proposto para a difusão de água para o interior de grãos de soja, juntamente com as condições iniciais e de contorno para cada equação diferencial, é apresentado como segue.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \quad r \in (S(t), R(t)) \quad (7.9)$$

$$\phi(r, 0) = \phi_0 \quad (7.10)$$

$$\phi(S(t), t) = \phi_0 \quad (7.11)$$

$$\phi(R(t), t) = \phi_1 \quad (7.12)$$

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{D(\phi_1)}{(1-\phi_1)} \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} \quad (7.13)$$

$$R(0) = R_0 \quad (7.14)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = - \frac{D(\phi_0)}{(1-\phi_0)} \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r=S(t)} \quad (7.15)$$

$$S(0) = R_0 \quad (7.16)$$

sendo R_0 o raio inicial do grão de soja.

Uma observação deve ser feita a respeito das condições iniciais para as equações diferenciais de $R(t)$ e $S(t)$. Estas duas frentes de hidratação partem da mesma posição, ou seja, no início do processo, ambas se localizam na superfície do grão esférico. Quando o processo de transporte de massa se inicia, iniciam-se também o movimento destas duas frentes sendo que $R(t)$ se move na direção positiva do raio e $S(t)$ se move na direção negativa do raio, rumo ao centro do grão.

O modelo apresentado pelas Equações (7.9) a (7.16) pode ser adimensionalizado com a introdução das seguintes variáveis adimensionais:

$$\theta = \frac{\phi - \phi_0}{\phi_1 - \phi_0}, \quad \bar{r} = \frac{r}{R_0}, \quad \bar{R} = \frac{R}{R_0}, \quad \bar{S} = \frac{S}{S_0}, \quad \bar{t} = \frac{tD(\phi_1)}{R_0^2}, \quad D^*(\theta) = \frac{D(\phi)}{D(\phi_1)} \quad (7.17)$$

Inserindo-se as variáveis adimensionais apresentadas pela Equação (7.17), obtém-se o modelo que segue. A notação de barra para as variáveis adimensionais vai ser abandonada por conveniência.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D^*(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \quad r \in (S(t), R(t)) \quad (7.18)$$

$$\theta(r, 0) = 0 \quad (7.19)$$

$$\theta(S(t), t) = 0 \quad (7.20)$$

$$\theta(R(t), t) = 1 \quad (7.21)$$

$$\frac{dR(t)}{dt} = B_2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} \quad (7.22)$$

$$R(0) = 1 \quad (7.23)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = -B_3 \frac{\partial \theta}{\partial r} \Big|_{r=S(t)} \quad (7.24)$$

$$S(0) = 1 \quad (7.25)$$

As constantes B_2 e B_3 presentes nas Equações (7.22) e (7.24) respectivamente são definidas a seguir.

$$B_2 = \frac{\phi_1 - \phi_0}{1 - \phi_1} \quad B_3 = \frac{D(\phi_0) \phi_1 - \phi_0}{D(\phi_1) 1 - \phi_1} \quad (7.26)$$

Este é o formato do modelo completo para a difusão de água em grãos de soja que sofrem hidratação e que possui contornos móveis de seu sistema. Neste formato, o conjunto de Equações (7.18) – (7.25) pode ser resolvido numericamente. Para obter a solução deste problema, utilizou-se o Método das Diferenças Finitas para a discretização das derivadas radiais apenas. Logo, o sistema de equações resultante é um sistema de equações álgebro-diferenciais em função do tempo. Uma vez em posse das condições iniciais adequadas, o sistema foi integrado numericamente no tempo, por meio do comando “ode45” do MATLAB[®] e a solução numérica do problema foi obtida. As rotinas para a solução numérica deste modelo foram desenvolvidas no programa MATLAB[®] utilizando-se tanto comandos disponíveis no próprio programa, como linhas de programação criadas especificamente para a solução do problema proposto.

Como comentado anteriormente, os parâmetros presentes nas equações diferenciais para as frentes de hidratação $S(t)$ e $R(t)$ dependem de valores de difusividade calculados nos valores ϕ_0 e ϕ_1 , logo foi necessária uma equação para a difusividade em função de ϕ conhecida previamente. Sistemas constituídos de materiais porosos tendem a apresentar o coeficiente de difusão altamente dependente da quantidade de umidade que entra em seus interiores, uma vez que a difusividade tende a aumentar com a umidade, pois o material se torna mais permeável quando absorve quantidades maiores de umidade (BARRY; CAUNCE, 2008; DAVEY et al., 2002). Em seu trabalho, Hsu (1983a) ressaltou o fato de que para o processo de hidratação de grãos de soja há forte dependência da difusividade com a umidade e foi proposta uma relação do tipo exponencial. Esta relação foi utilizada neste trabalho possuindo a seguinte forma:

$$D(\phi) = D_0 e^{k_1 \phi} \quad (7.27)$$

sendo D_0 o fator pré-exponencial e k_1 o fator exponencial.

Os parâmetros D_0 e k_1 da Equação (7.27) foram obtidos após a adaptação da relação da difusividade em função da umidade em base seca apresentada no trabalho de Coutinho (2006). A equação para a difusividade resultante é apresentada na Equação (7.28).

$$D(\phi) = 3,169 \cdot 10^{-11} e^{0,978\phi} \quad (7.28)$$

Por motivo de conveniência, decidiu-se por se utilizar uma relação para a difusividade adimensional que estabelece que $D=1$ quando $\theta=1$. A Equação (7.29) apresenta a função adimensional da difusividade com a fração adimensional de líquido.

$$D^*(\theta) = e^{\delta(\theta-1)} \quad (7.29)$$

sendo $\delta = k_1(\phi_1 - \phi_0)$.

O modelo apresentado até aqui é o modelo completo que considera a difusão como um processo transiente e foi resolvido numericamente.

A seguir é apresentado o desenvolvimento analítico de equações diferenciais para as frentes de hidratação. Este desenvolvimento é baseado no conjunto de equações (7.18) – (7.25).

A hipótese do estado pseudo-estacionário foi aplicada ao conjunto de equações (7.18) – (7.25) no intuito de se obter soluções para este problema. Esta hipótese estabelece que os contornos do sistema movem-se tão lentamente, que a região interna que sofre difusão tem tempo de atingir o estado estacionário antes mesmo que os contornos do sistema se movam. Isto implica que $\partial\theta/\partial t \approx 0$. A região em que ocorre a difusão é considerada praticamente em estado estacionário, enquanto que a região interna, definida pela camada $S(t)$, ainda sofre uma pequena transferência de massa. Ou seja, a etapa limitante do processo são os contornos que se movem, especialmente $S(t)$ por sofrer esta transferência de massa e ainda não estar em estado estacionário. Com isto, a Equação (7.18) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D^*(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = 0, \quad \theta(S(t)) = 0 \quad \theta(R(t)) = 1 \quad (7.30)$$

A Equação (7.30) pode ser integrada duas vezes em relação à posição fornecendo:

$$\bar{D}(\theta) = \int_0^\theta D^*(\omega) d\omega = \frac{C_3(t)}{r} + C_4(t) \quad (7.31)$$

sendo $C_3(t)$ e $C_4(t)$ as constantes de integração. Aplicando as condições de contorno do problema dadas pelas Equações (7.20) e (7.21), podem-se encontrar as constantes de integração e a Equação (7.31) se torna:

$$\frac{\bar{D}(\theta)}{\bar{D}(1)} = \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{S(t)}}{\frac{1}{R(t)} - \frac{1}{S(t)}} \quad (7.32)$$

A partir da Equação (7.32) é possível obter uma equação para $\partial\theta/\partial r$ nas posições $S(t)$ e $R(t)$ como segue:

$$\left. \frac{\partial\theta}{\partial r} \right|_{r=R(t)} = \frac{-\bar{D}(1)}{D^*(1)R^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right)} \quad \left. \frac{\partial\theta}{\partial r} \right|_{r=S(t)} = \frac{-\bar{D}(1)}{D^*(0)S^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right)} \quad (7.33)$$

Substituindo as Equações (7.33) nas Equações (7.22) e (7.24) tem-se:

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{-B_2 \bar{D}(1)}{D^*(1)R^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right)} \quad (7.34)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{B_3 \bar{D}(1)}{D^*(0)S^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right)} \quad (7.35)$$

As Equações (7.34) e (7.35) são as equações diferenciais para a variação das frentes de hidratação $R(t)$ e $S(t)$ em função do tempo, obtidas pela aplicação da hipótese do estado pseudo-estacionário. Uma vez que se conhecem as condições iniciais para estas duas equações, é possível integrá-las para que se obtenha o comportamento das frentes de hidratação em relação ao tempo. Neste trabalho as Equações (7.34) e (7.35) foram resolvidas numericamente por rotinas disponíveis no programa MATLAB[®] com o objetivo de se comparar os resultados entre o caso pseudo-estacionário e o caso transiente.

Ainda utilizando as Equações (7.34) e (7.35) é possível obter algumas equações analíticas importantes para o entendimento do processo de difusão que ocorre na hidratação de grãos. Dividindo-se a Equação (7.35) pela (7.34), obtém-se:

$$\frac{dS}{dR} = \frac{-B_3 D^*(1) R^2}{B_2 D^*(0) S^2} \quad (7.36)$$

cuja solução é dada como segue.

$$S^3 + \gamma R^3 = 1 + \gamma \quad \gamma = \frac{B_3 D^*(1)}{B_2 D^*(0)} \quad (7.37)$$

Quando devidamente rearranjada, a Equação (7.37) pode fornecer S em função de R .

$$S(R) = (1 + \gamma - \gamma R^3)^{1/3} \quad (7.38)$$

Substituindo a Equação (7.38) na Equação (7.34) e integrando-se em relação ao tempo é possível obter a seguinte equação:

$$\gamma + 1 - (S^2 + \gamma R^2) = \frac{2\gamma B_2 \bar{D}(1)}{D^*(1)} t \quad (7.39)$$

A equação para o raio máximo atingido pelo grão no fim da hidratação pode ser encontrada considerando-se $S = 0$ na Equação (7.37). Isto representa que o fato que indica o fim da hidratação é o momento em que a frente de hidratação $S(t)$ chega ao centro do grão. A Equação (7.40) apresenta a equação para o raio máximo do grão ($R_{\text{máx}}$).

$$R_{\text{máx}} = \left(\frac{1 + \gamma}{\gamma} \right)^{1/3} \quad (7.40)$$

Da Equação (7.40) é possível obter o Fator de Expansão Volumétrica (FEV) no momento final da hidratação que é dado por:

$$FEV = \frac{1+\gamma}{\gamma} \quad (7.41)$$

Substituindo a Equação (7.40), que representa o raio máximo atingido durante a hidratação, na Equação (7.39) e considerando o fato de que, no fim do processo de difusão, $S = 0$, pode-se obter uma equação para o tempo máximo que é necessário para que o grão esteja completamente hidratado. A Equação (7.42) apresenta a equação para o tempo máximo ($t_{\text{máx}}$).

$$t_{\text{máx}} = \frac{D^*(1)}{2\gamma B_2 D(1)} \left[\gamma + 1 - \gamma \left(\frac{1+\gamma}{\gamma} \right)^{2/3} \right] \quad (7.42)$$

As informações fornecidas pelas Equações (7.40) a (7.42) também foram calculadas para o caso da solução transiente que foi obtida numericamente para fins de comparação.

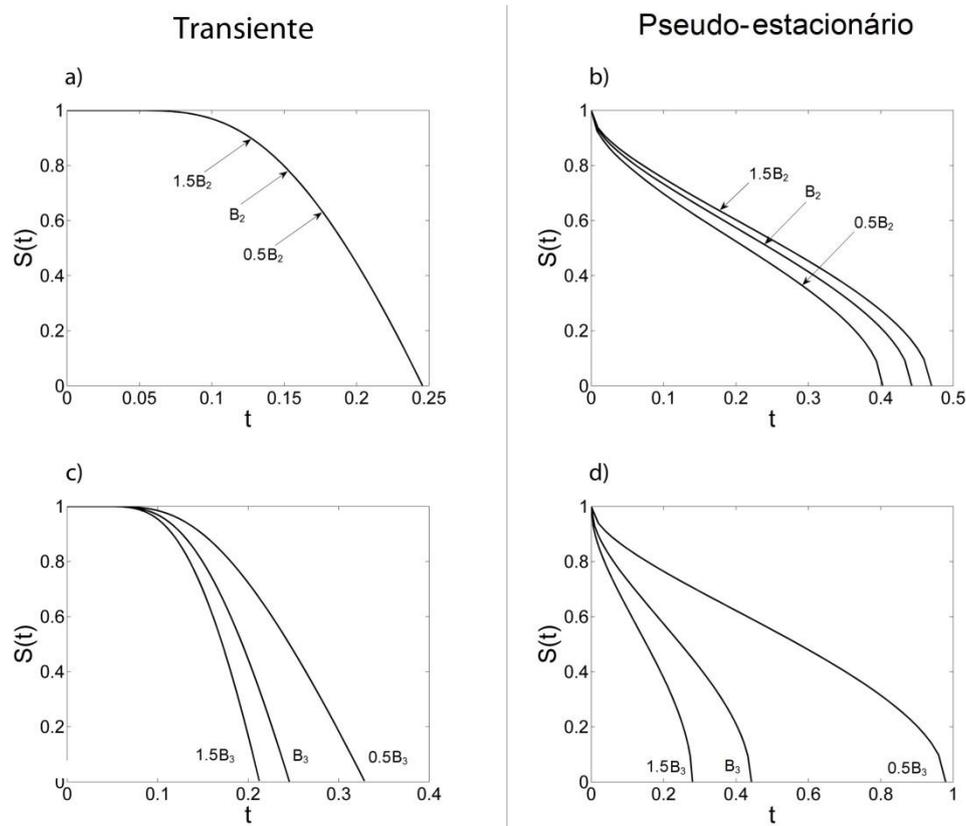
7.2 Resultados e discussão

Para obter a solução numérica e a solução utilizando-se a hipótese do estado pseudo-estacionário foram usados parâmetros conhecidos para grãos de soja e de ervilha. A difusividade depende da fração volumétrica como já apresentado pela Equação (7.27). A Tabela 7.1 apresenta as constantes utilizadas para as duas soluções apresentadas neste capítulo.

As constantes B_2 e B_3 caracterizam o comportamento das frentes $R(t)$ e $S(t)$ como pode ser observado no modelo transiente (Equações (7.22) e (7.24)) e o modelo pseudo-estacionário (Equações (7.34) e (7.35)). Considerando a relevância destes parâmetros para ambos os modelos, decidiu-se avaliar a influência destes parâmetros por meio da avaliação da sensibilidade que estes parâmetros causam nos modelos variando os valores destes parâmetros em $\pm 50\%$ como pode ser observado na Figura 7.2 e Figura 7.3. Vale lembrar que tanto as frentes $R(t)$ e $S(t)$ e o tempo estão em suas formas adimensionais representadas pela Equação (7.17) e que a notação de barra foi abandonada por conveniência.

Tabela 7.1: Valores constantes para hidratação de soja e ervilha na solução do modelo.

Constante	Valor (soja)	Valor (ervilha)
ϕ_0	0,10	0,17
ϕ_1	0,64	0,60
D_0	$3,17 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$4,41 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
k_1	0,98	0,52
δ	0,53	0,22

Figura 7.2: Sensibilidade paramétrica da $S(t)$ aos parâmetros B_2 e B_3 .

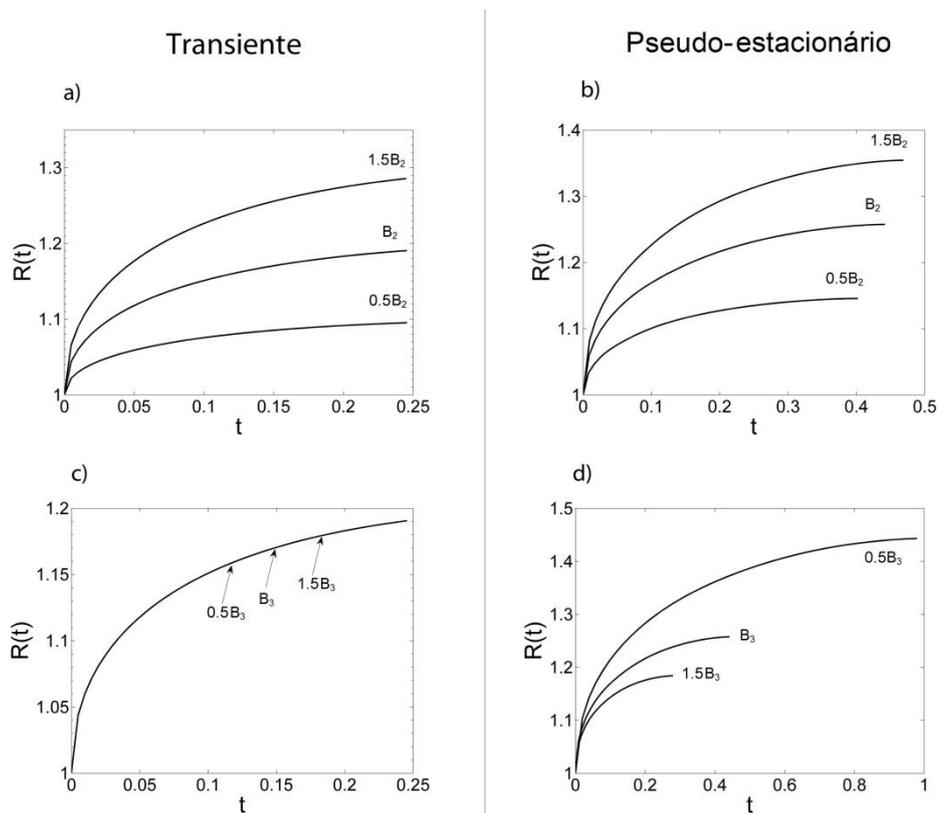


Figura 7.3: Sensibilidade paramétrica de $R(t)$ aos parâmetros B_2 e B_3 .

O parâmetro B_2 está diretamente ligado ao teor de umidade que os grãos são capazes de absorver, principalmente quando se considera o fato de que ϕ_1 define a fração máxima que de líquido absorvido pelos grãos. O líquido se difunde num meio ainda mais poroso quando ϕ_1 aumenta. Também é esperado que o grão de soja aumente conforme ϕ_1 aumenta. O parâmetro B_3 exerce uma influência mais intensa na frente $S(t)$ para o modelo transiente, definindo a rapidez com que esta frente se move em direção ao centro dos grãos. Uma vez que este parâmetro define como a fração máxima de líquido que adentra o grão (ϕ_1) penetra no grão em direção ao centro, espera-se que, como já comentado, este parâmetro defina o momento no qual o grão atinge a fração máxima de líquido (ϕ_1), que é o maior teor de umidade possível no interior dos grãos.

As equações que definem o comportamento de $S(t)$ e $R(t)$ para o modelo que utiliza a hipótese do estado pseudo-estacionário estabelecem uma relação entre estas variáveis devido à presença das mesmas em ambas as Equações (7.34) e (7.35). Portanto, as variações causadas nos valores dos parâmetros B_2 e B_3 devem influenciar o comportamento destas duas frentes de hidratação. Mantendo-se o termo transiente na equação da difusão esta relação

entre $S(t)$ e $R(t)$ se perde uma vez que as equações diferenciais para as duas frentes são funções das derivadas calculadas nos contornos do sistema (Equações (7.22) e (7.24)). Assim, as variações feitas nos parâmetro B_2 acabam por influenciar somente o comportamento da frente $R(t)$, enquanto que variações no parâmetro B_3 influencia somente o comportamento de $S(t)$.

A Figura 7.2 revela a influência dos parâmetros B_2 e B_3 nos comportamentos dos modelos transiente e pseudo-estacionário. $S(t)$ não varia de maneira significativa quando B_2 é alterado em $\pm 50\%$ como seria esperado (Figura 7.2a). Uma diminuição no valor de B_2 faz com que $S(t)$ se mova mais rápido rumo ao centro dos grãos, enquanto que um aumento no seu valor causa o comportamento oposto no modelo pseudo-estacionário (Figura 7.2b).

O parâmetro B_3 exerce influência direta no comportamento previsto para $S(t)$ no modelo transiente uma vez que este parâmetro determina o comportamento da Equação (7.35) (Figura 7.2c). Embora $S(t)$ se movimento de uma maneira diferente para o modelo transiente e o modelo pseudo-estacionário, o aumento e diminuição no parâmetro B_3 causam o mesmo efeito no modelo pseudo-estacionário (Figura 7.2d). Valores menores de B_3 representam uma difusão de umidade mais lenta em direção ao centro dos grãos, favorecendo o movimento da outra frente de hidratação $R(t)$; o efeito oposto é observado quando os valores de B_3 aumentam.

A frente de hidratação $R(t)$ é diretamente afetada por variações no parâmetro B_2 (Figura 7.3a). Como comentado anteriormente, um valor maior de B_2 representa um valor maior de ϕ_1 (meio mais poroso), permitindo um aumento maior no tamanho dos grãos após a absorção de água. Uma vez que a frente $S(t)$ para o modelo transiente não sofre influência de B_2 , o raio máximo predito é atingido simultaneamente para todas as variações feitas no parâmetro B_2 . O comportamento de $R(t)$ é também afetado significativamente quando o valor de B_2 se altera no caso pseudo-estacionário (Figura 7.3b). Para este modelo o comportamento de $S(t)$ é influenciado por B_2 fazendo com que o raio máximo seja atingido mais rapidamente para valores menores deste parâmetro uma vez que a frente $S(t)$ atinge o centro do grão primeiro.

Quando se variam os valores de B_3 , não ocorrem alterações no comportamento da frente $R(t)$, uma vez que seu comportamento é somente afetado pelo parâmetro B_2 . Para o modelo pseudo-estacionário, a influência das alterações em B_3 no comportamento da frente $R(t)$ são significativos devido à relação entre as variáveis $S(t)$ e $R(t)$ que é apresentada pelas Equações (7.34) e (7.35). Em relação ao modelo pseudo-estacionário, um aumento no valor de B_3 faz com que a frente $S(t)$ se desloque mais rapidamente rumo ao centro dos grãos, o que faz com que o raio máximo atingido pelos grãos seja alcançado mais rapidamente. Isto ocorre, pois valores maiores de B_3 causam um movimento mais rápido de $S(t)$ em detrimento ao movimento de $R(t)$, que se torna mais lento alcançando valores de raio menores.

A Figura 7.4 apresenta o comportamento da frente de hidratação $S(t)$ em função do tempo para o caso transiente e para o caso pseudo-estacionário. Nos momentos iniciais da difusão de água para o interior do grão, a solução transiente previu que o movimento da frente $S(t)$ é praticamente inexistente, porém após um curto período de tempo, a frente inicia o movimento em direção ao centro do grão. Já a solução pseudo-estacionária previu o movimento da frente $S(t)$ logo no início do processo de difusão.

O caso pseudo-estacionário fornece um tempo maior para que a frente de hidratação $S(t)$ alcance o centro do grão. Este fato pode acontecer devido à consideração de que, nesta solução, as frentes se movimentam de maneira muito lenta e o estado estacionário acaba sendo atingido onde está ocorrendo a difusão antes mesmo delas se moverem. Já o caso transiente não faz esta consideração, ou seja, suas frentes de hidratação se movimentam com uma velocidade maior e o estado estacionário da difusão de água na região do grão não necessariamente atinge o estado estacionário antes que as frentes se movam. Se as frentes estão se movimentando mais rápido na solução transiente, é coerente que a hidratação se encerre mais rapidamente na solução deste modelo.

A frente de hidratação $R(t)$ se movimenta desde o início do processo difusivo para as duas soluções (Figura 7.5). Como o tempo para que a frente $S(t)$ se iguale a zero (atinja o centro do grão) é o tempo máximo para que ocorra o processo de hidratação, até que este valor de tempo seja atingido há o aumento do raio do grão. Depois deste tempo máximo já não ocorre aumento de $R(t)$ uma vez que, na teoria, o processo de difusão já está encerrado, pois o grão é considerado completamente hidratado.

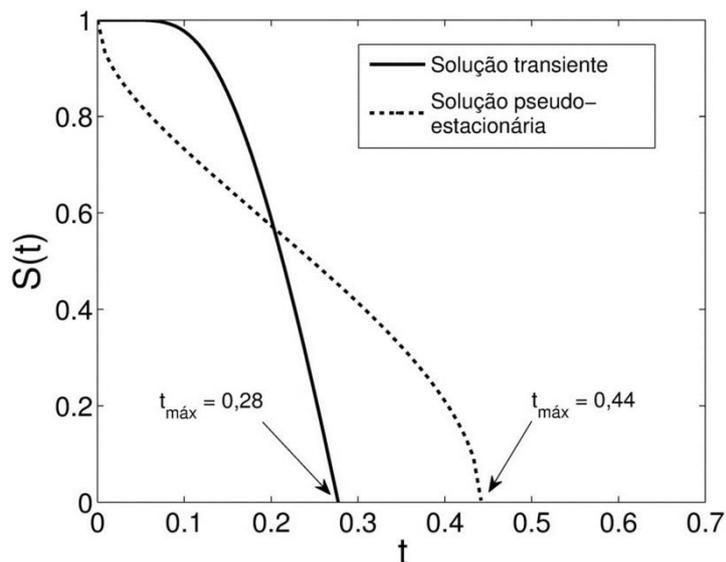


Figura 7.4: $S(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário para hidratação de soja.

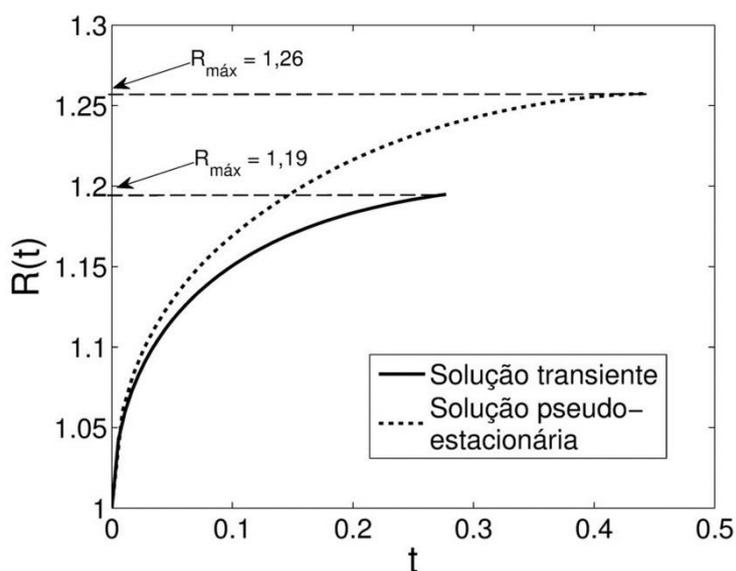


Figura 7.5: $R(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário para a hidratação de soja.

Os valores previstos para o comportamento da frente de hidratação $R(t)$ para os modelos transiente e pseudo-estacionário foram comparados com dados experimentais de raio em função do tempo para hidratação de soja e ervilhas. Devido às limitações experimentais, dados referentes ao movimento da frente $S(t)$ não puderam ser obtidos, logo o

comportamento desta frente de hidratação foi avaliada somente pelos valores simulados pelos modelos transiente e pseudo-estacionário.

Os valores de raio aumentaram em função do tempo e apresentaram comportamento que residiu entre os valores previstos pelo modelo transiente e pelo modelo pseudo-estacionário (Figura 7.6).

O aumento dos valores de raio de ervilhas (Figura 7.7) seguiu praticamente o comportamento previsto pelo modelo transiente, até o valor de tempo necessário para que o raio máximo dos grãos fosse atingido (tempo para que $S(t)$ atinja o centro dos grãos no modelo transiente). Nos momentos iniciais da hidratação os grãos de ervilha seguiram o comportamento do modelo transiente. Para valores de tempo maiores do que o tempo previsto para que o grão atingisse o valor de raio máximo no modelo transiente, os dados se comportaram de acordo com a região entre os valores previstos pelo modelo transiente e o modelo pseudo-estacionário. Este comportamento se manteve até que o comportamento do aumento dos grãos se aproximasse mais da previsão do modelo pseudo-estacionário para o valor de raio máximo atingido. Isto sugere que nos momentos iniciais da hidratação a absorção de água pelos grãos de ervilha se comportou basicamente como previu o modelo transiente. Houve momentos em que o aumento dos grãos se comportou entre as previsões do modelo transiente e pseudo-estacionário até que o valor de raio máximo fosse atingido na região prevista pelo modelo pseudo-estacionário.

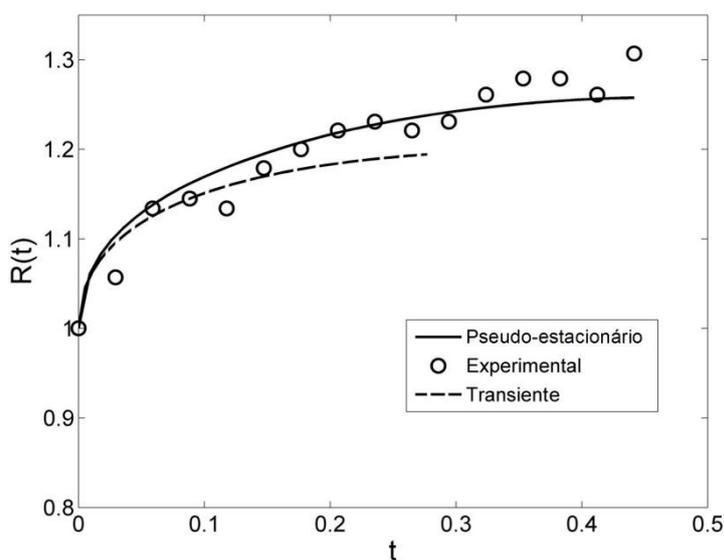


Figura 7.6: Comparação de $R(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário com dados experimentais de soja.

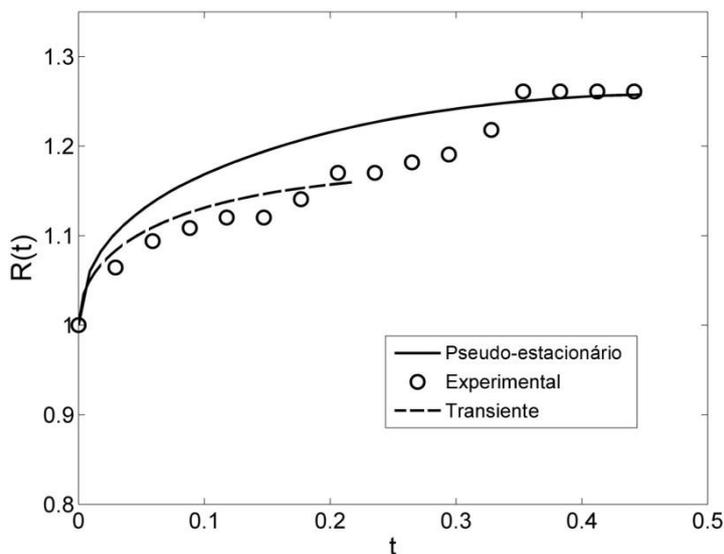


Figura 7.7: Comparação de $R(t)$ em função do tempo para os modelos transiente e pseudo-estacionário com dados experimentais de ervilha.

Os valores de raio máximo, fator de expansão volumétrica e tempo máximo foram obtidos para ambas as soluções estudadas e foram obtidos para a hidratação de soja e ervilha. No caso da solução transiente, que foi obtida numericamente, os valores foram obtidos diretamente das figuras que expõem seus comportamentos devido à falta de uma solução analítica para que isto pudesse ser feito. No caso pseudo-estacionário os valores foram obtidos pelas Equações (7.40), (7.41) e (7.42), que foram obtidas após a consideração da hipótese do estado pseudo-estacionário no modelo da difusão.

A Tabela 7.2 apresenta os valores de raio máximo, fator de expansão volumétrica (FEV) e tempo máximo para os modelos propostos.

A maior diferença entre os valores previstos pelos modelos transiente e pseudo-estacionário foi no tempo máximo para que a hidratação esteja completa para ambos os casos (soja e ervilha). Embora haja uma diferença considerável entre estas estimativas, a diferença no tempo máximo não causou um aumento significativo na previsão de raio máximo para ambas as soluções. Isto indica que os valores calculados para a frente de hidratação $R(t)$ tendem a atingir um patamar e manter este valor, indicando que após um certo momento o valor do raio dos grãos não aumenta mais, e então a difusão está encerrada. O que poderia acontecer deste ponto em diante é o alcance de uma condição de equilíbrio, na qual não há mais transferência de massa. A diferença entre as previsões do fator de expansão volumétrica

é uma consequência direta da diferença entre a previsão dos valores de raio máximo para ambas as soluções.

Tabela 7.2: Raios máximos, fatores de expansão volumétrica e tempo máximo para os modelos transiente e pseudo-estacionário para soja e ervilha.

	Solução transiente (soja)	Pseudo-estacionário (soja)	Diferença (%)	Solução transiente (ervilha)	Pseudo-estacionário (ervilha)	Diferença (%)
$R_{\text{máx}}$	1,190	1,260	5,880	1,160	1,260	8,62
FEV	1,690	2,000	18,340	1,560	2,000	28,20
$t_{\text{máx}}$	0,280	0,440	57,140	0,220	0,440	100,00

7.3 Conclusões parciais

A consideração da hipótese do estado pseudo-estacionário permitiu obter expressões analíticas para o estudo do comportamento das frentes de hidratação consideradas no problema. Para isto, foi considerado que as frentes de hidratação se moviam lentamente o suficiente para que o estado estacionário fosse atingido antes mesmo que os contornos do sistema se movessem.

Ambos os parâmetros B_2 e B_3 tiveram influência significativa em ambos os modelos uma vez que eles são os principais parâmetros das equações para o comportamento de $R(t)$ e $S(t)$ assim como apresentam significado físico em relacionado diretamente com o comportamento destas frentes. Porém, o parâmetro B_2 não influenciou significativamente o comportamento de $S(t)$ no modelo transiente uma vez que não está presente na equação que define o comportamento desta frente. O mesmo aconteceu com o parâmetro B_3 que não influenciou significativamente o comportamento de $R(t)$ no mesmo modelo. No caso do modelo pseudo-estacionário, a influência de ambos os parâmetros foram significativas devido à interpelação entre as variáveis $R(t)$ e $S(t)$ que a hipótese do estado pseudo-estacionário fornece pelas equações diferenciais do comportamento destas frentes.

Em relação aos modelos desenvolvidos e os dados experimentais de raio em função do tempo obtidos neste trabalho, os grãos de soja aumentaram de acordo com o comportamento intermediário entre as previsões do modelo transiente e o modelo pseudo-estacionário. Os grãos de ervilha, porém, apresentaram comportamento transiente em praticamente todo o

tempo de hidratação e depois de ter aumentado segundo o comportamento intermediário, os grãos atingiram raios máximos de acordo com as previsões do modelo pseudo-estacionário.

Manter o termo transiente fez com que os valores de raio máximo obtidos fossem menores uma vez que o tempo para que todo o grão fosse hidratado foi menor. O mesmo aconteceu para o modelo pseudo-estacionário.

8. CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho foram abordados modelos matemáticos fenomenológicos para a descrição do processo de hidratação tanto de soja convencional, do cultivar CD 202, quanto de soja transgênica, dos cultivares CD 202 RR, BMX Ativa RR, BMX Energia RR, BMX Potência RR, BRS 284, CD 2585 RR e Don Mario 5-8i. Os modelos desenvolvidos foram um modelo de parâmetros concentrados, dois modelos de parâmetros distribuídos com um contorno móvel e um modelo de parâmetros distribuídos com dois contornos móveis. Todos eles foram obtidos considerando-se etapas elementares de transferência de massa, sendo que os de parâmetros distribuídos resultaram de considerações feitas na equação clássica da difusão transiente, a Segunda Lei de Fick da Difusão.

O modelo de parâmetros concentrados foi desenvolvido considerando-se que o acúmulo de massa nos grãos ocorria devido ao fluxo convectivo de umidade ao redor do grão. Neste modelo considerou-se que o coeficiente de transferência de massa dependesse linearmente da concentração de água nos grãos. O modelo apresentou solução analítica e os resultados obtidos foram comparados com o caso presente na literatura, modelo de Omoto, que considera o coeficiente de transferência de massa constante. Ambas as abordagens foram ajustadas a dados experimentais de umidade e, por meio do teste de Akaike, foi possível demonstrar que o modelo desenvolvido neste trabalho forneceu melhores resultados. O modelo de Omoto se mostrou adequado para a modelagem da hidratação para tempos mais curtos, porém, quando aplicado a uma faixa de tempo longo o suficiente para que a hidratação se aproxime de um estado de equilíbrio, ele se afasta das tendências dos dados experimentais.

Além destes resultados, uma solução generalizada foi proposta para o modelo desenvolvido neste trabalho a partir da inserção da dependência da temperatura na solução analítica do modelo. Devido à simplicidade da solução analítica, o modelo desenvolvido nesta etapa do trabalho e sua solução analítica podem ser utilizados para a descrição de curvas cinéticas de hidratação de grãos em casos em que informações sobre como os perfis de umidade se comportam no interior dos grãos não são de interesse primário. Ou seja, para aplicações práticas, é um modelo de fácil uso e ajuste a dados experimentais de umidade em função do tempo.

Os modelos de parâmetros distribuídos foram obtidos por um balanço de massa transiente num elemento diferencial de volume do grão de soja, considerado esférico. O balanço de massa transiente resulta na Segunda Lei de Fick da Difusão. Por meio do uso do

Método da Malha Espacial Variável (MMEV), modificou-se a equação da difusão para que fosse levada em conta no modelo a expansão dos grãos ao longo da hidratação. Dois modelos foram desenvolvidos: o primeiro considerou que a difusividade é constante (MEV1) e o segundo considerou que a difusividade é uma função exponencial da própria umidade (MEV2). Ambos os modelos foram ajustados a dados de umidade em função do tempo dos cultivares convencional (CD 202) e transgênico (CD 202 RR).

Os resultados obtidos para ambos os modelos foram satisfatórios, como pôde ser observado pelos baixos valores dos resíduos quadráticos médios, valores-p maiores ou iguais a 0,05 para o teste de Shapiro-Wilk com 95% de confiança, análise do histograma normal e gráfico quantil x quantil. Os modelos MEV1 e MEV2 foram capazes de calcular as novas posições radiais, que surgem conforme o grão de soja aumenta devido à absorção de água, bem como calcular os valores de umidade para as novas posições radiais. Com isto foi possível obter uma maior compreensão de como o raio dos grãos se comporta em função do aumento de tamanho que eles sofrem ao serem hidratados.

Desvios foram identificados em relação à previsão do raio dos grãos em função do tempo quando comparados com dados experimentais obtidos por análise das imagens do crescimento dos grãos. A principal causa da presença dos desvios entre os valores previstos pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente se deve ao aumento desproporcional do tegumento dos grãos em dado momento da hidratação, fenômeno este já observado em literatura. O aumento dos grãos em relação ao seu tamanho inicial aconteceu na faixa de 40~50%, o que é um aumento significativo e que deve ser considerado na modelagem da hidratação dos grãos.

Por meio do teste de Akaike foi possível selecionar qual dos dois modelos desenvolvidos foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Neste caso, o melhor modelo foi o modelo MEV1. O resultado do teste de Akaike estabeleceu que a inserção da dependência da umidade na difusividade para a geração do modelo MEV2 não justificou a adição de complexidade (mais parâmetros), ou seja, os ajustes foram piores com relação ao modelo com difusividade constante (MEV1) e não diminuíram a soma dos resíduos quadráticos (função objetivo). Logo, o teste estabeleceu que o modelo MEV1 tem maior probabilidade de ser o modelo mais correto para representar os conjuntos de dados explorados neste trabalho.

O modelo MEV1 foi então utilizado para a modelagem e obtenção das difusividades dos demais cultivares transgênicos considerados (BMX Ativa RR, BMX Energia RR, BMX Potência RR, BRS 284, CD 2585 RR e Don Mario 5-8i). Esta abordagem é mais complexa e

fornece informações que aumentam a compreensão de como a difusão no processo de hidratação ocorre enquanto o tamanho dos grãos aumenta. Para aplicações práticas também foram obtidas as curvas médias de umidade em função do tempo. Assim, estes modelos podem ser utilizados para obtenção e interpretação de resultados de transferência de massa em meios que mudam de tamanho ao longo do processo. Devido à similaridade entre transferência de massa e de calor em termo das equações que modelam estes fenômenos, a metodologia apresentada neste trabalho pode ser adaptada para problemas de condução de calor em regime transiente em sistemas esféricos que mudam de tamanho ao longo do processo de condução de calor.

No último modelo desenvolvido considerou-se que o sistema no qual a difusão ocorria estivesse limitado às regiões definidas por dois contornos móveis. O primeiro deles foi definido pela frente de hidratação $S(t)$, que é uma frente com umidade inicial que parte da posição definida pelo raio inicial do grão esférico e direciona-se para o centro do grão. Sua chegada ao centro do grão indica que todo o grão já atingiu a umidade máxima, ou seja, o equilíbrio. A segunda frente de hidratação é o raio do grão esférico propriamente dito, $R(t)$, que se move na direção oposta até que atinja valores máximos quando o processo de hidratação está próximo a um estado de equilíbrio.

Por meio da consideração da hipótese do estado pseudo-estacionário, que considera que os contornos do sistema se movem lentamente o suficiente para que todo o sistema atinja o estado estacionário antes mesmo que os contornos se movam, foi possível manipular as equações do modelo e obter expressões analíticas que relacionassem o comportamento das frentes de hidratação em função do tempo. A solução numérica do modelo também foi obtida para que se pudesse analisar as diferenças entre os comportamentos previstos pelos modelos transiente e pseudo-estacionário. Para comparar os resultados obtidos para as simulações desenvolvidas nesta etapa do trabalho, foram feitos experimentos de aumento de tamanho de grãos de soja e de ervilha.

Observou-se que a frente $S(t)$ se comporta de maneira diferente quando seu comportamento é previsto pelo modelo transiente e pelo modelo pseudo-estacionário. O modelo transiente previu a chegada desta frente de hidratação ao centro dos grãos mais rapidamente, ou seja, previu o término da absorção de umidade em um tempo mais curto. Isto impacta diretamente na previsão do raio máximo atingido pelos grãos uma vez que assim que $S(t)$ chega ao centro, induz-se que todo o grão atingiu o equilíbrio e que não é mais possível que $R(t)$ aumente.

A aplicação da hipótese do estado pseudo-estacionário juntamente com a interpretação física do comportamento das frentes de hidratação permitiu o cálculo de propriedades como raio máximo atingido pelos grãos, fator de expansão volumétrica e tempo máximo (aquele requerido para que $S(t)$ atinja o centro do grão, ou seja, tempo para que o sistema atinja o equilíbrio). Estas propriedades são calculadas em função de parâmetros inerentes ao problema desenvolvido e podem ser obtidas de maneira fácil. Caso a metodologia apresentada nesta etapa do trabalho possa ser aplicada a um sistema que sofre difusão de massa, estas expressões podem ser usadas para o cálculo destas propriedades para fins práticos.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Para o caso do modelo de parâmetros concentrados desenvolvido no Capítulo 5, utilizar esta abordagem e validá-la para as demais geometrias mais conhecidas: retangular e cilíndrica.
- Utilizar a abordagem desenvolvida na obtenção do modelo MEV1 para as demais condições de contorno na superfície presentes na literatura da hidratação de grãos como umidade se comportando como um processo de primeira ordem em função do tempo na superfície e umidade de equilíbrio atingida imediatamente na superfície.
- Utilizar a metodologia desenvolvida no presente trabalho para o estudo da difusão de massa para sistemas que possuam geometria retangular e cilíndrica e que possuam um contorno móvel, visando tanto consolidar a abordagem desenvolvida para outras geometrias quanto para a obtenção de propriedades de transporte para outros tipos de grãos.
- Ampliar a obtenção de propriedades de transporte para outros cultivares de soja.
- Aplicar a metodologia desenvolvida no presente trabalho para sistemas que sofram difusão de massa e que sejam constituídos de componentes porosos de outras origens como polímeros, cerâmica, catalisadores porosos, etc.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-GHANNAM, N. Interpretation of the force deformation curves of soaked red kidney beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 509–515, dez. 1998.
- AGUERRE, R. J.; TOLABA, M.; SUAREZ, C. Modeling Volume Changes in Food Drying and Hydration. **Latin American Applied Research**, v. 38, p. 345–349, 2008.
- AKAIKE, H. Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle. **Second International Symposium on Information Theory**, p. 267–281, 1973.
- AQUINO, F. W. B. DE et al. Determinação de aditivos, aldeídos furânicos, açúcares e cafeína em bebidas por cromatografia líquida de alta eficiência: validação de metodologias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 1, p. 32–38, mar. 2004.
- BALABAN, M.; PIGOTT, G. M. Mathematical Model of Simultaneous Heat and Mass Transfer in Food with Dimensional Changes and Variable Transport Parameters. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 3, p. 935–939, maio 1988.
- BARROS, N. E. F. DE et al. Qualitative and quantitative assessment of genetically modified soy in enteral nutrition formulas by polymerase chain reaction based methods. **Revista de Nutrição**, v. 23, n. 1, p. 37–47, 2010.
- BARRY, S. I.; CAUNCE, J. Exact and numerical solutions to a Stefan problem with two moving boundaries. **Applied Mathematical Modelling**, v. 32, n. 1, p. 83–98, jan. 2008.
- BELLO, M. et al. Modeling water uptake in a cereal grain during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 1, p. 95–100, mar. 2010.
- BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 8, p. 811–816, dez. 2004.
- BRIOZZO, A. C.; TARZIA, D. A. An explicit solution for an instantaneous two-phase Stefan problem with nonlinear thermal coefficients. **IMA Journal of Applied Mathematics**, v. 67, p. 249–261, 2002.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. **Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach**. 2nd. ed. Colorado: Springer, 2002. v. 172
- CALDWELL, J.; CHAN, C. **Spherical solidification by the enthalpy method and the heat balance integral method** *Applied Mathematical Modelling*, 2000.
- CALDWELL, J.; KWAN, Y. A brief review of several numerical methods for one-dimensional stefan problems. **Thermal Science**, v. 13, n. 2, p. 61–72, 2009.

CALDWELL, J.; KWAN, Y. Y. Numerical methods for one-dimensional Stefan problems. **Communications in Numerical Methods in Engineering**, v. 20, n. 7, p. 535–545, 23 abr. 2004.

CARVALHO, T. C. DE et al. Comparação da qualidade fisiológica de sementes de soja convencional e de sua derivada transgênica 1 Comparison of physiological quality of soybean seeds and their transgenic derivatives. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 34, n. 1, p. 164–170, 2012.

CIABOTTI, S. et al. Propriedades tecnológicas e sensoriais de produto similar ao tofu obtido pela adição de soro de leite ao extrato de soja. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 346–353, 2009.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 193–204, 2014.

CONAB. **Safra 2014/2015 - Segundo levantamento Fevereiro/2015** Brasília, 2015.

Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_02_13_10_34_06_boletim_graos_fevereiro_2015.pdf>

CONSTANTINIDES, A.; MOSTOUFI, N. **Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications**. 1st. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

COUTINHO, M. R. et al. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 603–610, set. 2005.

COUTINHO, M. R. **Modelagem, Simulação e Análise da Hidratação de Grãos de Soja**. 2006. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

COUTINHO, M. R. et al. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação de grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 451–455, set. 2007.

COUTINHO, M. R. et al. Modeling of the Soybean Grains Hydration by a Distributed Parameters Approach. **International Journal of Food Engineering**, v. 5, n. 3, 3 jan. 2009.

COUTINHO, M. R. et al. Evaluation of Two Mathematical Models Applied to Soybean Hydration. **International Journal of Food Engineering**, v. 6, n. 6, 7 jan. 2010a.

COUTINHO, M. R. et al. Application of the Hsu model to soybean grain hydration. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 30, n. 1, p. 19–29, mar. 2010b.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2. ed. Bristol: Oxford University Press, 1975.

CRANK, J. **Free and Moving Boundary Problems**. 1st. ed. Oxford: Clarendon Press, 1984.

DAVEY, M. J. et al. Mathematical modeling of rice cooking and dissolution in beer production. **AIChE Journal**, v. 48, n. 8, p. 1811–1826, ago. 2002.

- DING, W.; LI, X.; WANG, Z. Benefits, Potential Risks and Environmental Safety Assessments of Herbicide-resistant Transgenic Soybean. **Journal of Northeast Agricultural University (English Edition)**, v. 18, n. 3, p. 65–70, set. 2011.
- DORMAND, J. R.; PRINCE, P. J. A family of embedded Runge-Kutta formulae. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 6, n. 1, p. 19–26, mar. 1980.
- ENGELS, C. et al. Modelling Water Diffusion During Long-grain Rice Soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 5, n. 1, p. 55–73, 1986.
- ESTEVEZ, E. A.; MONTEIRO, J. B. R. Efeitos Benéficos das Isoflavonas de Soja em Doenças Crônicas. **Rev. Nutr.**, v. 14, n. 1, p. 43–52, 2001.
- FELTHAM, D. L.; GARSIDE, J. Analytical and numerical solutions describing the inward solidification of a binary melt. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 2357–2370, 2001.
- FERNANDES, O. et al. Differences of fatty acid composition in Brazilian genetic and conventional soybeans (*Glycine max* (L .) Merrill) grown in different regions. **FRIN**, v. 62, p. 589–594, 2014.
- GAUCHI, J. P.; VILA, J. P.; COROLLER, L. New Prediction Interval and Band in the Nonlinear Regression Model: Application to Predictive Modeling in Foods. **Communications in Statistics - Simulation and Computation**, v. 39, n. 2, p. 322–334, fev. 2010.
- GEKAS, V.; LAMBERG, I. Determination of Diffusion Coefficients in Volume-Changing Systems - Application in the Case of Potato Drying. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 317–326, 1991.
- GOWEN, A. et al. Influence of pre-blanching on the water absorption kinetics of soybeans. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 965–971, fev. 2007.
- GRIESHOP, C. M.; FAHEY, G. C. Comparison of quality characteristics of soybeans from Brazil, China, and the United States. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 49, n. 5, p. 2669–73, maio 2001.
- HANGOS, K. M.; CAMERON, I. T. **Process Modelling and Model Analysis**. 1st. ed. London: Academic Press, 2001.
- HERMAN, E. M. Genetically modified soybeans and food allergies. **Journal of Experimental Botany**, v. 54, n. 386, p. 1317–1319, 1 maio 2003.
- HILL, J. M.; KUCERA, A. Freezing a saturated liquid inside a sphere. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 26, n. 11, p. 1631–1637, nov. 1983.
- HSU, K. H. A diffusion model with a concentration-dependent diffusion coefficient for describing water movement in legumes during soaking. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 618–622 and 645, 1983a.
- HSU, K. H. Effect of Temperature on Water Diffusion in Soybean. **Journal of Food Science**, v. 48, n. 4, p. 1364–1365, jul. 1983b.

- HSU, K. H.; KIM, C. J.; WILSON, L. A. Factors affecting water uptake of soybeans during soaking. **Cereal Chemistry**, v. 63, n. 3, p. 208–211, 1983.
- HU, H.; ARGYROPOULOS, S. A. Mathematical modelling of solidification and melting: a review. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 4, n. 4, p. 371–396, 1 jul. 1996.
- JAVIERRE, E. et al. A comparison of numerical models for one-dimensional Stefan problems. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 192, n. 2, p. 445–459, ago. 2006.
- KHARAB, A. Numerical approximation to a moving boundary problem for the sphere oc : **Computers and Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 559–562, 1997.
- KIM, D. H. et al. Analytical and numerical solutions of fixed and moving boundary problems for liquid surfactant membrane processes. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. I, p. 3059–3064, 1996.
- KREYSZIG, E. **Advanced Engineering Mathematics**. 10th. ed. Jefferson City: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- KUTLUAY, S. Numerical schemes for one-dimensional Stefan-like problems with a forcing term. **Applied Mathematics and Computation**, v. 168, p. 1159–1168, 2005.
- KUTLUAY, S.; BAHADIR, A. R.; ÖZDEŞ, A. The numerical solution of one-phase classical Stefan problem. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 81, n. 1, p. 135–144, jun. 1997.
- KUTLUAY, S.; ESEN, A. An isotherm migration formulation for one-phase Stefan problem with a time dependent Neumann condition. **Applied Mathematics and Computation**, v. 150, p. 59–67, 2004.
- LANDAU, H. G. Heat conduction in a melting solid. **Quart. J. Appl. Math.**, v. 8, p. 81–94, 1950.
- LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. **Quart. Applied Math.**, v. 2, p. 164–168, 1944.
- LIN, S. H. Water uptake and gelatinization of white rice. **LWT - Food Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 276–278, 1993.
- LUNA, A. S. et al. Rapid characterization of transgenic and non-transgenic soybean oils by chemometric methods using NIR spectroscopy. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 100, p. 115–9, 1 jan. 2013.
- LUNA, A. S. et al. A novel approach to discriminate transgenic from non-transgenic soybean oil using FT-MIR and chemometrics. **FRIN**, v. 67, p. 206–211, 2015.
- LUTZ, I. A. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

- MACKENZIE, J. A.; ROBERTSON, M. L. The Numerical Solution of One-Dimensional Phase Change Problems Using an Adaptive Moving Mesh Method. **Journal of Computational Physics**, v. 161, n. 2, p. 537–557, jul. 2000.
- MARQUARDT, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431–441, jun. 1963.
- MARTINEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Water diffusivity and mechanical changes during hazelnut hydration. **Food Research International**, v. 32, p. 447–452, 1999.
- MARUYAMA, N. et al. Stable accumulation of seed storage proteins containing vaccine peptides in transgenic soybean seeds. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 118, n. 4, p. 441–447, 2014.
- MATEOS-APARICIO, I. et al. Soybean, a promising health source. **Nutrición hospitalaria**, v. 23, n. 4, p. 305–12, 2008.
- MCGUINNESS, M. J. et al. Modelling the wetting and cooking of a single cereal grain. **IMA Journal of Management Mathematics**, v. 11, n. 1, p. 49–70, 2000.
- MILLS, A. F.; CHANG, B. H. Two-dimensional diffusion in a Stefan tube: The classical approach. **Chemical Engineering Science**, v. 90, p. 130–136, mar. 2013.
- MITCHELL, S. L. et al. An accurate numerical solution for the transient heating of an evaporating spherical droplet. **Applied Mathematics and Computation**, v. 217, n. 22, p. 9219–9233, jul. 2011.
- MITCHELL, S. L.; O'BRIEN, S. B. G. Asymptotic, numerical and approximate techniques for a free boundary problem arising in the diffusion of glassy polymers. **Applied Mathematics and Computation**, v. 219, n. 1, p. 376–388, set. 2012.
- MITCHELL, S. L.; VYNNYCKY, M. Finite-difference methods with increased accuracy and correct initialization for one-dimensional Stefan problems. **Applied Mathematics and Computation**, v. 215, n. 4, p. 1609–1621, out. 2009.
- MITROVIC, J. Josef Stefan and his evaporation-diffusion tube-the Stefan diffusion problem. **Chemical Engineering Science**, v. 75, p. 279–281, 2012.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers Third Edition**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- MOTULSKY, H.; CHRISTOPOULOS, A. **Fitting Models to Biological Data using Linear and Nonlinear Regression**. 1st editio ed.[s.l.] Oxford University Press, 2003.
- MURRAY, W. D.; LANDIS, F. Numerical and machine solutions of transient heat-conduction problems involving melting or freezing. **J. Heat Transfer (C)**, v. 81, p. 106–112, 1959.

- NATARAJAN, S. et al. **Transgenic soybeans and soybean protein analysis: An overview** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **Anais...**2013Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24099420>>
- NEPOMUCENO, A. L. **Transgênicos: Próximas Ondas**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355202/1529289/Transgênicos_Ameaças_e_Oportunidades.pdf/51714cf3-0aef-434a-9f67-42360e9a9b2d>.
- NESTLE, M. Allergies to transgenic foods--questions of policy. **N Engl J Med**, v. 334, n. 11, p. 726–728, 1996.
- NICOLIN, D. J. et al. Hsu model analysis considering grain volume variation during soybean hydration. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 496–504, ago. 2012.
- NICOLIN, D. J. et al. Soybean Hydration: Investigation of Distributed Parameter Models With Respect To Surface Boundary Conditions. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 7, p. 959–976, jul. 2013.
- NICOLIN, D. J.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Evaluation of distributed parameters mathematical models applied to grain hydration with volume change. **Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 1, p. 107–116, 8 jul. 2015.
- OMOTO, E. S. et al. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12–18, mar. 2009.
- PAN, Z.; TANGRATANAVALEE, W. Characteristics of soybeans as affected by soaking conditions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 143–151, fev. 2003.
- PELAEZ, V.; ALBERGONI, L.; GUERRA, M. P. Soja Transgênica versus Soja Convencional: Uma Análise Comparativa de Custos e Benefícios. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 2, p. 279–309, 2004.
- PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216–1217, jul. 1988.
- PINTO, J. C.; LAGE, P. L. DA C. **Métodos numéricos em problemas de engenharia química**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
- ROCHA, G. O.; FARIAS, M. G. Filmes Compostos Biodegradáveis a Base de Amido de Mandioca e Proteína de Soja. **Polímeros**, v. 24, n. 5, p. 587–595, 2014.
- ROESSING, A. C.; LAZZAROTTO, J. J. Soja Transgênica no Brasil: Situação Atual e Perspectivas para os Próximos Anos. **Reunião de Pesquisa de Soja da Região Central do Brasil**, p. 31 – 32, 2006.
- SACULINGGAN, M.; BALASE, E. A. Empirical Power Comparison Of Goodness of Fit Tests for Normality In The Presence of Outliers. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 435, p. 012041, 2013.

SADOUN, N. et al. On the boundary immobilization and variable space grid methods for transient heat conduction problems with phase change: Discussion and refinement. **Comptes Rendus Mécanique**, v. 340, n. 7, p. 501–511, jul. 2012.

SADOUN, N.; SI-AHMED, E. K.; LEGRAND, J. On heat conduction with phase change: Accurate explicit numerical method. **Journal of Applied Fluid Mechanics**, v. 5, n. 1, p. 105–112, 2012.

SAVOVIC, S.; CALDWELL, J. Numerical solution of Stefan problem with time-dependent boundary conditions by variable space grid method. **Thermal Science**, v. 13, n. 4, p. 165–174, 2009.

SAVOVIĆ, S.; CALDWELL, J. Finite difference solution of one-dimensional Stefan problem with periodic boundary conditions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 46, n. 15, p. 2911–2916, jul. 2003.

SAYAR, S.; TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S. Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water–starch reaction. **Journal of Food Engineering**, v. 50, n. 2, p. 91–98, nov. 2001.

SCOTT, W. et al. Catalogue from Homo Faber 2007 Copyright 2008 Royal Society of London Classical two-phase Stefan problem for spheres. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 464, p. 2055–2076, 2008.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). **Biometrika**, v. 52, p. 591–611, 1965.

SHIH, Y.; CHOU, T. Analytical solutions for freezing a saturated liquid inside or outside spheres. **Chemical Engineering Science**, v. 26, n. 11, p. 1787–1793, nov. 1971.

SILVA, M. S. et al. **Composição química e valor protéico do resíduo de soja em relação ao grão de soja** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2006.

SIMAL, S. et al. Moving Boundary Model For Simulating Moisture Movement In Grapes. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 1, p. 157–160, jan. 1996.

SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of Water Sorption by Soybean and Pigeonpea Grains. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, p. 1538–1541, nov. 1987.

SINGH, G. (ED.). **The soybean: botany, production and uses**. 1st. ed. Oxfordshire: CAB International, 2010.

SMITH, G. D. **Numerical solution of partial differential equations: finite difference methods**. [s.l.] Oxford University Press, 1987.

SOPADE, P. A. et al. Equivalence of the Peleg, Pilosof and Singh–Kulshrestha models for water absorption in food. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 2, p. 730–734, jan. 2007.

SOWARD, A. M. A Unified Approach to Stefan's Problem for Spheres and Cylinders. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 373, n. 1752, p. 131–147, 31 out. 1980.

TSENG, S.; LIN, T.-H.; HSU, J.-P. Unsteady dissolution of particle of various shapes in a stagnant liquid. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p. 573–578, 2015.

URASA, L. et al. Soybean moisture absorption properties and their related size changes by imaging (part 1) - 2D size changes. **Journal of the Society of Agricultural Structures**, v. 6, p. 23–30, 2000a.

URASA, L. et al. Soybean moisture absorption properties and their related size changes by imaging (part 2) - 3D size changes. **Journal of the Society of Agricultural Structures**, v. 31, n. 3, p. 171 – 178, 2000b.

VERMA, A. K.; CHANDRA, S.; DHINDAW, B. K. An alternative fixed grid method for solution of the classical one-phase Stefan problem. **Applied Mathematics and Computation**, v. 158, n. 2, p. 573–584, nov. 2004.

VIOLLAZ, P. E.; ROVEDO, C. O. A drying model for three-dimensional shrinking bodies. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 2, p. 149–153, abr. 2002.

VIOLLAZ, P. E.; ROVEDO, C. O.; SUAREZ, C. Numerical treatment of transient diffusion in shrinking or swelling solids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 22, n. 4, p. 527–538, jul. 1995.

VIOLLAZ, P. E.; SUAREZ, C. An equation for diffusion in shrinking or swelling bodies. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 22, p. 875–879, 1984.

VOLLER, V. R. An exact solution of a limit case Stefan problem governed by a fractional diffusion equation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 53, n. 23-24, p. 5622–5625, nov. 2010.

VOLLER, V. R.; FALCINI, F. Two exact solutions of a Stefan problem with varying diffusivity. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 58, n. 1-2, p. 80–85, mar. 2013.

WANG, H. L. et al. Hydration of Whole Soybeans Affects Solids Losses and Cooking Quality. **Journal of Food Science**, v. 44, n. 5, p. 1510–1513, set. 1979.

ZHAOCHUN, W.; JIANPING, L.; JINGMEI, F. A novel algorithm for solving the classical Stefan problem. **Thermal Science**, v. 15, n. suppl. 1, p. 39–44, 2011.

11. ANEXO

Neste anexo são apresentados os dados de umidade em base seca ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$) obtidos experimentalmente para todos os cultivares de soja abordados neste trabalho.

Tabela 11.1: Umidade em função do tempo do cultivar CD 202.

CD 202 (Convencional)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,126	0,128	0,122	0,121	0,103
1	0,200	0,264	0,303	0,211	0,373
5	0,362	0,390	0,473	0,657	0,633
10	0,503	0,409	0,581	0,651	0,623
15	0,549	0,569	0,683	0,719	0,746
20	0,636	0,549	0,707	0,836	0,866
30	0,610	0,719	0,716	0,814	1,066
40	0,658	0,649	0,730	0,903	1,099
60	0,741	0,882	0,968	0,938	1,125
80	0,701	0,933	1,038	1,185	1,231
100	0,834	0,947	1,036	1,194	1,369
130	0,961	1,074	1,159	1,274	1,373
160	1,026	1,173	1,206	1,390	1,566
190	1,026	1,118	1,224	1,393	1,495
220	1,083	1,193	1,340	1,448	1,544
250	1,080	1,356	1,370	1,485	1,552
300	1,146	1,349	1,401	1,555	1,582
360	1,242	1,407	1,439	1,612	1,622
540	1,316	1,480	1,490	-	1,653
720	1,444	1,520	1,578	1,687	1,673
1320	1,594	1,530	1,634	1,741	1,755
1440	1,589	1,563	1,634	1,782	1,831
1680	1,568	1,594	1,639	1,942	1,733
1920	1,569	1,635	1,639	1,821	1,792
2100	1,625	1,645	1,727	1,825	1,789
2880	1,624	1,659	1,713	1,926	1,793
3120	1,662	1,677	1,722	1,950	1,793
3360	1,621	1,603	1,732	1,872	1,790
3600	1,722	1,685	1,739	1,945	1,847

Tabela 11.2: Umidade em função do tempo do cultivar CD 202 RR.

CD 202 RR (Transgênica)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,128	0,150	0,147	0,099	0,099
1	0,242	0,278	0,249	0,203	0,293
5	0,324	0,357	0,517	0,496	0,537
10	0,418	0,460	0,542	0,681	0,700
15	0,473	0,484	0,539	0,743	0,784
20	0,552	0,441	0,708	0,649	0,753
30	0,668	0,535	0,687	0,790	0,945
40	0,641	0,700	0,821	0,932	1,027
60	0,718	0,729	0,984	1,012	1,175
80	0,788	0,926	0,993	1,228	1,140
100	0,742	1,013	1,157	1,203	1,324
130	0,870	1,163	1,165	1,206	1,433
160	0,872	1,171	1,271	1,377	1,509
190	0,885	1,038	1,218	1,349	1,546
220	0,960	1,266	1,263	1,492	1,591
250	1,170	1,257	1,347	1,559	1,561
300	1,242	1,323	1,346	1,545	1,647
360	1,137	1,390	1,469	1,582	1,635
540	1,287	1,457	1,527	-	1,647
720	1,414	1,531	1,655	1,713	1,685
1320	1,626	1,596	1,599	1,766	1,735
1440	1,630	1,679	1,691	1,746	1,740
1680	1,589	1,619	1,601	1,807	1,742
1920	1,675	1,649	1,708	1,852	1,811
2100	1,668	1,645	1,686	1,923	1,803
2880	1,723	1,630	1,822	1,929	1,763
3120	1,737	1,640	1,837	1,887	1,821
3360	1,708	1,593	1,805	1,973	1,790
3600	1,708	1,638	1,819	2,000	1,863

Tabela 11.3: Umidade em função do tempo do cultivar BMX Ativa RR.

BMX Ativa RR (Transgênica)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,144	0,133	0,138	0,142	0,147
1	0,172	0,171	0,158	0,214	0,177
5	0,207	0,256	0,298	0,282	0,412
10	0,295	0,322	0,370	0,379	0,397
15	0,352	0,476	0,466	0,440	0,463
20	0,355	0,375	0,429	0,567	0,536
30	0,387	0,401	0,480	0,580	0,662
40	0,420	0,498	0,585	0,973	0,763
60	0,415	0,509	0,710	0,772	0,996
80	0,520	0,655	0,775	0,897	1,156
100	0,528	0,751	0,787	1,004	1,253
130	0,642	0,748	0,932	1,117	1,387
160	0,639	0,776	1,031	1,190	1,479
190	0,726	0,846	1,129	1,263	1,536
220	0,783	0,744	1,064	1,330	1,604
250	0,921	0,955	1,291	1,379	1,607
300	0,848	1,089	1,286	1,414	1,576
360	1,112	1,097	1,356	1,441	1,643
540	1,184	1,263	1,378	1,482	1,665
720	1,296	1,499	1,534	1,550	1,663
1320	1,513	1,587	1,573	1,633	1,680
1440	1,558	1,594	1,490	1,649	1,680
1680	1,586	1,510	1,619	1,681	1,676
1920	1,608	1,474	1,446	1,693	1,658
2100	1,625	1,531	1,619	1,756	1,669
2880	1,579	1,509	1,647	1,745	1,615
3120	1,578	1,515	1,672	1,746	1,519
3360	1,583	1,522	1,706	1,780	1,680
3600	1,656	1,545	1,799	1,754	1,651

Tabela 11.4: Umidade em função do tempo do cultivar BMX Energia RR.

BMX Energia RR (Transgênica)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,144	0,146	0,145	0,145	0,146
1	0,172	0,170	0,186	0,257	0,226
5	0,207	0,231	0,303	0,287	0,310
10	0,295	0,314	0,330	0,395	0,407
15	0,352	0,334	0,392	0,416	0,519
20	0,355	0,321	0,672	0,505	0,612
30	0,387	0,415	0,484	0,693	0,698
40	0,420	0,482	0,529	0,589	0,852
60	0,415	0,498	0,605	0,764	0,946
80	0,520	0,628	0,781	0,843	1,221
100	0,528	0,570	0,912	0,967	1,264
130	0,642	0,699	0,915	1,137	1,421
160	0,639	0,707	1,064	1,220	1,476
190	0,726	0,838	1,097	1,286	1,502
220	0,783	0,867	1,110	1,338	1,531
250	0,921	0,993	1,290	1,348	1,552
300	0,848	1,103	1,252	1,469	1,532
360	1,112	1,154	1,409	1,468	1,610
540	1,184	1,318	1,637	1,502	1,616
720	1,296	1,399	1,499	1,522	1,672
1320	1,513	1,514	1,730	1,584	1,684
1440	1,558	1,546	1,447	1,656	1,647
1680	1,586	1,575	1,622	1,712	1,684
1920	1,608	1,540	1,549	1,741	1,709
2100	1,625	1,573	1,736	1,765	1,743
2880	1,579	1,567	1,525	1,793	1,754
3120	1,578	1,631	1,707	1,785	1,712
3360	1,583	1,630	1,778	1,838	1,722
3600	1,656	1,614	1,660	1,815	1,728

Tabela 11.5: Umidade em função do tempo do cultivar BMX Potência RR.

BMX Potência RR (Transgênica)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,138	0,138	0,136	0,138	0,139
1	0,178	0,181	0,177	0,221	0,248
5	0,244	0,230	0,224	0,332	0,302
10	0,274	0,306	0,314	0,440	0,412
15	0,361	0,318	0,336	0,497	0,440
20	0,316	0,361	0,469	0,487	0,525
30	0,375	0,454	0,524	0,679	0,770
40	0,470	0,440	0,658	0,645	0,783
60	0,437	0,566	0,626	0,777	0,970
80	0,442	0,585	0,766	0,847	1,124
100	0,532	0,667	0,756	0,963	1,170
130	0,595	0,718	0,958	1,134	1,294
160	0,697	0,747	0,997	1,279	1,378
190	0,730	0,829	1,101	1,346	1,413
220	0,711	0,897	1,168	1,340	1,482
250	0,842	0,993	1,240	1,380	1,451
300	0,868	1,095	1,302	1,426	1,505
360	1,088	1,114	1,320	1,450	1,533
540	-	1,289	1,359	1,516	1,615
720	1,209	1,363	1,527	1,570	1,700
1320	1,469	1,421	1,514	1,741	1,687
1440	1,487	1,424	1,533	1,759	1,702
1680	1,520	1,445	1,471	1,754	1,690
1920	1,557	1,453	1,536	1,813	1,751
2100	1,586	1,478	1,781	1,823	1,699
2880	1,525	1,518	1,691	1,875	1,801
3120	1,569	1,508	1,681	1,885	1,775
3360	1,504	1,564	1,623	1,841	1,793
3600	1,519	1,529	1,881	1,899	1,725

Tabela 11.6: Umidade em função do tempo do cultivar BRS 284.

BRS 284 (Transgênica)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,147	0,146	0,133	0,140	0,142
1	0,173	0,179	0,179	0,196	0,216
5	0,258	0,268	0,237	0,362	0,306
10	0,269	0,287	0,259	0,301	0,335
15	0,301	0,333	0,366	0,287	0,440
20	0,318	0,358	0,367	0,475	0,551
30	0,364	0,397	0,423	0,575	0,650
40	0,368	0,450	0,467	0,646	0,776
60	0,526	0,522	0,573	0,788	0,937
80	0,439	0,566	0,633	0,857	1,067
100	0,489	0,625	0,793	0,978	1,195
130	0,545	0,712	0,904	0,839	1,351
160	0,605	0,800	0,990	1,270	1,433
190	0,626	0,845	1,082	1,363	1,482
220	0,691	0,942	1,130	1,392	1,485
250	0,781	0,960	1,202	1,411	1,532
300	0,840	1,090	1,272	1,433	1,488
360	0,940	1,155	1,353	1,487	1,554
540	-	1,354	1,421	1,516	1,677
720	1,224	1,478	1,506	1,558	1,648
1320	1,493	1,502	1,530	1,740	1,719
1440	1,476	1,501	1,538	1,756	1,701
1680	1,573	1,496	1,544	1,810	1,770
1920	1,536	1,559	1,591	1,841	1,765
2100	1,593	1,505	1,677	1,871	1,772
2880	1,556	1,552	1,686	1,908	1,758
3120	1,593	1,595	1,760	1,885	1,719
3360	1,546	1,587	1,602	1,915	1,733
3600	1,571	1,552	1,793	1,905	1,728

Tabela 11.7: Umidade em função do tempo do cultivar CD 2585 RR.

CD 2585 RR (Transgênica)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,135	0,145	0,144	0,148	0,146
1	0,183	0,218	0,197	0,197	0,252
5	0,240	0,223	0,357	0,317	0,324
10	0,309	0,354	0,306	0,379	0,487
15	0,414	0,310	0,389	0,463	0,464
20	0,274	0,359	0,529	0,515	0,640
30	0,347	0,439	0,581	0,555	0,677
40	0,401	0,470	0,657	0,668	0,794
60	0,424	0,507	0,699	0,693	1,061
80	0,512	0,643	0,705	0,894	1,243
100	0,508	0,710	0,807	0,999	1,422
130	0,660	0,759	0,910	1,137	1,484
160	0,693	0,884	0,987	1,242	1,509
190	0,726	0,898	1,068	1,374	1,539
220	0,744	1,001	1,167	1,409	1,549
250	0,811	1,067	1,190	1,425	1,576
300	0,911	1,136	1,382	1,512	1,584
360	0,993	1,218	1,459	1,500	1,652
540	1,251	1,405	1,452	1,599	1,669
720	1,324	1,525	1,549	1,620	1,680
1320	1,599	1,667	1,586	1,698	1,729
1440	1,568	1,597	1,617	1,726	1,726
1680	1,644	1,654	1,639	1,721	1,794
1920	1,717	1,568	1,653	1,770	1,722
2100	1,675	1,667	1,710	1,826	1,756
2880	1,720	1,588	1,683	1,841	1,738
3120	1,670	1,669	1,745	1,910	1,802
3360	1,656	1,719	1,808	1,864	1,726
3600	2,010	1,636	1,833	1,870	1,744

Tabela 11.8: Umidade em função do tempo do cultivar Don Mario 5-8i.

Don Mario 5-8i (Transgênica)					
t (min)	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
0	0,135	0,144	0,136	0,137	0,140
1	0,183	0,201	0,186	0,167	0,180
5	0,240	0,213	0,223	0,246	0,297
10	0,309	0,295	0,323	0,324	0,472
15	0,414	0,368	0,348	0,434	0,597
20	0,274	0,395	0,374	0,530	0,606
30	0,347	0,467	0,555	0,563	0,639
40	0,401	0,596	0,539	0,695	0,731
60	0,424	0,558	0,627	0,755	0,971
80	0,512	0,601	0,704	0,887	1,169
100	0,508	0,748	0,856	0,985	1,314
130	0,660	0,710	0,898	1,102	1,442
160	0,693	0,774	0,976	1,184	1,504
190	0,726	0,849	1,042	1,283	1,493
220	0,744	0,886	1,116	1,372	1,533
250	0,811	0,994	1,153	1,394	1,529
300	0,911	1,120	1,272	1,481	1,541
360	0,993	1,155	1,364	1,492	1,601
540	1,251	1,336	1,460	1,510	1,710
720	1,324	1,468	1,480	1,617	1,683
1320	1,599	1,482	1,538	1,644	1,699
1440	1,568	1,489	1,553	1,766	1,688
1680	1,644	1,680	1,566	1,700	1,712
1920	1,717	1,606	1,595	1,756	1,710
2100	1,675	1,664	1,598	1,808	1,795
2880	1,720	1,652	1,781	1,812	1,530
3120	1,670	1,628	1,702	1,816	1,887
3360	1,656	1,639	1,738	1,829	1,720
3600	2,010	1,659	1,743	1,835	1,702