

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

**HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE SOJA: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE
CONTORNO E DA VARIAÇÃO DE VOLUME SOBRE MODELOS MATEMÁTICOS**

Douglas Junior Nicolin

Engenheiro Químico, UEM 2009

Orientador principal: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

Segundo Orientador: Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade

Co-orientador(a): Prof^a. Dr^a. Mônica Ronobo Coutinho

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia Química,
área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 2012


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

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Douglas Junior Nicolin perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 10 de fevereiro de 2012.

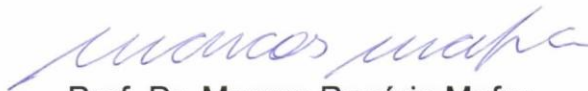
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Orientador



Profª Drª Mônica Ronobo Coutinho
Membro



Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra
Membro



Profª Drª Regina Maria Matos Jorge
Membro

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

Nicolin, Douglas Junior
N644h Hidratação de grãos de soja: Influência das condições de contorno e da variação de volume sobre modelos matemáticos / Douglas Junior Nicolin. -- Maringá, 2012.
 III-XVIII, 109 f. : il. figs. tabs. + apêndice.
 Orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.
 Co-orientador: Prof. Dr. Cid Marcos Gonçalves Andrade.
 Co-orientadora: Profa. Dra. Mônica Ronobo Coutinho.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.
 1. Soja - Modelagem e simulação de grãos. 2. Hidratação de grãos - Soja. 3. Modelagem matemática. 4. Simulação matemática. I. Jorge, Luiz Mario de Matos, orient. II. Andrade, Cid Marcos Gonçalves, co-orient. III. Coutinho, Mônica Ronobo, co-orientadora. IV. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

CDD 21.ed.660.2812

MN0000170

Aos meus pais, que sempre me apoiaram nas decisões a serem tomadas e por reconhecerem o quanto este trabalho é importante para mim.

AGRADECIMENTOS

Aos professores orientadores Luiz Mario de Matos Jorge e Cid Gonçalves de Andrade pela dedicação ao trabalho e acima de tudo pelas palavras de incentivo que nunca faltaram a mim.

A professora Mônica Ronobo Coutinho pela contribuição com ideias que foram imprescindíveis para a realização do trabalho.

Aos meus pais, João Nicolin Sobrinho e Neuza Belzuino Nicolin, e meus irmãos, Renato Nicolin e Kely Cristina Nicolin, pelo amor, carinho e compreensão em todos os momentos da minha vida especialmente durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, Carlos Eduardo Sabec, Guilherme Ferreira, Renato Comes, Marcelo Fuzimoto, Evaldo Lima que sempre me incentivaram a continuar a pesquisar e que compartilham muitos momentos de luta da minha vida.

Aos meus amigos Engenheiros Bruno Luiz Marcondes, Jéssica Bravin Carmello, Rafael Henrique Giovanelli, Maurício Melo Câmara, entre outros pelos momentos de discussões, de distrações, de diversões e sempre pelas palavras amigas que sempre me fizeram seguir em frente.

A Renata Brito que, desde quando a conheci, sempre me ofereceu incentivos e palavras de garra para que eu pudesse me esforçar cada vez mais na carreira acadêmica e que sempre acreditou nos meus ideais.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma tanto incentivando quanto discutindo ideias.

Ao CNPq pelo suporte financeiro indispensável para a realização deste trabalho.

HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE SOJA: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO E DA VARIAÇÃO DE VOLUME SOBRE MODELOS MATEMÁTICOS

AUTOR: DOUGLAS JUNIOR NICOLIN

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

SEGUNDO ORIENTADOR: PROF. DR. CID MARCOS GONÇALVES ANDRADE

CO-ORIENTADOR(A): PROF^a. DR^a. MÔNICA RONOBO COUTINHO

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 10 de fevereiro de 2012. 109 p.

RESUMO

O processo de hidratação é uma etapa importante na produção de proteínas de soja. Estas proteínas são utilizadas para, principalmente, produção de alimentos à base de soja.

Para a descrição do processo de hidratação de grãos de soja podem ser utilizados modelos matemáticos fenomenológicos de parâmetros distribuídos. Estes modelos consideram etapas elementares de transferência de massa e contemplam variações espaciais das propriedades. Na solução de tais modelos são geradas equações diferenciais parciais que necessitam de uma condição inicial e duas condições de contorno para serem resolvidas. As condições de contorno são normalmente fixadas no centro do grão e na superfície. Há diferentes abordagens do que acontece na superfície em termos de condição de contorno sendo que geralmente três são utilizadas: umidade de equilíbrio atingida imediatamente, umidade se comportando como um processo de primeira ordem em função do tempo e igualdade dos fluxos difusivo e convectivo. É interessante que se utilize a condição de contorno que descreva o que realmente está acontecendo na superfície para que haja um bom ajuste. Além da condição de contorno na superfície, a hipótese de que o volume e a difusividade variam durante a hidratação também foram exploradas. Há indícios de que a difusividade tenha uma dependência exponencial com a umidade na hidratação de soja e de que o volume do grão

sofre uma variação de até 30% até o fim da hidratação. Neste contexto foram testadas três condições de contorno na superfície e foi avaliado qual fornece o melhor ajuste aos dados experimentais a volume constante, enquanto o modelo de Hsu foi resolvido para os casos de volume constante e variável. Todos os modelos consideraram a dependência exponencial da difusividade com a umidade. O melhor ajuste foi obtido para a condição de contorno de igualdade de fluxos na superfície a volume constante. A difusividade apresentou variações significativas com a posição, umidade e temperatura. Comparando-se os casos de volume constante e variável utilizando-se o modelo de Hsu, seus ajustes foram similares, porém as difusividades obtidas apresentaram ordens de grandeza de 10 vezes de diferença, sugerindo que a hipótese de volume constante conduz a estimativa de parâmetros sem realidade física.

HYDRATION OF SOYBEANS: INVESTIGATION OF INFLUENCE OF BOUNDARY CONDITIONS AND CHANGES IN VOLUME OF MATHEMATICAL MODELS

AUTHOR: DOUGLAS JUNIOR NICOLIN

SUPERVISOR: PROF. DR. LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

SECOND SUPERVISOR: PROF. DR. CID MARCOS GONÇALVES ANDRADE

CO-SUPERVISOR: PROF. DR. MÔNICA RONOBO COUTINHO

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, Block E46-09; CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on February, 10th 2012, 109 p.

ABSTRACT

The hydration process is an important step in the production of soybean protein. These proteins are used primarily to the production of soy-based foods.

For the description of the hydration of soybeans phenomenological mathematical models of distributed parameters can be used. These models consider elementary steps of mass transfer and include spatial variations of the properties described. In the solution of such models partial differential equations are generated that require an initial condition and two boundary conditions to be solved. The boundary conditions are usually set in the center and at the surface of the grain. There are different approaches to what happens in terms of surface boundary condition and three of them are generally used: equilibrium moisture immediately reached, moisture behaving as a first order process with respect to time and equality of diffusive and convective flows. It is interesting to use the boundary condition that describes what is really happening on the surface so that there is a good fit. Beyond the boundary conditions, the hypothesis that the volume and diffusivity vary during hydration were also explored. There are indications that the diffusivity has an exponential dependence with moisture in soybean hydration and the volume of the grain undergoes a variation of up to 30% by the end of hydration. In this context, three boundary conditions on the surface were tested

and it was assessed which gives the best fit to the experimental data at constant volume while Hsu's model was solved for the cases of constant and variable volume. All models considered the exponential dependence of diffusivity with moisture. The best fit was obtained for the boundary condition of equal flows on the surface at constant volume. The diffusivity showed significant changes with position, humidity and temperature. Comparing the cases of constant and variable volume using Hsu's model, the fits were similar, but the diffusivities obtained showed orders of magnitude of 10 times difference suggesting that the constant volume hypothesis leads to an estimation of parameters without physical reality.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1: Elemento diferencial do volume do grão.	24
Figura 5.1: Desvios em relação aos dados experimentais – Modelo PDX_{eq}	32
Figura 5.2: Desvios em relação aos dados experimentais – Modelo de Hsu.	33
Figura 5.3: Perfis de umidade em função do raio para vários tempos – Modelo PDX_{eq} ($10^{\circ}C$).	33
Figura 5.4: Perfis de umidade em função do raio para vários tempos – Modelo de Hsu ($10^{\circ}C$).	34
Figura 5.5: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições – Modelo PDX_{eq} ($10^{\circ}C$).	35
Figura 5.6: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições – Modelo de Hsu ($10^{\circ}C$).	35
Figura 6.1: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo PDX_{eq}	38
Figura 6.2: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo PDX_{eq}	38
Figura 6.3: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo de Hsu.	39
Figura 6.4: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo de Hsu.	39
Figura 6.5: Sensibilidade paramétrica de β no Modelo de Hsu.	40
Figura 6.6: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo PDIF.	41
Figura 6.7: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo PDIF.	41
Figura 6.8: Sensibilidade paramétrica de K_C no Modelo PDIF.	42
Figura 6.9: Comparação entre valores calculados e dados experimentais – Modelo PDX_{eq}	43
Figura 6.10: Comparação entre valores calculados e dados experimentais – Modelo de Hsu. ...	43
Figura 6.11: Comparação entre valores calculados e dados experimentais – Modelo PDIF. ...	44

Figura 6.12: Comportamento de D_O em função da temperatura.	46
Figura 6.13: Comportamento de k_1 em função da temperatura.	46
Figura 6.14: Comparação entre os modelos: a) ao longo do raio, b) ao longo do tempo e c) comparação com os dados experimentais.....	49
Figura 6.15: Coeficiente de difusão em função do raio para vários valores de tempo a 10°C – Modelo PDIF.	51
Figura 6.16: Coeficiente de difusão em função do raio para vários valores de tempo a 50°C – Modelo PDIF.	51
Figura 6.17: D_{ef} em função do tempo para várias temperaturas.	53
Figura 6.18: Superfície ajustada que relaciona D_{ef} , X e T.....	53
Figura 6.19: Corte de D_{ef} em função da umidade para várias temperaturas.....	55
Figura 6.20: Corte de D_{ef} em função da temperatura para várias umidades.....	55
Figura 7.1: Aumento do volume do grão de soja devido à absorção de água.	58
Figura 7.2: Sensibilidade paramétrica de D_O no Modelo de Hsu a volume constante.	59
Figura 7.3: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo de Hsu a volume constante.....	59
Figura 7.4: Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu a volume constante.....	60
Figura 7.5: Sensibilidade paramétrica de D_O no Modelo de Hsu a volume variável.	61
Figura 7.6: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo de Hsu a volume variável.....	61
Figura 7.7: Sensibilidade paramétrica de β no Modelo de Hsu a volume variável.	62
Figura 7.8: Comparação entre os valores calculados pelo Modelo de Hsu e dados experimentais.....	63
Figura 7.9: Comportamento do parâmetro D_O em função da temperatura.	65
Figura 7.10: Comportamento do parâmetro k_1 em função da temperatura.	66

Figura 7.11: Comparação entre os modelos: a) ao longo do raio, b) ao longo do tempo e c) comparação com os dados experimentais.....	67
Figura 7.12: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempos (10°C)– Volume constante.	70
Figura 7.13: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempo (50°C) – Volume constante.	70
Figura 7.14: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempos (10°C) – Volume variável.	71
Figura 7.15: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempos (50°C) – Volume variável.	71
Figura 7.16: Comparação da variação de D_{ef} com T para os casos de volume constante e variável.	72
Figura 7.17: Superfície ajustada que relaciona D_{ef} , X e T – Volume constante.....	73
Figura 7.18: Superfície ajustada que relaciona D_{ef} , X e T – Volume variável.....	73
Figura 7.19: Corte D_{ef} em função da umidade para várias temperaturas – Volume constante.	76
Figura 7.20: Corte D_{ef} em função da umidade para várias temperaturas – Volume variável....	76
Figura 7.21: Corte D_{ef} em função da temperatura para várias umidades – Volume constante.	77
Figura 7.22: Corte D_{ef} em função da temperatura para várias umidades – Volume variável....	77
Figura 10.1: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 30°C.....	87
Figura 10.2: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 30°C.	87
Figura 10.3: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 50°C.....	88
Figura 10.4: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 50°C.	88
Figura 10.5: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 30°C.....	89

Figura 10.6: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 30°C.89

Figura 10.7: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 50°C.90

Figura 10.8: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 50°C.90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1: Umidades iniciais e de equilíbrio ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$), COUTINHO (2006).....	31
Tabela 5.2: Parâmetros ajustados	31
Tabela 5.3: Resíduos quadráticos médios.....	32
Tabela 6.1: Valores dos parâmetros β e K_C fixados.	42
Tabela 6.2: Resíduos quadráticos médios obtidos.....	45
Tabela 6.3: Parâmetros obtidos	45
Tabela 6.4: Tempos de equilíbrio, t_{eq} (s), para os três modelos em várias temperaturas.	50
Tabela 6.5: Coeficientes da Equação 6.3.....	54
Tabela 7.1: Resíduos quadráticos médios obtidos ($\Phi_{\text{médio}}$).....	64
Tabela 7.2: Parâmetros obtidos.	65
Tabela 7.3: Tempos de equilíbrio, t_{eq} , (s) para várias temperaturas.	68
Tabela 7.4: Coeficientes da Equação 7.3 para volume constante.....	74
Tabela 7.5: Coeficientes da Equação 7.3 para volume variável.....	75
Tabela 10.1: Dados experimentais de umidade em função do tempo para várias temperaturas.	91

NOMENCLATURA

A	Área superficial do grão	(m^2)
a	Raio do grão, Modelo de Hsu original	(m)
$a_1 - a_8$	Coefficientes das correlações do coeficiente de difusão efetivo	-
B	Variável adimensional, Modelo PDIF	(adim.)
D	Coefficiente de difusão	(m^2/s)
D^*	Coefficiente de difusão adimensional, Modelo de Hsu	(adim.)
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetivo	(m^2/s)
D_o	Fator pré-exponencial	(m^2/s)
D_o'	Fator pré-exponencial, Modelo de Hsu original	(m^2/s)
d_p	Diâmetro do grão em função do tempo	(m)
d_{p0}	Diâmetro inicial do grão	(m)
i	Índice numérico	(adim.)
k	Variável do Modelo de Hsu original	(adim.)
k_1	Fator exponencial	$(kg_{SS}/kg_{\text{água}})$
K_C	Coefficiente de transferência de massa	$(kg/m^2.s)$
K_S	Coefficiente de transferência de massa	(m/s)
m	Massa de água	(kg)
M	Variável adimensional do Modelo de Hsu original	(adim.)
N	Divisões da coordenada radial	(adim.)
N_A	Fluxo de água	$(kg/m^2.s)$
N_{H_2O}	Fluxo de água	$(kg/m^2.s)$
r	Coordenada radial	(m)
r'	Coordenada radial adimensional	(adim.)
r_o	Raio inicial do grão	(m)
R^*	Raio adimensional, Modelo de Hsu original	(adim.)
R	Raio do grão	(m)

R_p	Raio do grão em função do tempo	(m)
S	Umidade transformada, Modelo de Hsu original	(adim.)
t	Tempo	(s)
t'	Tempo adimensional	(adim.)
T^*	Tempo adimensional, Modelo de Hsu original	(adim.)
T	Temperatura	(°C)
t_{eq}	Tempo de equilíbrio	(s)
V	Volume do grão	(m ³)
V_o	Volume inicial do grão	(m ³)
X	Umidade em base seca	(kg _{água} /kg _{ss})
X'	Umidade adimensional	(adim.)
\bar{X}	Umidade média	(kg _{água} /kg _{ss})
X^*	Umidade adimensional, Modelo de Hsu original	(adim.)
X_{eq}	Umidade de equilíbrio	(kg _{água} /kg _{ss})
X_{exp}	Umidade experimental	(kg _{água} /kg _{ss})
X_o	Umidade inicial	(kg _{água} /kg _{ss})
X_s	Umidade na superfície	(kg _{água} /kg _{ss})
X'_s	Umidade na superfície adimensional	(adim.)

SÍMBOLOS GREGOS

α	Razão entre volume e massa	(m ³ /kg)
β	Taxa de saturação	(s ⁻¹)
δr	Argumento de raio	(m)
ρ	Concentração de água no sólido	(kg/m ³)
ρ_A	Concentração de água na ervilha	(kg/m ³)
ρ_{Aeq}	Concentração de água na ervilha no equilíbrio	(kg/m ³)
ρ_{H_2O}	Massa específica da água	(kg/m ³)

ρ_{soja}	Concentração de água na soja	(kg/m ³)
ρ_{soja_0}	Concentração de água na soja inicial	(kg/m ³)
ρ_{SS}	Densidade do sólido seco	(kg _{SS} /m ³)
ν	Graus de liberdade	(adim.)
ϕ	Função objetivo	(kg _{água} ² /kg _{SS} ²)
$\phi_{médio}$	Resíduo quadrático médio	(kg _{água} ² /kg _{SS} ²)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 A importância da hidratação de grãos	7
3.2 Modelos fenomenológicos para a hidratação de grãos	8
3.2.1 Modelos de parâmetros concentrados	8
3.2.2 Modelos de parâmetros distribuídos	11
3.3 Variação do volume dos grãos ao longo da hidratação	16
3.3.1 Consideração do aumento de volume	16
3.3.2 Dependência da difusividade com a umidade	18
3.4 Métodos numéricos para solução de equações diferenciais parciais	18
3.4.1 Método das Diferenças Finitas	19
3.4.2 Problemas do tipo “stiff” e o comando <i>ode15s</i>	21
3.4.3 O comando “ <i>fminsearch</i> ”	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Dados de hidratação ao longo do tempo	23
4.2 Variação do volume ao longo do tempo	23
4.3 Balanço de massa no grão de soja	24
4.4 Estratégia numérica para a solução da equação diferencial da hidratação	28
5. AVALIAÇÃO DO ALGORITMO PARA A SOLUÇÃO DOS MODELOS	31
5.1 Primeira abordagem: Comparação entre os Modelos PDX_{eq} e Modelo de Hsu	31
5.1.1 Resultados e Discussão	31
5.2 Conclusões Parciais	36
6. AVALIAÇÃO DO MELHOR MODELO SEGUNDO A CONDIÇÃO DE CONTORNO NA SUPERFÍCIE	37
6.1 Análise de sensibilidade paramétrica	37
6.1.1 Sensibilidade paramétrica do Modelo PDX_{eq}	37
6.1.2 Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu	39
6.1.3 Sensibilidade paramétrica do Modelo PDIF	40

6.2 Resultados e discussão	42
6.2.1 <i>Qualidade de ajuste e parâmetros ajustados</i>	43
6.2.2 <i>Simulação dos perfis de umidade</i>	47
6.2.3 <i>Análise dos coeficientes de difusão</i>	50
6.2.3.1 <i>Coeficientes de difusão em função do raio</i>	50
6.2.3.2 <i>Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos e análise</i>	52
6.3 Conclusões Parciais	55
7. MODELO DE HSU A VOLUME CONSTANTE VERSUS MODELO DE HSU A VOLUME VARIÁVEL	57
7.1 <i>Variação do volume no Modelo de Hsu</i>	57
7.2 <i>Análise de sensibilidade paramétrica</i>	58
7.2.1 <i>Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu a volume constante</i>	58
7.2.2 <i>Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu a volume variável</i>	60
7.3 Resultados e discussão	62
7.3.1 <i>Qualidade de ajuste e parâmetros obtidos</i>	62
7.3.2 <i>Simulação dos perfis de umidade</i>	66
7.3.3 <i>Análise dos coeficientes de difusão</i>	69
7.3.3.1 <i>Coeficientes de difusão em função do raio</i>	69
7.3.3.2 <i>Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos e análise</i>	72
7.4 <i>Conclusões Parciais</i>	78
8. CONCLUSÕES FINAIS	80
9. REFERÊNCIAS	83
10. APÊNDICES	87
10.1 <i>Apêndice A – Perfis de umidade a 30 e 50°C</i>	87
10.2 <i>Apêndice B – Dados experimentais de umidade em função do tempo</i>	91

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros registros do cultivo de soja pelo homem datam do ano 2838 a.C. na China. Neste período, a cultura chinesa costumava aclamar algumas plantas como sagradas e entre elas estava a soja. Porém, a cultura da soja ficou restringida ao oriente durante muito tempo somente sendo trazida para a Europa no século XV. A função da soja neste período no ocidente foi puramente ornamental, ao contrário dos orientais que já se alimentavam da soja há tempos (CISOJA, 2011).

Cerca de quinhentos anos se passaram até que o ocidente percebesse qual o papel que o grão de soja exercia na alimentação. Seu valor proteico até então permanecia desconhecido das civilizações ocidentais da época (CISOJA, 2011).

No Brasil a soja foi introduzida por volta de 1882 e o primeiro registro do cultivo destinado à comercialização data de 1914 no município de Santa Rosa, RS. Entretanto, na década de 40 foi que o Brasil iniciou seu papel de destaque na produção da soja tendo uma área cultivada de 640 ha, uma produção de 450 toneladas ao ano e um rendimento de área plantada de 700 kg/ha (CISOJA, 2011).

Atualmente, na safra 2010/2011, a produção de soja no mundo, segundo a USDA (United States Department of Agriculture) foi de 263,7 milhões de toneladas e a área plantada foi de 103,5 milhões de hectares. Os Estados Unidos ocupam o primeiro lugar na produção mundial de soja com uma produção, na safra 2010/2011 de 90,6 milhões de toneladas e uma área plantada de 31,0 milhões de hectares (EMBRAPA, 2011). O Brasil ocupa o segundo lugar com uma produção nesta última safra de 75,0 milhões de toneladas e uma área plantada de 24,2 milhões de hectares.

O Mato Grosso é o estado brasileiro que mais produziu soja na safra 2010/2011 com uma quantia de 20,4 milhões de toneladas de soja em uma área de 6,4 milhões de hectares seguido pelo Paraná com uma produção de 15,4 milhões de toneladas em uma área de 4,6 milhões de hectares (EMBRAPA, 2011).

A utilização dos grãos de soja, na indústria, geralmente se baseia na produção de óleo, do farelo e da farinha. Contudo, a utilização da soja na alimentação humana vem se intensificando devido ao fato de que estudos têm comprovado certos benefícios desta leguminosa à saúde humana. De acordo com GARCIA *et al.*, (1998) a soja é uma fonte dietética preventiva das doenças crônico-degenerativas. A ingestão de alimentos a base de soja

também auxiliam na prevenção de doenças como o câncer de mama, de próstata, do intestino, de fígado, de bexiga e do estômago (BARNES, 1995).

A produção de alimentos baseados em soja é feita, principalmente com o uso do extrato de soja. O tofu é um alimento muito conhecido no continente asiático e 90% das proteínas da soja é utilizado para a fabricação deste alimento na Ásia (KIM *et al.*, 2007).

Uma das etapas da obtenção do extrato de soja é conhecida como “maceração” e se caracteriza pela hidratação do grão durante um tempo de 12h geralmente (CIABOTTI, 2004; CIABOTTI *et al.*, 2009). A etapa da hidratação permite amaciar a estrutura celular proporcionando uma redução de energia requerida para a moagem fazendo com que a extração das proteínas e emulsificação de gorduras sejam aumentadas (WANG *et al.*, 1979 *apud* CIABOTTI, 2004).

A utilização de modelos matemáticos para a hidratação de grãos é importante, pois estabelece a relação entre a umidade absorvida pelos grãos em função do tempo. Para que se descreva mais precisamente a hidratação de grãos de soja podem ser utilizados modelos matemáticos fenomenológicos. Estes tipos de modelos consideram etapas elementares de transferência de massa e podem se dividir em modelos fenomenológicos de parâmetros concentrados e de parâmetros distribuídos. A utilização de tais modelos fornecem informações sobre as propriedades de transporte de água no interior dos grãos (COUTINHO *et al.*, 2009). Os primeiros não consideram variações espaciais das propriedades descritas, já os segundos descrevem estas variações com a posição.

Modelos fenomenológicos para a hidratação de soja normalmente são representados por equações diferenciais por serem obtidos por um balanço de massa transiente em um elemento diferencial do volume do grão. Para que sejam resolvidas, há a necessidade de uma condição inicial e duas condições de contorno (CRANK, 1975). Trabalhos que merecem destaque para a modelagem matemática da hidratação de soja são os de HSU (1983) e de COUTINHO (2006) nos quais se destaca a utilização de modelos de parâmetros distribuídos para a descrição do processo de hidratação e obtenção de parâmetros dos mesmos. HSU (1983) considera que na superfície a umidade se comporta como um processo de primeira ordem e que a difusividade é uma função exponencial da umidade. Ele resolve seus modelos numericamente e inserindo variáveis adimensionais. COUTINHO (2006) propõe modelos de parâmetros concentrados que consideram a variação do volume do grão durante a hidratação e

modelos de parâmetros distribuídos com condições de contorno distintas na superfície a volume constante.

Neste trabalho foram desenvolvidos modelos fenomenológicos de parâmetros distribuídos para a hidratação de grãos de soja para condições de contorno na superfície distintas, para que pudesse ser avaliado qual dos modelos forneceria o melhor ajuste a volume constante. O modelo de Hsu foi resolvido para os casos de volume constante e variável com o intuito de identificar quais as diferenças que a consideração da variação do volume ao longo da hidratação pode causar na solução dos modelos. As difusividades obtidas foram analisadas em função da umidade, temperatura e posição radial do grão com o objetivo de se analisar como se comporta a difusividade no processo de hidratação de grãos. Todos os modelos foram validados com dados experimentais de hidratação de grãos de soja da literatura e resolvidos numericamente sem a inserção de variáveis adimensionais. O presente trabalho apresentou contribuições importantes principalmente do ponto de vista de qual das condições de contorno geralmente utilizadas na modelagem de hidratação de grãos deve ser utilizada. À volume constante a melhor condição de contorno na superfície foi a de igualdade de fluxos contida no modelo PDIF (Parâmetros Distribuídos Igualdade de Fluxos). Outro fator importante foi a apresentação de uma análise sobre a dependência da difusividade efetiva em função da temperatura e da umidade tanto no caso dos modelos a volume constante quanto a volume variável. Geralmente discute-se a influência destas duas variáveis separadamente, porém neste trabalho foi discutida a influência simultânea da temperatura e umidade e propostas correlações para a dependência de D_{ef} (Difusividade efetiva) com estas variáveis. Uma discussão importante foi a comparação entre as diferenças existentes quando se considera a variação do volume dos grãos de soja durante a hidratação e quando se deseja modelar matematicamente a hidratação com modelos de parâmetros distribuídos.

No Capítulo 1 foi apresentado uma introdução teórica que comenta sobre o histórico da soja, sua utilização na produção de alimentos, a importância da descrição matemática do processo de hidratação e os principais tópicos desenvolvidos no presente trabalho.

No Capítulo 2 foram apresentados os objetivos do presente trabalho.

No Capítulo 3 foi apresentada uma revisão da literatura descrevendo como a hidratação de grãos é abordada matematicamente e que métodos são usados para a solução de tais modelos.

No Capítulo 4 foi mostrado o procedimento experimental adotado para a obtenção de dados de hidratação em função do tempo para várias temperaturas.

No Capítulo 5 foi apresentado o desenvolvimento dos modelos utilizados na descrição matemática da hidratação.

No Capítulo 6 foram apresentados e discutidos os resultados das simulações dos perfis de umidade e do comportamento dos parâmetros obtidos para a avaliação de três modelos que se diferem por suas condições de contorno na superfície.

No Capítulo 7 foram mostradas as análises do modelo de Hsu para as hipóteses de volume constante e volume variável ao longo da hidratação.

No Capítulo 8 foram apresentadas as considerações finais do presente trabalho.

No Capítulo 9 foram apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na realização do presente trabalho.

No Capítulo 10 foram apresentados os apêndices que trazem os perfis de umidade em função do raio para vários tempos e em função do tempo para várias posições radiais para as temperaturas de 30 e 50°C. Os dados experimentais de umidade em função do tempo em várias temperaturas utilizados na validação dos modelos também foram apresentados neste capítulo.

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. Hsu Model Analysis Considering Grain Volume Variation During Soybean Hydration. *Journal of Food Engineering*, 2011 (submetido).

NICOLIN, D. J. COUTINHO, M. R. ANDRADE, C. M. G. JORGE, L. M. M. Soybean Hydration: Investigation of Distributed Parameter Models With Respect to Surface Boundary Conditions. *Food International Research*, 2011 (submetido).

NICOLIN, D. J. COUTINHO, M. R. ANDRADE, C. M. G. JORGE, L. M. M. Investigação de Modelos de Parâmetros Distribuídos Segundo as Condições de Contorno na Superfície, XXXV ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Vassouras, RJ, 2011 (publicado).

NICOLIN, D. J. COUTINHO, M. R. ANDRADE, C. M. G. JORGE, L. M. M. Análise do Modelo de Hsu Considerando-se a Variação do Volume do Grão de Soja Durante a Hidratação, XXXV ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Vassouras, RJ, 2011 (publicado).

NICOLIN, D. J. COUTINHO, M. R. ANDRADE, C. M. G. JORGE, L. M. M. Comparação de Modelos Fenomenológicos para a Hidratação de Grãos de Soja, VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica, Maringá, PR, 2011 (apresentação em painel).

NICOLIN, D. J. MARCONDES, B. L. COUTINHO, M. R. ANDRADE, C. M. G. JORGE, L. M. M. Avaliação de Modelos de Parâmetros Distribuídos em Função das Condições de Contorno na Superfície, IX COBEQ-IC – Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Iniciação Científica, Maringá, PR 2011 (publicado).

NICOLIN, D. J. MARCONDES, B. L. COUTINHO, M. R. ANDRADE, C. M. G. JORGE, L. M. M. Avaliação de Modelos de Parâmetros Distribuídos em Função das Condições de Contorno na Superfície, III EPEA – Encontro Paranaense de Engenharia de Alimentos, Guarapuava, PR, 2011 (publicado).

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da hidratação de grãos de soja utilizando-se a abordagem matemática de modelos fenomenológicos de parâmetros distribuídos. Os objetivos específicos são mostrados como segue:

- Propor modelos de parâmetros distribuídos com diferentes condições de contorno na superfície e avaliar qual dos casos apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais a volume constante.
- Validar os modelos frente a dados experimentais de hidratação de soja contidos na literatura.
- Resolver o modelo de Hsu para os casos de volume dos grãos constante e variável e identificar as diferenças mais significativas que há entre as duas hipóteses.
- Analisar o comportamento dos coeficientes de difusão obtidos para todos os casos em relação a variações na temperatura, umidade e posição radial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo abordar tópicos que foram importantes no desenvolvimento do presente trabalho como a importância da hidratação de grãos, modelos fenomenológicos para hidratação de grãos e métodos matemáticos para a solução numérica de modelos.

3.1 A importância da hidratação de grãos

A hidratação de grãos é uma etapa de grande importância em termos do processamento de grãos para a alimentação. Vários tipos de grãos necessitam desta etapa para que os mesmos possam se tornar comestíveis e atrativos comercialmente devido a seu aspecto visual quando destinados ao consumidor final.

Com o objetivo de melhorar a textura, integridade e aparência de grãos de ervilha, LIMA e SIQUEIRA (2008) estudaram a adição de cloreto de cálcio em conservas de ervilhas e avaliaram qual seria o tempo de hidratação adequado. Os resultados obtidos foram que um tempo de 10h de hidratação e a adição de cloreto de cálcio durante o cozimento das ervilhas resultavam em grãos mais íntegros e a conserva apresentava uma aparência melhor.

LEMOS *et al.*, (1996) estudaram a influência das características do processamento do feijão: tempo de cozimento e capacidade de hidratação para que se pudesse estabelecer uma relação entre estas características uma vez que o cozimento é essencial na preparação do feijão, pois inativa elementos antinutricionais e fornece textura, sabor e aroma favoráveis ao consumo na alimentação (SGARBIERI, 1987). Neste caso a hidratação é um passo anterior ao cozimento para que se diminua o tempo que os grãos levam para estarem prontos para o consumo.

No processo de extração do amido do milho a hidratação ocupa um espaço importante uma vez que facilita a moagem dos grãos. Juntamente com a água, dióxido de enxofre (SO₂) e ácido láctico são adicionados ao grão com o objetivo de aumentar a extração de amido (LOPES FILHO, RAMOS e ROMERO, 2006). Neste caso a água auxilia na entrada de dióxido de enxofre (SO₂) e do ácido láctico no interior do grão. Estes elementos quebram redes proteicas que liberam as moléculas de amido dos grânulos.

A soja normalmente é hidratada para a produção de extrato de soja, substância fundamental na produção de tofu. De acordo com WOLF e COWAN (1975) devido à presença de uma quantidade enorme de cadeias peptídicas polares ao longo da superfície das proteínas contidas no grão de soja a torna hidrofílica. Isto auxilia o amaciamento da estrutura celular, quando há absorção de água por hidratação, reduz a energia requerida na moagem dos grãos e aumenta a capacidade de extração destas proteínas e a emulsificação das gorduras (WANG *et al.*, 1979).

Vários autores já relataram a relação existente entre a quantidade de umidade absorvida no processo de hidratação de grãos com o tempo de hidratação e a temperatura propondo modelos matemáticos para que se estabelecessem estas relações e se pudessem obter parâmetros que melhor descrevam o processo de hidratação (PAN e TANGRATANAVALLE, 2003; ABU-GHANNAM e McKENNA, 1997; BELLO, TOLABA e SUAREZ, 2004).

3.2 Modelos fenomenológicos para a hidratação de grãos

Modelos fenomenológicos são aqueles que consideram etapas elementares de transferência massa e os parâmetros obtidos possuem significado físico. Eles descrevem as principais tendências de um processo mesmo não estando na faixa de dados experimentais utilizada para sua validação (COUTINHO *et al.*, 2007). Esta classe de modelos matemáticos se divide em dois tipos: os modelos fenomenológicos de parâmetros concentrados e de parâmetros distribuídos.

Na hidratação de grãos, modelos fenomenológicos são obtidos por balanços de massa em um elemento diferencial do volume do grão (CRANK, 1975). Logo, a descrição é feita por equações diferenciais quando se toma o limite do elemento diferencial do volume tendendo a zero.

3.2.1 Modelos de parâmetros concentrados

Quando se considera a análise de um sistema do ponto de vista matemático utilizando-se modelos fenomenológicos de parâmetros concentrados, normalmente se obtém equações

diferenciais em relação ao tempo e o modelo gerado não contempla variações da propriedade descrita em função da posição (COUTINHO *et al.*, 2007).

OMOTO *et al.*, (2009) desenvolveram um modelo para a hidratação de ervilhas partindo de um balanço de massa em regime transiente no grão dado pela Equação 3.1.

$$\frac{d(\rho_A \cdot V)}{dt} = N_A \cdot A \quad (3.1)$$

Sendo ρ_A a densidade de água no grão, V o volume do grão, $\rho_A \cdot V$ a massa de água no grão, N_A o fluxo mássico e A a área externa do grão. Para este modelo foram consideradas algumas hipóteses:

- Volume do grão constante;
- Grão com forma geométrica esférica de raio r_0 ;
- Fluxo mássico definido por $N_A = K_S (\rho_{Aeq} - \rho_A)$.

Sendo K_S o coeficiente de transferência de massa e ρ_{Aeq} a concentração de água no equilíbrio. A Equação 3.2 apresenta o modelo obtido.

$$\frac{d(\rho_A)}{dt} = \frac{3K_S}{r_0} (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (3.2)$$

Este modelo foi resolvido numericamente e teve como parâmetros a serem ajustados o coeficiente de transferência de massa (K_S) e a concentração de água no equilíbrio (ρ_{Aeq}). Os parâmetros obtidos tiveram seus comportamentos em função da temperatura analisados e K_S foi bem correlacionado com a temperatura por uma relação do tipo Arrhenius.

O trabalho desenvolvido por COUTINHO *et al.*, (2005) teve como base a hidratação de grãos de soja e partiu também de um balanço de massa transiente no grão de soja resultando em uma equação semelhante. Porém neste trabalho os autores consideraram a hipótese de que o volume do grão varia ao longo da hidratação e que a geometria dos grãos fosse esférica. A hipótese de variação de volume foi assumida após ensaios experimentais indicarem tal comportamento da estrutura dos grãos. A Equação 3.3 mostra a manipulação

matemática para a inserção da variação do volume dos grãos. A Equação 3.4 mostra a relação ajustada da variação do diâmetro com o tempo, obtida experimentalmente.

$$\rho_{soja} \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho_{soja}}{dt} = K_s (\rho_{H_2O} - \rho_{soja}) \quad (3.3)$$

$$d_p = d_{p_o} + 0,055t^{0,22} \quad (3.4)$$

Inserindo-se a Equação 3.4 em 3.3 obtém-se o modelo final proposto por COUTINHO *et al.*, (2005) dado pela Equação 3.5.

$$\frac{d\rho_{soja}}{dt} = \frac{6K_s (\rho_{H_2O} - \rho_{soja}) - \frac{\rho_{soja}}{2} 0,0121.t^{-0,78}}{d_{p_o} + 0,055.t^{0,22}} \quad (3.5)$$

Este modelo foi resolvido para dois casos distintos: o primeiro que considerou o coeficiente de transferência de massa (K_s) constante e o segundo que considerou que K_s tivesse uma dependência exponencial com a concentração de água no grão. O melhor ajuste obtido aos dados experimentais foi com K_s variando exponencialmente com a concentração de água no grão.

Uma abordagem diferente para refletir a variação do volume dos grãos de soja durante a hidratação foi feita por COUTINHO *et al.*, (2007). Neste trabalho a variação do volume dos grãos foi considerada diretamente proporcional à massa de água absorvida na hidratação como mostra a Equação 3.6 e de forma expandida na Equação 3.7.

$$\Delta V = \alpha \Delta m \quad (3.6)$$

$$V = \frac{V_o (1 - \alpha \rho_{soja_o})}{(1 - \alpha \rho_{soja})} \quad (3.7)$$

Sendo α a razão entre a variação de volume e de massa.

Partindo-se do balanço de massa que considera a variação do volume do grão dado pela Equação 3.3 e inserindo-se a Equação 3.7 tem-se:

$$\frac{d\rho_{soja}}{dt} = \frac{6K_s}{C} (\rho_{H_2O} - \rho_{soja}) (1 - \alpha\rho_{soja})^{4/3} \quad (3.8)$$

$$\text{Sendo } C = \left(\frac{6}{\pi} V_o (1 - \alpha\rho_{soja_o}) \right)^{1/3}.$$

O coeficiente de transferência de massa (K_s) foi admitido como tendo uma dependência exponencial com a concentração de água na soja. O ajuste foi feito para várias temperaturas e apresentou variações de $\pm 5\%$ em relação aos dados experimentais. Os parâmetros ajustados foram avaliados em função da temperatura.

3.2.2 Modelos de parâmetros distribuídos

Os modelos matemáticos de parâmetros distribuídos são aqueles que consideram a variação da propriedade descrita pelas equações diferenciais com a posição (COUTINHO *et al.*, 2007). As equações diferenciais parciais resultantes dos balanços de massa transientes para a análise da difusão na hidratação de grãos normalmente apresentam derivadas de primeira ordem em relação ao tempo e segunda ordem em relação à posição. Para a solução destas equações diferenciais são necessárias uma condição inicial e duas condições de contorno (CRANK, 1975). As condições de contorno normalmente são fixadas no centro e na superfície do grão. No centro normalmente se fixa a condição de simetria que impõe a inexistência de gradientes de umidade no interior do grão. Já na superfície há diferentes situações que podem ser abordadas gerando soluções diferenciadas dos modelos.

Três condições de contorno na superfície foram utilizadas por diversos autores na descrição da hidratação de grãos: umidade de equilíbrio atingida instantaneamente (SAYAR, TURHAN e GUNASEKARAN, 2001; LIN, 1993; MARTINEZ-NAVARRETE e CHIRALT, 1999; GOWEN *et al.*, 2007), umidade se comportando como um processo de primeira ordem (HSU, 1983; COUTINHO *et al.*, 2010a) e igualdade dos fluxos difusivo e convectivo (COUTINHO *et al.*, 2009; COUTINHO *et al.*, 2010b).

ENGELS *et al.*, (1986) resolvem a equação diferencial da difusão para a hidratação de arroz branco para três condições de contorno distintas: umidade de equilíbrio atingida imediatamente, igualdade dos fluxos difusivo e convectivo e a superfície do grão é coberta por uma fina membrana de pouca permeabilidade e compara as três soluções para decidir qual dos ajustes fornece os melhores resultados. O modelo que possuiu a condição de contorno de que na superfície há uma fina membrana de pouca permeabilidade forneceu a melhor aproximação para a representação das tendências dos dados experimentais de hidratação de arroz.

Entre os modelos já citados, a hidratação de grãos de soja foi abordada do ponto de vista de parâmetros distribuídos por HSU (1983) pioneiramente. Seu modelo foi obtido por um balanço de massa em um elemento diferencial do volume do grão de soja mostrado pela Equação 3.9.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (3.9)$$

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

Para a solução do modelo foram feitas as seguintes considerações:

- Inicialmente a umidade é uniformemente distribuída no grão;
- Grãos de soja são esféricos;
- A difusão acontece somente na direção radial;
- A variação do volume dos grãos durante a hidratação é desprezível;

Estudos prévios realizados (HSU, 1981) 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 3.10.

$$D = D_o e^{k_1 X} \quad (3.10)$$

A condição inicial do modelo é dada pela Equação 3.11.

$$X = X_o \text{ para } t = 0 \text{ e } r \geq 0 \quad (3.11)$$

Sendo X_o a umidade inicial do grão.

As condições de contorno no centro do grão e na superfície são dadas pelas Equações 3.12 e 3.13.

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \text{ para } r = 0 \text{ e } t > 0 \quad (3.12)$$

$$X = (1 - e^{-\beta t})X_{eq} + X_o e^{-\beta t} \text{ para } r = R \text{ e } t > 0 \quad (3.13)$$

Sendo R o raio do grão de soja.

O autor propõe variáveis adimensionais para a solução do modelo, dadas a seguir.

$$X^* = \frac{X - X_o}{X_s - X_o} \quad R^* = \frac{r}{a} \quad T^* = \frac{D_o t}{a^2} \quad D^* = \frac{D}{D_o} \quad D_o' = D_o e^{k_1 X_o}$$

$$k = k_1(X_s - X_o) \quad M = \frac{\beta a^2}{D_o} \quad S = \int_0^{X^*} D^* dX^*$$

Logo, o modelo de HSU (1983) em variáveis adimensionais é dado pela Equação 3.14.

$$\frac{\partial S}{\partial T} = D^* \left(\frac{\partial^2 S}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial S}{\partial R} \right) \quad (3.14)$$

E as condições inicial e de contorno dadas pelas Equações 3.15 a 3.17.

$$S = 0 \text{ para } T = 0 \text{ e } R \geq 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial S}{\partial R} = 0 \text{ para } R = 0 \text{ e } T > 0 \quad (3.16)$$

$$S = \frac{1}{k} \left(e^{k(1-e^{-Mr})} - 1 \right) \text{ para } R=1 \text{ e } T > 0 \quad (3.17)$$

O autor utilizou o método das diferenças finitas para a discretização das derivadas radiais e integrou o sistema gerado numericamente em relação ao tempo.

Com o objetivo de obter parâmetros para a hidratação de um cultivar diferente do que foi utilizado por HSU (1983), COUTINHO *et al.*, (2010a) aplica a abordagem matemática de Hsu e compara os parâmetros obtidos. Porém, utiliza-se de dados experimentais de hidratação obtidos em tempos mais longos que os de Hsu para que haja uma aproximação maior da condição de equilíbrio para a obtenção de uma umidade de equilíbrio (X_{eq}) mais realista. Outra diferença das duas abordagens é que o número de divisões na coordenada radial para a solução do sistema de equações diferenciais pelo método das diferenças finitas foi maior no trabalho proposto por COUTINHO *et al.*, (2010a). Neste mesmo trabalho foi observada a necessidade do aumento do número de divisões da coordenada radial ($N = 50$) uma vez que a abordagem de Hsu apresentou previsões diferentes dos perfis de umidades. Além de utilizar um cultivar diferente, estas diferenças possivelmente foram ampliadas pela utilização de um número de divisões menor ($N = 19$).

COUTINHO *et al.*, (2009) resolveram um modelo de parâmetros distribuídos para a hidratação de grãos de soja com base no balanço de massa em um elemento diferencial do grão juntamente com a primeira Lei de Fick da difusão. As seguintes considerações foram feitas:

- Inicialmente a umidade é uniformemente distribuída no grão;
- Grãos possuindo forma geométrica esférica;
- Volume dos grãos não varia durante a hidratação;
- Coeficiente de difusão constante;

A Equação 3.18 apresenta a equação diferencial parcial que descreve a absorção de água pelo grão.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right) \quad (3.18)$$

A condição inicial para a solução da equação diferencial parcial é dada pela Equação 3.19.

$$X = X_o \text{ para } t = 0 \text{ e } r \geq 0 \quad (3.19)$$

As condições de contorno são fornecidas pelas Equações 3.20 e 3.21. Neste trabalho os autores consideraram que no centro do grão não há gradientes de umidade e que na superfície há a igualdade dos fluxos difusivo e convectivo.

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \text{ para } r = 0 \text{ e } t > 0 \quad (3.20)$$

$$-D\rho_{ss} \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_{r=R} = K_c (X_s - X_{eq}) \text{ para } r = R \text{ e } t > 0 \quad (3.21)$$

Sendo X a umidade em base seca, X_s a umidade na superfície, X_{eq} a umidade de equilíbrio, K_c o coeficiente de transferência de massa convectivo, ρ_{ss} a densidade do sólido seco e D a difusividade.

Para que se pudesse resolver o modelo numericamente, houve a inserção de variáveis normalizadas dadas a seguir.

$$r' = \frac{r}{R} \quad X' = \frac{(X - X_o)}{(X_{eq} - X_o)} \quad t' = \frac{t}{R^2}$$

Sendo t a variável temporal.

Logo o modelo obtido é dado pelas Equações 3.22 – 3.25.

$$\frac{\partial X'}{\partial t'} = D \left(\frac{2}{r'} \frac{\partial X'}{\partial r'} + \frac{\partial^2 X'}{\partial r'^2} \right) \quad (3.22)$$

$$X' = 0 \text{ para } t' = 0 \text{ e } r' \geq 0 \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial X'}{\partial r'} = 0 \text{ para } r' = 0 \text{ e } t' > 0 \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial X'}{\partial r'} \Big|_{r'=1} = \frac{K_c R}{D\rho_{SS}} (1 - X'_s) \text{ para } r' = 1 \text{ e } t' > 0 \quad (3.25)$$

A discretização das derivadas radiais foi feita com o uso do método das diferenças finitas e o ajuste dos parâmetros foi realizado com o uso do método dos mínimos quadrados.

O trabalho realizado por COUTINHO *et al.*, (2010b) teve como objetivo comparar a abordagem apresentada por HSU (1983) com a abordagem desenvolvida anteriormente pelos mesmos autores. Com isto os autores compararam qual dos dois modelos forneceu o melhor ajuste. Conseqüentemente, houve a comparação entre qual das condições de contorno na superfície proporcionava o menor resíduo quadrático durante o ajuste dos parâmetros, umidade variando como um processo de primeira ordem ou a igualdade dos fluxos difusivo e convectivo na superfície. O modelo de Hsu se ajustou melhor, porém a vantagem do modelo utilizado por COUTINHO *et al.*, (2010b) reside no fato de possuir apenas um parâmetro a ser ajustado, enquanto o modelo de Hsu possui três parâmetros a serem ajustados.

3.3 Variação do volume dos grãos ao longo da hidratação

Geralmente, o tratamento matemático das equações da difusão é baseado em sistemas que não possuem seus tamanhos alterados e que o transporte de massa ocorre em um sólido homogêneo e isotrópico (AGUERRE, TOLABA e SUAREZ, 2008). Porém, o processo de hidratação de grãos normalmente envolve o aumento de volume dos mesmos ao longo do tempo. No trabalho desenvolvido por COUTINHO (2006) houve a demonstração experimental de que, na hidratação de grãos de soja, o volume dos grãos pode sofrer um aumento de até 30% devido à absorção de água. Ou seja, esta é uma hipótese que não deve ser descartada ao se modelar matematicamente a hidratação de grãos.

3.3.1 Consideração do aumento de volume

Os trabalhos já citados desenvolvidos por COUTINHO *et al.*, (2005) e COUTINHO *et al.*, (2007) propõem modelos de parâmetros concentrados para a hidratação de soja que consideram o aumento de volume do grão.

OZTOP e McCARTHY (2011) resolveram um modelo de parâmetros distribuídos para a descrição da hidratação de gel a base de proteínas de soro de leite. Neste modelo os autores consideraram o formato de cilindro finito para o gel e que o aumento no volume se deu nas direções radial e axial. DEL NOBILE *et al.*, (2003) também se propuseram a descrever a hidratação e cozimento de espaguete considerando o aumento do volume.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos visando a descrição matemática da variação de volume em alimentos, porém foram focados no processo de secagem e conseqüentemente o encolhimento dos alimentos submetidos a tal processo. SIMAL *et al.*, (1996) propuseram um modelo para a secagem de uvas com forma geométrica esférica. Neste trabalho a variação do volume das uvas possui uma dependência linear com a umidade média das mesmas. RAHMAN e KUMAR (2011) descreveram o encolhimento sofrido por cilindros de batata durante a secagem por convecção natural. Os autores utilizaram uma relação empírica que refletiu a diminuição do volume proporcional a massa de água que deixava os cilindros.

AGUERRE, TOLABA e SUAREZ (2008) propuseram métodos matemáticos para a descrição da hidratação ou secagem de alimentos considerando a variação do volume durante estes processos. Eles utilizaram um balanço de massa em um grão esférico para a descrição do transporte de umidade no grão dado pela Equação 3.26.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \quad (3.26)$$

Sendo ρ a concentração de água no sólido, D a difusividade, r a coordenada radial e t o tempo.

Na análise da alteração do volume do sólido em questão, os autores utilizaram a derivada total da concentração volumétrica da água no grão dada pela Equação 3.27.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{dr}{dt} \quad (3.27)$$

A equação resultante para a descrição da hidratação ou secagem de alimentos é dada pela Equação 3.28

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{dr}{dt} \quad (3.28)$$

3.3.2 Dependência da difusividade com a umidade

O estudo da hidratação de grãos normalmente sofre simplificações nos modelos matemáticos para que haja a possibilidade da existência de uma solução analítica. Uma das simplificações mais frequentes nos modelos fenomenológicos aplicados à hidratação de grãos é que o coeficiente de difusão seja constante em todo o grão, ao longo da hidratação e a uma dada temperatura (AHROMIT, LEDWARD e NIRANJAN, 2006; AHMET TÛTÛNCÛ e LABUZA, 1996; DUTTA, CHANDA e CHKRABORTY, 2008; GOWEN *et al.*, 2007).. HSU (1983) destaca que, em trabalhos anteriores (HSU, 1981), o coeficiente de difusão deve variar exponencialmente com a umidade e realiza a inserção de tal termo em seu modelo de parâmetros distribuídos para a hidratação de grãos de soja.

3.4 Métodos numéricos para solução de equações diferenciais parciais

Ao se considerar a modelagem matemática do processo de difusão normalmente se realiza um balanço de massa no elemento diferencial de estudo e insere-se a Primeira Lei de Fick da Difusão na equação diferencial resultante (CRANK, 1975). As equações da difusão normalmente são Equações Diferenciais Parciais, pois a umidade, no caso da hidratação de grãos, é função tanto do tempo como da posição. Para que não sejam feitas simplificações no modelo, normalmente se adota uma solução computacional do modelo de maneira numérica (ESTACIO *et al.*, 2005). No caso de Equações Diferenciais Parciais uma das técnicas utilizadas é a discretização do contínuo pelo Método das Diferenças Finitas para a aproximação destas equações ou conjunto das mesmas.

3.4.1 Método das Diferenças Finitas

O Método das Diferenças Finitas (adaptado de ESTACIO *et al.*, 2005) se baseia em expandir uma função $f = f(x)$ em Série de Taylor. As expansões são mostradas segundo as Equações 3.29 e 3.30.

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{1}{2!}h^2 f''(x) + \frac{1}{3!}h^3 f'''(x) + \dots \quad (3.29)$$

$$f(x-h) = f(x) - hf'(x) + \frac{1}{2!}h^2 f''(x) - \frac{1}{3!}h^3 f'''(x) + \dots \quad (3.30)$$

Sendo h um argumento da direção x para frente ou para trás.

Desprezando-se o termo $\frac{1}{2!}h^2 f''(x) + \frac{1}{3!}h^3 f'''(x) + \dots$ da Equação 3.29, tem-se:

$$f(x+h) \approx f(x) + hf'(x) \quad (3.31)$$

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (3.32)$$

Que é a aproximação para frente da derivada primeira da função $f(x)$.

Desprezando-se o termo $\frac{1}{2!}h^2 f''(x) - \frac{1}{3!}h^3 f'''(x) + \dots$ da Equação 3.30, tem-se:

$$f(x-h) \approx f(x) - hf'(x) \quad (3.33)$$

$$f'(x) \approx \frac{f(x) - f(x-h)}{h} \quad (3.34)$$

Que é a aproximação para trás da derivada primeira da função $f(x)$.

Fazendo-se a subtração das Equações 3.29 e 3.30 obtém-se:

$$f(x+h) - f(x-h) = 2hf'(x) + \frac{2h^3}{3!} f'''(x) + \dots \quad (3.35)$$

Desprezando-se o termo $\frac{2h^3}{3!} f'''(x) + \dots$ tem-se:

$$f(x+h) - f(x-h) \approx 2hf'(x) \quad (3.36)$$

$$f'(x) \approx \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad (3.37)$$

Que é a aproximação central da derivada primeira da função $f(x)$.

Quando se soma as Equação 3.29 e 3.30, obtém-se:

$$f(x+h) + f(x-h) = 2f(x) + h^2 f''(x) + \frac{h^4}{12} f^{(iv)}(x) + \dots \quad (3.38)$$

Desprezando-se o termo $\frac{h^4}{12} f^{(iv)}(x) + \dots$ tem-se:

$$f(x+h) + f(x-h) \approx 2f(x) + h^2 f''(x) \quad (3.40)$$

$$f''(x) = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad (3.41)$$

Que é a aproximação por diferenças centrais para a derivada segunda da função $f(x)$.

Quando se discretiza uma dimensão contínua de uma equação diferencial parcial, é gerado um sistema de equações diferenciais ordinárias. Para o caso da hidratação de grãos são geradas equações diferenciais ordinárias no tempo após o uso do Método das Diferenças Finitas. Para a integração numérica do sistema de equações diferenciais utilizam-se softwares matemáticos. O software MATLAB[®] possui diversas ferramentas para este tipo de resolução incluindo uma especial para problemas do tipo “*stiff*” conhecido como “*ode15s*”.

3.4.2 Problemas do tipo “stiff” e o comando ode15s

Problemas de valor inicial envolvendo equações diferenciais são ditos do tipo “stiff” quando apresentam a magnitude das taxas de variação de uma variável com o tempo (derivadas das variáveis dependentes que compõem o sistema de equações) significativamente diferentes entre si (YANG *et al.*, 2005). Numericamente, sistemas do tipo “stiff” são mais difíceis de serem integrados. Este tipo de comportamento aparece em problemas envolvendo modelagem matemática de reações químicas, circuitos elétricos e difusão (HARIER e WANNER, 1991). Geralmente métodos numéricos explícitos para a integração de tais equações não fornecem resultados muito estáveis. YANG *et al.*, (2005) ressalta a importância de se escolher corretamente o tamanho do passo de integração para que se possa evitar instabilidade numérica e para que o problema apresente uma solução mais precisa em um tempo não tão longo para que se compute os dados do problema.

O software MATLAB[®] possui comandos para a integração de equações diferenciais do tipo “stiff” como o “ode15s”. O comando “ode45”, que é baseado no Método de Runge-Kutta de 4ª Ordem geralmente é utilizado como primeira opção na integração numérica de equações diferenciais. No caso de que este comando apresente um tempo significativo para executar a integração de equações diferenciais, suspeita-se que se possa tratar de um problema do tipo “stiff” e é aconselhável o uso de comandos próprios para a solução de tal problema.

O comando “ode15s” do MATLAB[®] é um método que considera o tamanho do passo de integração “quase constante” e se utiliza da implementação de NDF’s (Numerical Differentiation Formulas) em termos de diferenças para trás (SHAMPINE e REICHEL, 1997). Problemas do tipo “stiff” apresentam a forma dada pela Equação 3.42 e de maneira mais geral pela Equação 3.43.

$$y' = F(y, t) \quad (3.42)$$

$$M(t)y' = F(y, t) \quad (3.43)$$

Sendo $M(t)$ a matriz mássica do sistema.

As NDF's para que se possa resolver tal problema são dadas pela Equação (3.44) de forma geral.

$$\sum_{m=1}^k \frac{1}{m} \nabla^m y_{n+1} - hF(t_{n+1}, y_{n+1}) - \kappa \gamma_k (y_{n+1} - y_{n+1}^{(0)}) = 0 \quad (3.44)$$

3.4.3 O comando “fminsearch”

Em problemas envolvendo o ajuste de parâmetros para a modelagem da hidratação de grãos, utiliza-se a seguinte função objetivo para a sua minimização pelo método dos mínimos quadrados (HSU, 1983; COUTINHO *et al.*, 2010a; COUTINHO *et al.*, 2010b; OMOTO *et al.*, 2009).

$$\phi = \sum_{i=1}^{N+2} \left(\bar{X}^i - X_{\text{exp}}^i \right)^2 \quad (3.45)$$

Sendo ϕ a soma dos resíduos quadráticos, \bar{X}^i as umidades médias calculadas pelo modelo matemático e X_{exp}^i as umidades obtidas experimentalmente.

O comando “fminsearch” do MATLAB[®] é baseado no método desenvolvido originalmente por NELDER e MEAD (1965) e se baseia em minimizar uma função não linear com “n” variáveis reais utilizando, para isto, somente os valores da função sem a necessidade de informações sobre as derivadas desta função (LAGARIAS *et al.*, 1998). Para tal minimização o método Nelder-Mead utiliza-se de um *simplex* que é uma forma geométrica com dimensão “n” e volume não nulo que possui a forma de uma casca convexa com n+1 vértices. Os valores dos pontos que definem o *simplex* são atualizados a cada passo do algoritmo e os vértices se atualizam a cada mudança e um novo *simplex* é gerado. Este procedimento continua até que o diâmetro do *simplex* se torna menor do que a tolerância pré-estabelecida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados experimentais utilizados na validação dos modelos desenvolvidos no presente trabalho foram os obtidos por COUTINHO (2006). O cultivar dos grãos utilizados (CD 202) foi doado pela Cooperativa dos Cafeicultores e Agropecuaristas de Maringá (COCAMAR). Foi utilizado como equipamento para a hidratação dos grãos de soja um banho termostático no qual foi inserido um recipiente de forma retangular com dimensões de 26,5 x 18,5 cm. Neste recipiente foram adicionados os grãos de soja com umidade inicial de aproximadamente 10% (b.u.). O procedimento experimental é descrito conforme a seguinte rota:

4.1 Dados de hidratação ao longo do tempo

- 1) Foi realizado um pré-tratamento dos grãos com o intuito de evitar a fermentação dos mesmos durante a hidratação. Duas etapas compuseram o pré-tratamento:
 - a) Colocar a amostra sob ação de luz ultravioleta durante 30 minutos;
 - b) Preparar uma solução diluída de benzoato de sódio (0,1% em massa);
- 2) Colocou-se a solução de benzoato de sódio no recipiente numa determinada temperatura: 10, 20, 30, 40 e 50°C;
- 3) Adicionou-se aproximadamente 300g de soja;
- 4) Acompanhou-se a hidratação de soja, retirando uma amostra de soja em tempos pré-determinados, até que seja atingida a umidade de equilíbrio;
- 5) Dispôs-se cada amostra de grãos sobre papel toalha para a retirada do excesso de umidade superficial;
- 6) Determinou-se a umidade das amostras pelo método clássico de secagem em estufa a 105°C durante 24h (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

4.2 Variação do volume ao longo do tempo

Para a obtenção da variação do volume do grão, também segundo COUTINHO (2006), o cálculo do volume médio do grão foi feito retirando-se uma amostra de 50 grãos de soja,

determinando-se a massa e inserindo-se a amostra em uma proveta graduada de 100 ml. Tal proveta continha inicialmente 50 ml de água e a diferença de volume observada após a inserção da amostra foi dividida pelo número de grãos. O volume médio obtido foi igualado ao volume de uma esfera ($V = 4\pi R^3/3$) para que se pudesse obter o raio do grão (R). Este procedimento foi efetuado ao longo da hidratação e os volumes obtidos dos grãos foram anotados em função do tempo.

4.3 Balanço de massa no grão de soja

O fluxo de água para o interior do grão de soja pode ser descrito matematicamente por um balanço de massa em um elemento diferencial do volume do grão de soja. Neste caso o volume do grão de soja será considerado esférico. A Figura 4.1 mostra o esquema do elemento diferencial do volume do grão e o fluxo de entrada de água.

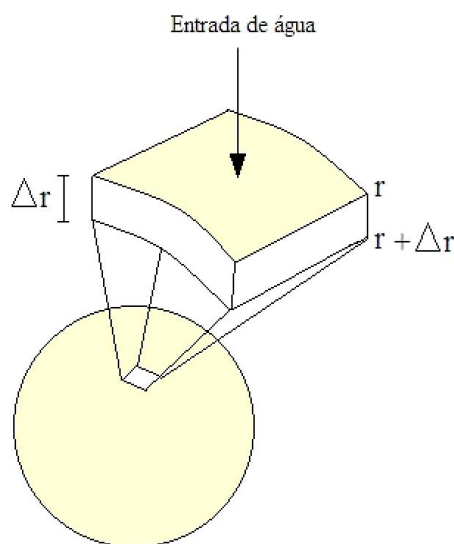


Figura 4.1: Elemento diferencial do volume do grão.

O balanço de massa que descreve a entrada de água no elemento diferencial do grão é dado pela Equação 4.1.

$$A.N_{H_2O_r} - A.N_{H_2O_{r+\Delta r}} = \frac{\partial(\rho_{soja} \cdot V)}{\partial t} \quad (4.1)$$

Sendo A a área superficial do elemento diferencial do grão (m^2), V o volume do elemento diferencial do grão (m^3), N_{H_2O} o fluxo mássico de água ($kg_{\text{água}}/m^2 \cdot s$), ρ_{soja} a quantidade de água no interior do grão de soja ($kg_{\text{água}}/m^3$), r a coordenada radial (m) e t o tempo (s).

O volume do elemento diferencial do grão é constante e dado por $V = 4\pi r^2 \Delta r$ e sua área superficial é dada por $A = 4\pi r^2$. Inserindo estes dois termos na Equação 4.1 têm-se:

$$4\pi r^2 \cdot N_{H_2O_r} - 4\pi r^2 \cdot N_{H_2O_{r+\Delta r}} = 4\pi r^2 \Delta r \frac{\partial \rho_{soja}}{\partial t} \quad (4.2)$$

$$r^2 \cdot N_{H_2O_r} - r^2 \cdot N_{H_2O_{r+\Delta r}} = r^2 \Delta r \frac{\partial \rho_{soja}}{\partial t} \quad (4.3)$$

Rearranjando-se a Equação 4.3, dividindo-a por Δr e tomando-se o limite para $\Delta r \rightarrow 0$ tem-se:

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \frac{-(r^2 N_{H_2O_{r+\Delta r}} - r^2 N_{H_2O_r})}{\Delta r} = r^2 \frac{\partial \rho_{soja}}{\partial t} \quad (4.4)$$

O limite do lado esquerdo da Equação 4.4 é a definição da derivada primeira do termo $r^2 N_{H_2O}$ em relação ao raio. Logo, tem-se que:

$$-\frac{\partial(r^2 N_{H_2O})}{\partial r} = r^2 \frac{\partial \rho_{soja}}{\partial t} \quad (4.5)$$

A primeira Lei de Fick da Difusão define o fluxo de água para o interior do grão e é dada pela Equação 4.6.

$$N_{H_2O} = -D \frac{\partial \rho_{soja}}{\partial r} \quad (4.6)$$

Inserindo-se a Equação 4.6 na Equação 4.5, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial \rho_{soja}}{\partial r} \right) = r^2 \frac{\partial \rho_{soja}}{\partial t} \quad (4.7)$$

A umidade em base seca será definida conforme Equação 4.8.

$$X = \frac{\rho_{soja}}{\rho_{SS}} \quad (4.8)$$

Sendo X a umidade em base seca ($kg_{\acute{a}gua}/kg_{SS}$) e ρ_{SS} a densidade do s3lido seco.

Rearranjando-se a Equação 4.7, dividindo-a pela densidade do s3lido seco (ρ_{SS}) tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (4.9)$$

Que 3 a equa33o diferencial parcial que descreve a entrada de umidade em base seca para o interior do gr3o de soja.

Como j3 observado por HSU (1983), o coeficiente de difus3o, no presente trabalho, possui uma depend3ncia exponencial com a umidade. A Equa33o 4.10 mostra esta depend3ncia.

$$D = D_o e^{k_1 X} \quad (4.10)$$

Sendo D_o o fator pr3-exponencial (m^2/s) e k_1 o fator exponencial ($kg_{SS}/kg_{\acute{a}gua}$).

Inserindo-se a Equação 4.10 na Equação 4.9 e realizando-se as devidas manipulações matemáticas tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_o e^{k_1 X} \left[\frac{\partial X}{\partial r} \left(\frac{2}{r} + k_1 \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (4.11)$$

Esta é a equação diferencial parcial para a absorção de umidade pelo grão de soja. Na solução desta equação não haverá a proposição de variáveis adimensionais, logo os resultados obtidos por simulação poderão ser interpretados diretamente dispensando a necessidade de conversão de variáveis adimensionais para as variáveis originais da equação diferencial.

Para que se possa resolver a Equação 4.9 são necessárias uma condição inicial e duas condições de contorno. Geralmente fixam-se as condições de contorno no centro do grão ($r = 0$) e na superfície ($r = R$).

A condição inicial é dada pela Equação 4.12 e significa que o grão possui umidade uniforme e conhecida no início da hidratação. A primeira condição de contorno, Equação 4.13, é fixada no centro do grão e representa a simetria do sistema em qualquer instante de tempo.

$$X = X_o \text{ para todo } r \text{ e } t = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \text{ para } r = 0 \text{ e } t > 0 \quad (4.13)$$

Com relação às condições de contorno na superfície, serão utilizadas três situações distintas que definirão três modelos diferentes:

- umidade de equilíbrio atingida imediatamente;
- variação da umidade se comportando como um processo de primeira ordem em função do tempo;
- igualdade dos fluxos difusivo e convectivo.

A primeira condição de contorno na superfície citada irá gerar o Modelo PDX_{eq} (Parâmetros Distribuídos X_{eq}), a segunda condição de contorno é a condição do conhecido Modelo de Hsu e a terceira gerará o Modelo PDIF (Parâmetros Distribuídos Igualdade de

Fluxos). As Equações 4.14 a 4.16 representam estas condições de contorno dos Modelos PDX_{eq}, de Hsu e PDIF respectivamente.

$$X = X_{eq} \text{ para } r = R \text{ e } t > 0 \quad (4.14)$$

$$X = (1 - e^{-\beta t})X_{eq} + X_o e^{-\beta t} \text{ para } r = R \text{ e } t > 0 \quad (4.15)$$

$$-D\rho_{SS} \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_{r=R} = K_C (X_S - X_{eq}) \text{ para } r = R \text{ e } t > 0 \quad (4.16)$$

4.4 Estratégia numérica para a solução da equação diferencial da hidratação

Com a aplicação do Método das Diferenças Finitas à Equação 4.9, foi gerada uma fórmula geral que cria um sistema de equações álgebra-diferenciais dado pela Equação 4.17. Inicialmente somente os Modelos PDX_{eq} e de Hsu serão resolvidos para testar a rotina desenvolvida no MATLAB[®].

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = D_o e^{k_1 X_i} \left[\frac{X_{i+1} - X_i}{\delta r} \left(\frac{2}{i \delta r} + k_1 \frac{X_{i+1} - X_i}{\delta r} \right) + \frac{X_{i+1} - 2X_i + X_{i-1}}{(\delta r)^2} \right] \quad (4.17)$$

Sendo i o índice que indica a subdivisão feita na coordenada radial com o uso do Método das Diferenças Finitas.

A condição inicial e a primeira condição de contorno são dadas pelas Equações 4.18 e 4.19 respectivamente.

$$X = X_o \text{ para todo } r \text{ e } t = 0 \quad (4.18)$$

$$X_2 = X_1 \text{ para } r = 0 \text{ (} i = 0 \text{)} \quad (4.19)$$

As condições de contorno na superfície são dadas pelas Equações 4.20 a 4.22.

Modelo PD X_{eq} :

$$X_{N+2} = X_{eq} \text{ para } r = R \text{ (} i = N + 2 \text{)} \quad (4.20)$$

Modelo de Hsu:

$$X_{N+2} = (1 - e^{-\beta t})X_{eq} + X_0 e^{-\beta t} \text{ para } r = R \text{ (} i = N + 2 \text{)} \quad (4.21)$$

Modelo PDIF:

$$X_{N+2} = \frac{X_{N+1} + BX_{eq}}{1 + B} \text{ para } r = R \text{ (} i = N + 2 \text{)} \quad (4.22)$$

Sendo $B = \frac{K_c \delta r}{D_o \rho_{ss} e^{k_1 X_{N+1}}}$ e N o número de divisões na coordenada radial. O valor de

divisões, N , feitas na posição radial do grão para a aplicação do Método das Diferenças Finitas foi escolhido como $N = 60$ em conformidade com COUTINHO (2006). Em seu trabalho a autora demonstra por simulação que valores de N entre 50 e 70 divisões conduzem a resultados satisfatórios para os perfis de umidade em função do raio e do tempo. Ainda de acordo com a mesma autora, os perfis obtidos por simulação poderiam ser mais precisos e representar melhor a realidade do processo de hidratação se houvesse uma quantidade maior de divisões da coordenada radial, porém o tempo de processamento computacional seria muito maior. Como entre 50 e 70 divisões não houve diferenças significativas entre os perfis e não há a necessidade de aumentar o número de divisões.

Os dados experimentais utilizados para a validação dos modelos (COUTINHO, 2006) foram obtidos como uma média da umidade no grão, logo é necessário que se calcule a média dos valores de umidade obtidos nos modelos para que se possa compará-los. O cálculo dos valores de umidade médios foi feito com o uso da Equação 4.23. As integrais contidas na Equação 4.23 foram avaliadas utilizando-se o método dos trapézios (comando “trapz” do MATLAB[®]).

$$\bar{X} = \frac{\int_0^R X \cdot r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} \quad (4.23)$$

Sendo \bar{X} a umidade média ($kg_{\acute{a}gua}/kg_{SS}$).

A função objetivo a ser minimizada para o ajuste dos parâmetros é mostrada pela Equação 4.24. Esta função objetivo foi minimizada pelo Método Nelder-Mead Simplex (NEALDER e MEAD, 1965) representado pelo comando “fminsearch” do MATLAB[®].

$$\phi = \sum_{i=1}^{N+2} (\bar{X}^i - X_{\text{exp}}^i)^2 \quad (4.24)$$

5. AVALIAÇÃO DO ALGORITMO PARA A SOLUÇÃO DOS MODELOS

Com o intuito de testar a rotina desenvolvida no software MATLAB[®] para a solução numérica do sistema de equações diferenciais que descrevem o modelo, decidiu-se resolver primeiramente os Modelos PDX_{eq} e de Hsu e fazer uma comparação dos resultados obtidos deixando-se o Modelo PDIF para ser explorado posteriormente.

5.1 Primeira abordagem: Comparação entre os Modelos PDX_{eq} e Modelo de Hsu

Esta etapa foi executada para que se pudesse avaliar o quão bem estaria funcionando os algoritmos feitos e para que se pudesse corrigir qualquer erro de programação antes de se expor os resultados a serem obtidos. A Tabela 5.1 mostra os valores de umidades iniciais e de equilíbrio nas temperaturas consideradas nos experimentos de hidratação.

Tabela 5.1: Umidades iniciais e de equilíbrio (kg_{água}/kg_{SS}), COUTINHO (2006).

T(°C)	X _O	X _{eq}
10	0,1063	1,7409
20	0,1065	1,7078
30	0,1033	1,7580
40	0,1069	1,6747
50	0,1070	1,7474

Para esta primeira abordagem foram utilizados os dados somente das temperaturas de 10, 30 e 50°C.

5.1.1 Resultados e Discussão

Os parâmetros obtidos para os modelos PDX_{eq} e de Hsu são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros ajustados

T (°C)	PDX _{eq}		HSU		
	k ₁	D _o .10 ¹¹	k ₁	β.10 ³	D _o .10 ¹¹
10	0,693	1,334	0,998	5,121	1,006
30	0,272	6,292	0,778	3,810	3,642
50	0,042	20,716	0,464	8,813	13,182

Nas temperaturas consideradas para esta simulação pode-se perceber o aumento do parâmetro D_O e a diminuição do parâmetro k_1 com a temperatura para ambos os modelos. Os valores de k_1 para os dois modelos possuem a mesma ordem de grandeza bem como os valores de D_O . Já o parâmetro β apresentou uma queda na temperatura de 30°C.

Os resíduos quadráticos resultantes da minimização da função objetivo são mostrados na Tabela 5.3. Para todas as temperaturas os menores resíduos quadráticos resultantes do ajuste dos parâmetros foram para o modelo PDX_{eq} .

Tabela 5.3: Resíduos quadráticos médios.

PDX_{eq}		Hsu	
T (°C)	ϕ médio	T (°C)	ϕ médio
10	$1,4 \cdot 10^{-3}$	10	$2,5 \cdot 10^{-3}$
30	$5,4 \cdot 10^{-3}$	30	$7,8 \cdot 10^{-3}$
50	$8,9 \cdot 10^{-3}$	50	$12,2 \cdot 10^{-3}$

Os dois modelos se ajustaram aos dados experimentais com desvios de $\pm 12\%$ como pode ser visualizado pelas Figuras 5.2 e 5.3 para todas as temperaturas.

Os perfis de umidade obtidos por simulação são mostrados para a temperatura de 10°C, pois a visualização dos perfis a esta temperatura é mais fácil por eles serem mais espaçados. A Figura 5.4 mostra o perfil de umidade em função do raio para o modelo PDX_{eq} e a Figura 5.5 para o modelo de Hsu.

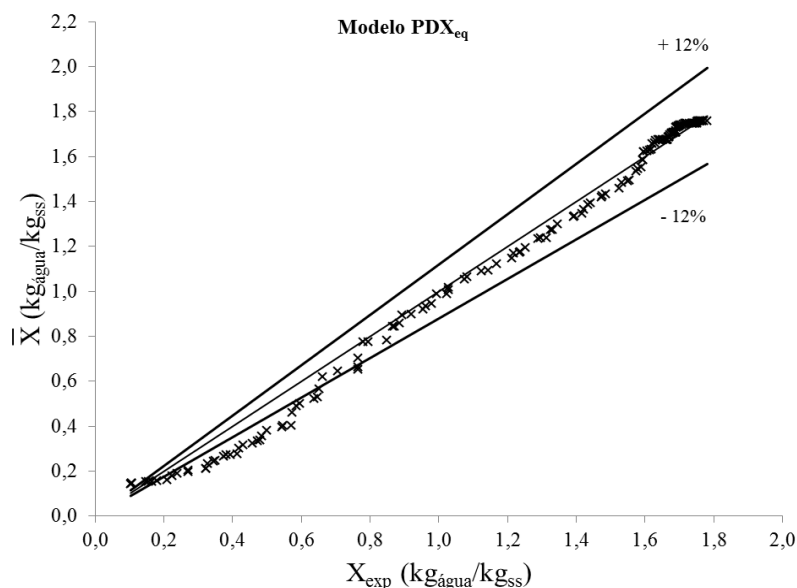


Figura 5.1: Desvios em relação aos dados experimentais – Modelo PDX_{eq} .

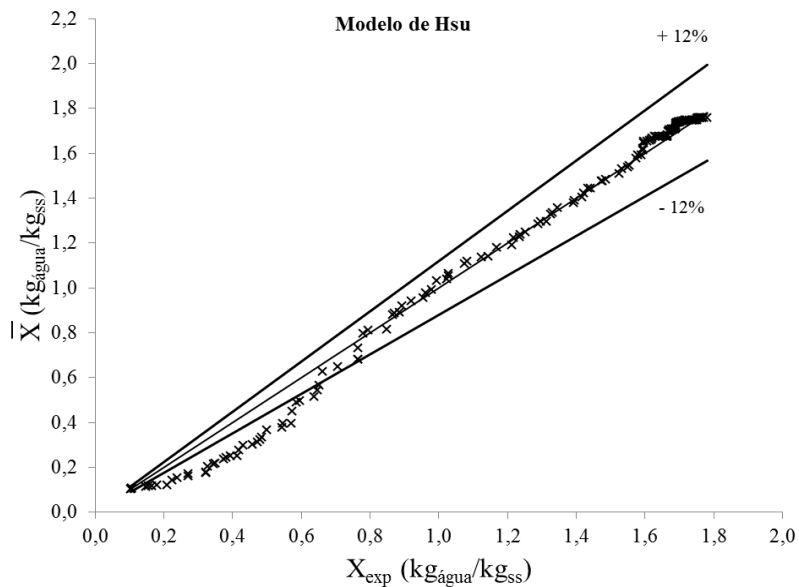


Figura 5.2: Desvios em relação aos dados experimentais – Modelo de Hsu.

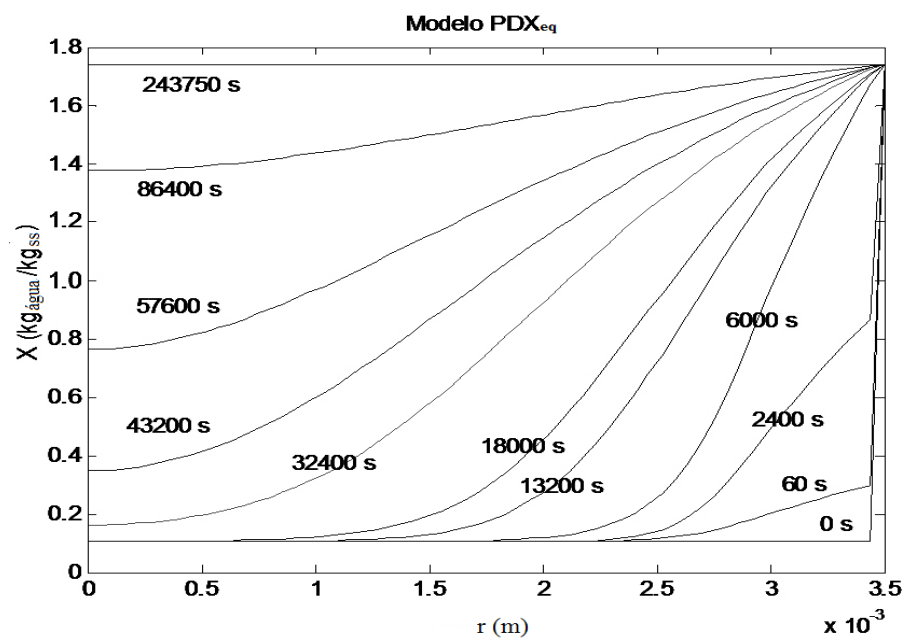


Figura 5.3: Perfis de umidade em função do raio para vários tempos – Modelo PDX_{eq} (10°C).

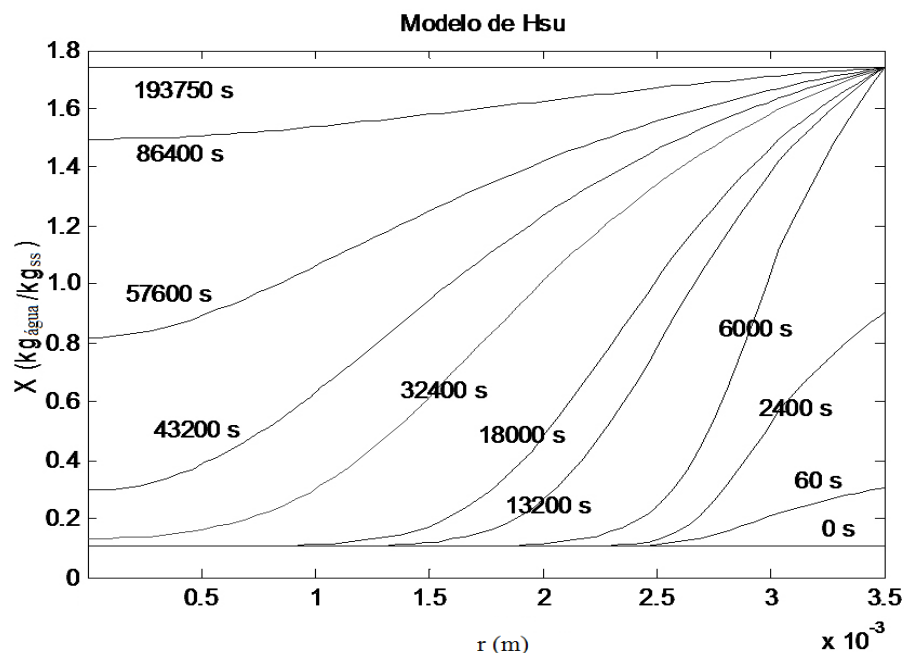


Figura 5.4: Perfis de umidade em função do raio para vários tempos – Modelo de Hsu (10°C).

Pode-se perceber que os perfis em função do raio são similares, porém com previsões de tempos de equilíbrio diferentes. O tempo de equilíbrio é definido no presente trabalho como o tempo para que todo o grão atinja 99% da umidade de equilíbrio (X_{eq}). Neste caso o modelo de Hsu prevê um tempo de equilíbrio de 193750 s que é 20,51% menor do que o previsto pelo modelo PDX_{eq} (243750 s).

Os perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais são mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7 para os modelos PDX_{eq} e de Hsu respectivamente.

Estes perfis também apresentaram alta similaridade de previsão dos valores de umidade no interior dos grãos. Entretanto, na superfície do grão ($r=0,35$) é visível a diferença da previsão uma vez que cada um dos modelos prevê comportamentos diferentes. No perfil de umidade previsto pelo modelo PDX_{eq} na superfície fica nítido o comportamento de que imediatamente a umidade de equilíbrio é atingida. Já no perfil previsto pelo modelo de Hsu, leva-se um certo intervalo de tempo para que isto ocorra. Este comportamento é característico da equação do processo de primeira ordem de acordo com o qual a variação da umidade na superfície se comporta no modelo de Hsu.

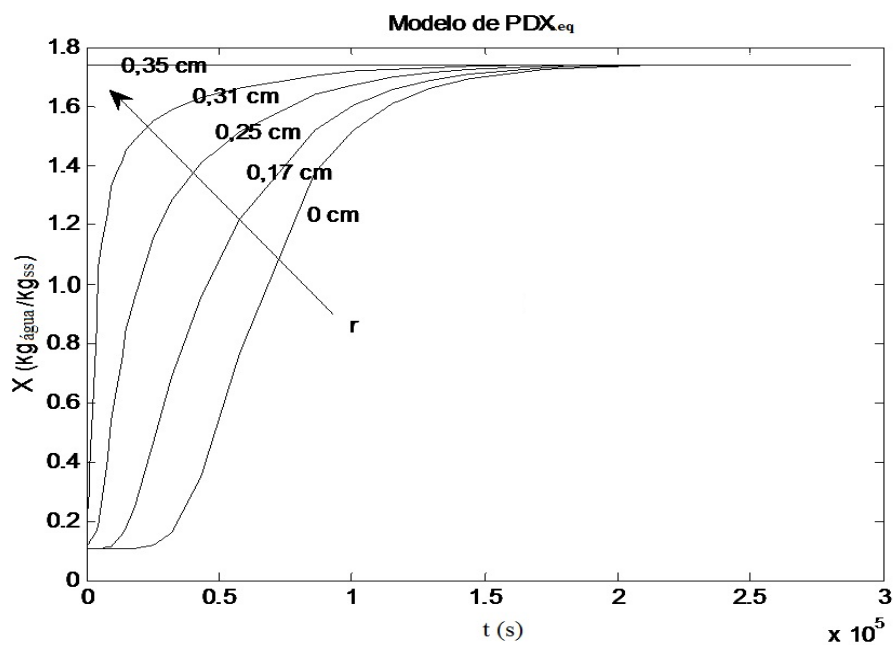


Figura 5.5: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições – Modelo PDX_{eq} (10°C).

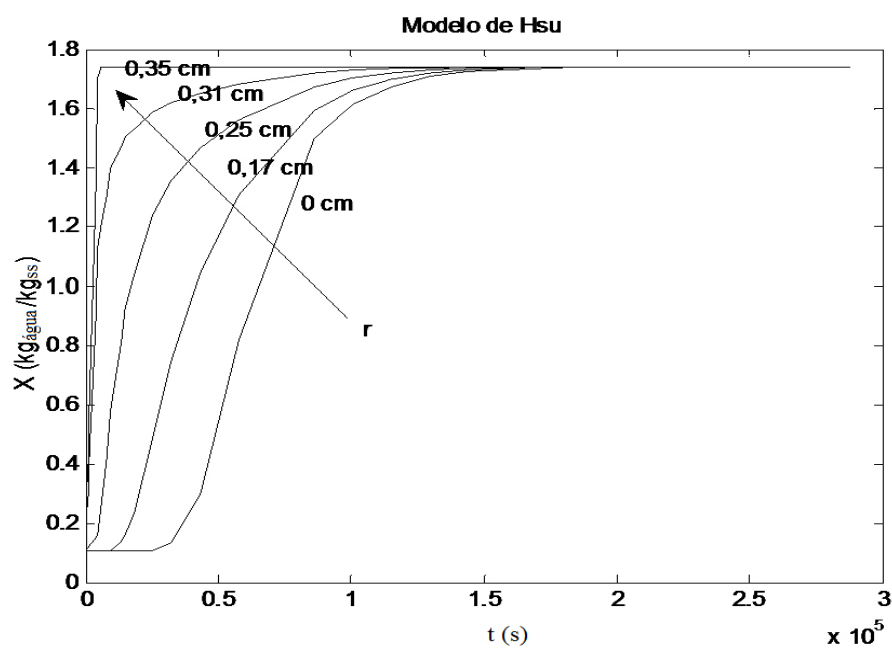


Figura 5.6: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições – Modelo de Hsu (10°C).

5.2 Conclusões Parciais

A partir do algoritmo proposto para a solução das equações diferenciais e o ajuste dos parâmetros, pode-se concluir que ele resolve o problema proposto bem como ajusta os parâmetros a níveis de resíduos quadráticos satisfatórios.

Ambos os casos avaliados, Modelo PDX_{eq} e de Hsu, apresentaram desvios de $\pm 12\%$ quando comparados aos dados experimentais utilizados para a validação destes modelos.

As principais tendências do processo de hidratação foram bem representadas em termos de perfis de umidade em função do raio para vários tempos e em função do tempo para várias posições radiais.

6. AVALIAÇÃO DO MELHOR MODELO SEGUNDO A CONDIÇÃO DE CONTORNO NA SUPERFÍCIE

Este capítulo foi destinado a avaliar qual o modelo que fornece o melhor ajuste frente a dados experimentais de hidratação de grãos de soja. Serão avaliados três modelos matemáticos de parâmetros distribuídos que possuem, como principal diferença, a descrição do que acontece na superfície dos grãos. Isto é representado no modelo por três diferentes condições de contorno na superfície: umidade de equilíbrio atingida imediatamente (Modelo PDX_{eq}), variação da umidade se comportando como um processo de primeira ordem em função do tempo (Modelo de Hsu) e igualdade dos fluxos difusivo e convectivo (Modelo PDIF).

6.1 *Análise de sensibilidade paramétrica*

Primeiramente foi realizada a sensibilidade que os modelos possuem ao se variar os valores dos parâmetros em $\pm 40\%$. A análise de sensibilidade paramétrica fornece a informação sobre qual dos parâmetros realmente influencia no modelo e que vale a pena ser ajustado. Sua utilidade também está no fato de que caso algum dos parâmetros não influencie no comportamento dos modelos, ele pode ser fixado com valores típicos da literatura diminuindo assim o número de parâmetros a serem ajustados. Isto torna mais fácil a solução numérica dos modelos bem como o ajuste dos parâmetros.

6.1.1 *Sensibilidade paramétrica do Modelo PDX_{eq}*

O modelo PDX_{eq} possui apenas dois parâmetros ajustáveis, D_0 e k_1 . As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam a sensibilidade destes parâmetros respectivamente na temperatura de 10°C . As tendências se mantiveram para as demais temperaturas. Os valores dos parâmetros em todos os modelos para a análise de sensibilidade são valores de ordem de grandeza típicos para estes parâmetros obtidos na literatura.

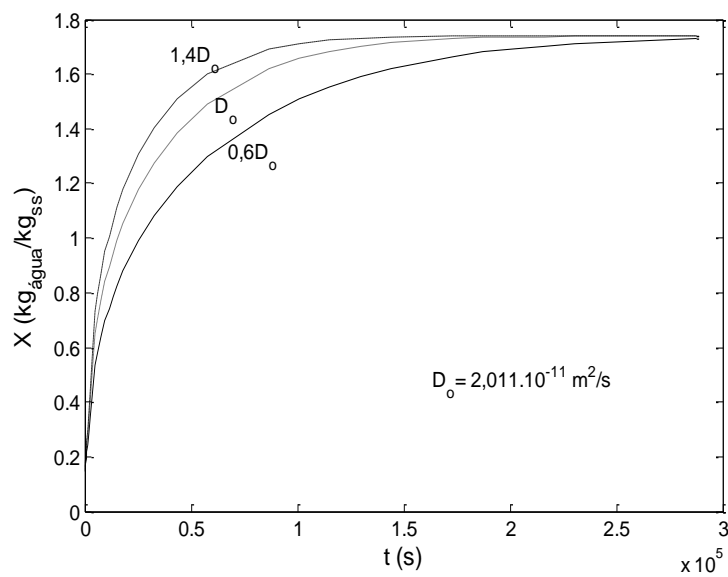


Figura 6.1: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo PDX_{eq} .

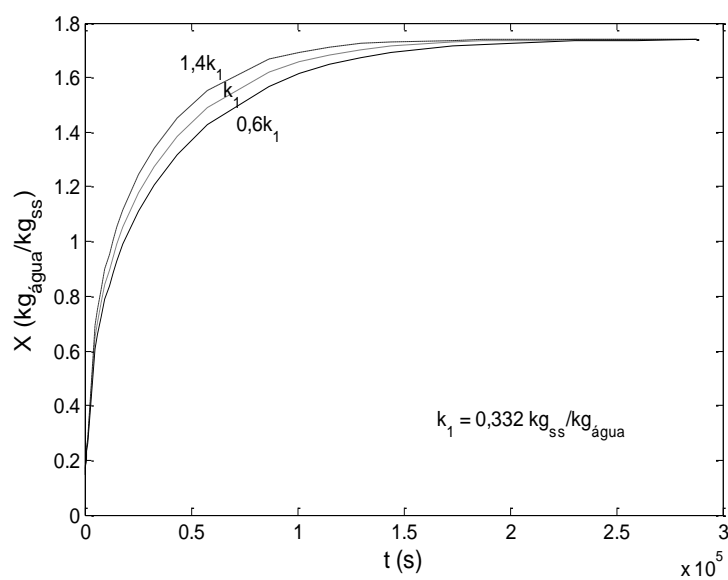


Figura 6.2: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo PDX_{eq} .

Ao nível de variação de $\pm 40\%$ os parâmetros D_0 e k_1 influenciam significativamente o comportamento do Modelo PDX_{eq} , logo são parâmetros que devem ser ajustados.

6.1.2 Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu

Os parâmetros presentes no modelo de Hsu são D_0 , k_1 e β . As Figuras 6.3, 6.4 e 6.5 mostram a sensibilidade do modelo a estes parâmetros para a temperatura de 10°C . As tendências se mantiveram para as demais temperaturas.

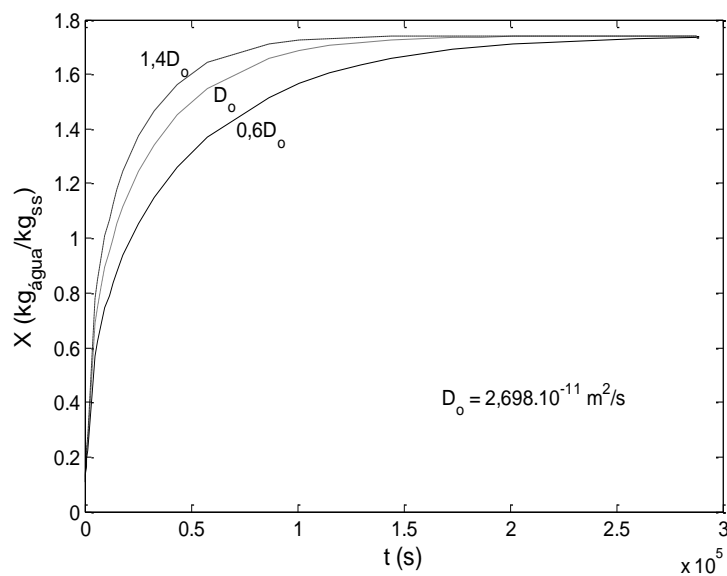


Figura 6.3: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo de Hsu.

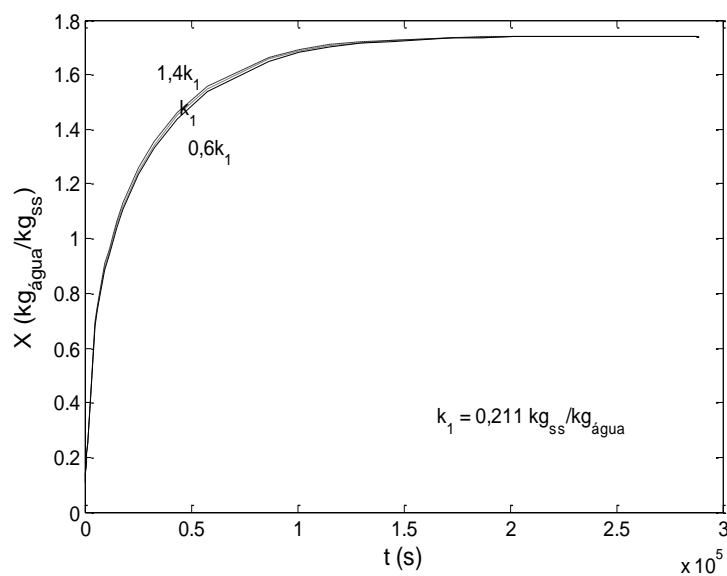


Figura 6.4: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo de Hsu.

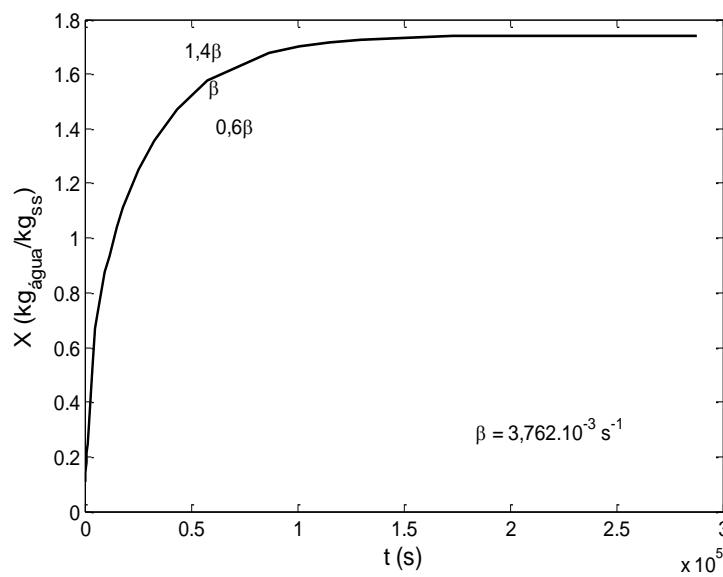


Figura 6.5: Sensibilidade paramétrica de β no Modelo de Hsu.

O modelo de Hsu foi influenciado significativamente pela variação do parâmetro D_O . A variação de k_1 influenciou de maneira mais suave e variando-se β não houve mudanças no comportamento do modelo. Logo, apenas D_O e k_1 devem ser ajustados, enquanto que β será fixado com valores típicos da literatura (Tabela 6.1).

6.1.3 Sensibilidade paramétrica do Modelo PDIF

No caso do modelo PDIF os parâmetros são D_O , k_1 e K_C . As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 apresentam a sensibilidade paramétrica destes parâmetros respectivamente para a temperatura de 10°C . As tendências se mantiveram para as demais temperaturas.

O parâmetro D_O causou alterações significativas quando foi variado em $\pm 40\%$. Com a variação de k_1 , o modelo alterou-se discretamente e o parâmetro K_C não causou nenhuma alteração no comportamento do modelo PDIF uma vez que K_C é o parâmetro característico da transferência de massa convectiva e o fenômeno que governa a absorção de água na hidratação de grãos é a difusão no interior dos grãos. Com isto, somente os parâmetros D_O e k_1 serão ajustados, enquanto que K_C será fixado com valores típicos da literatura.

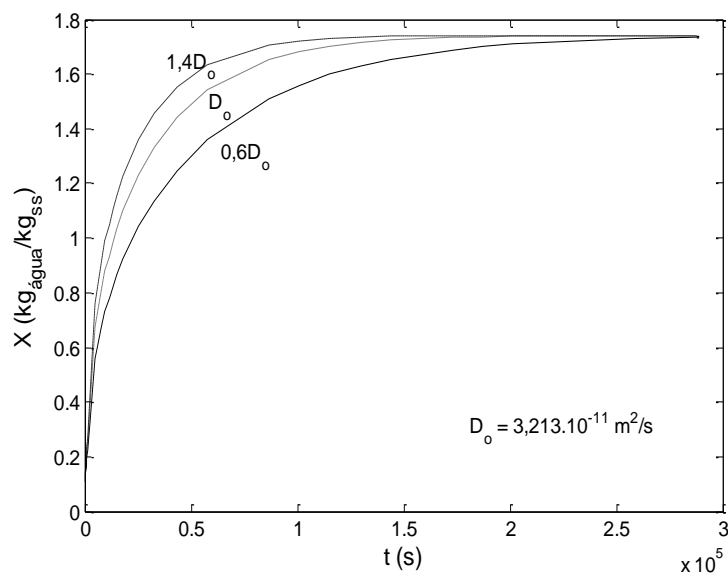


Figura 6.6: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo PDIF.

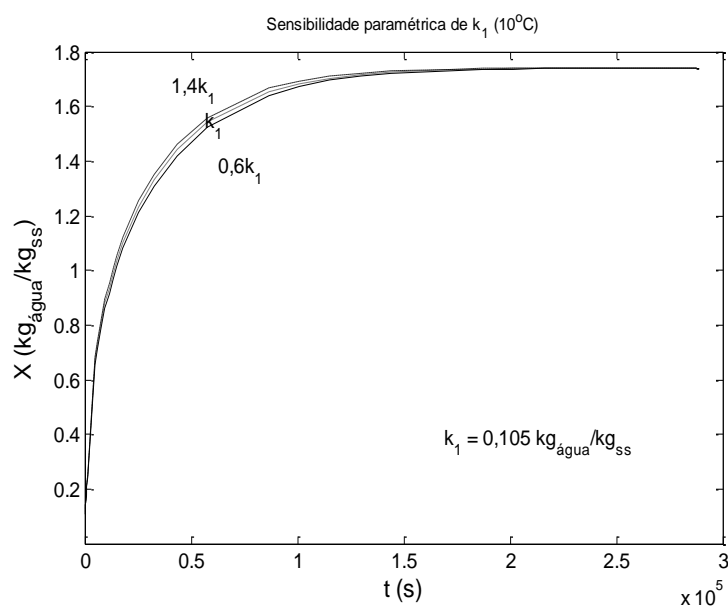


Figura 6.7: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo PDIF.

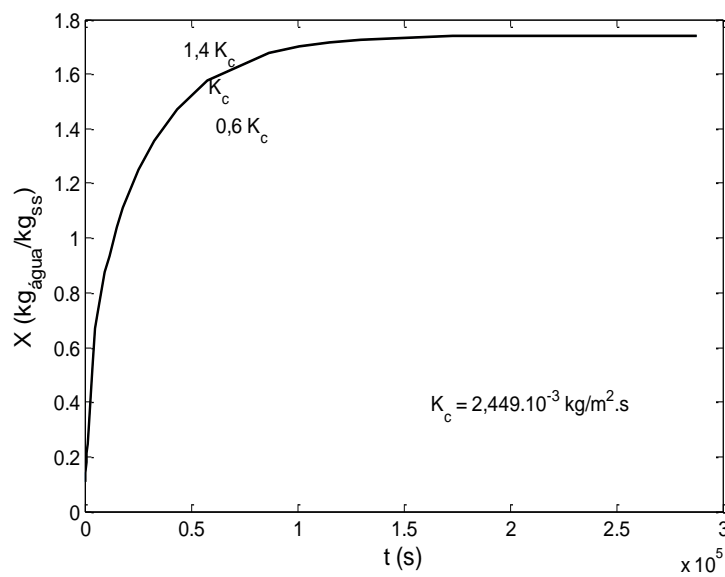


Figura 6.8: Sensibilidade paramétrica de K_C no Modelo PDIF.

Uma vez que no modelo de Hsu o parâmetro β e no modelo PDIF o parâmetro K_C não causaram sensibilidade, seus valores serão fixados. Os valores utilizados para estes parâmetros são mostrados na Tabela 6.1 e são provenientes do trabalho de COUTINHO *et al.*, (2010b).

Tabela 6.1: Valores dos parâmetros β e K_C fixados.

COUTINHO <i>et al.</i> , (2010b)		
T (°C)	$\beta \cdot 10^3$	$K_C \cdot 10^3$
10	5,078	1,286
20	4,026	1,601
30	4,602	1,980
40	5,535	2,049
50	8,732	2,674

6.2 Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados das simulações dos perfis de umidade dos três modelos, bem como da qualidade de ajuste que cada uma das simulações forneceu.

6.2.1 Qualidade de ajuste e parâmetros ajustados

Os três modelos foram ajustados satisfatoriamente com desvios de $\pm 12\%$ quando comparados com os dados experimentais utilizados para a validação dos modelos em todas as temperaturas consideradas. As Figuras 6.9, 6.10 e 6.11 mostram a comparação dos valores de umidade médios comparados com os dados experimentais para os modelos PDX_{eq} , de Hsu e PDIF.

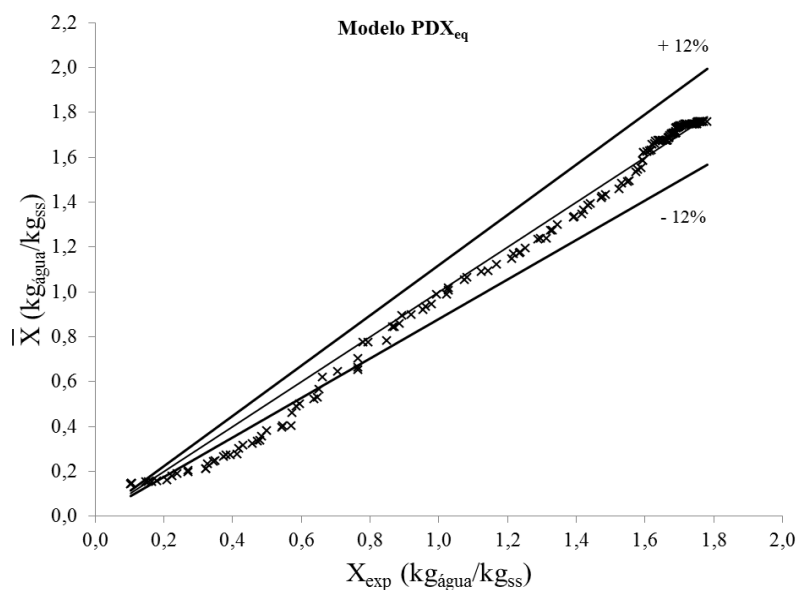


Figura 6.9: Comparação entre valores calculados e dados experimentais – Modelo PDX_{eq} .

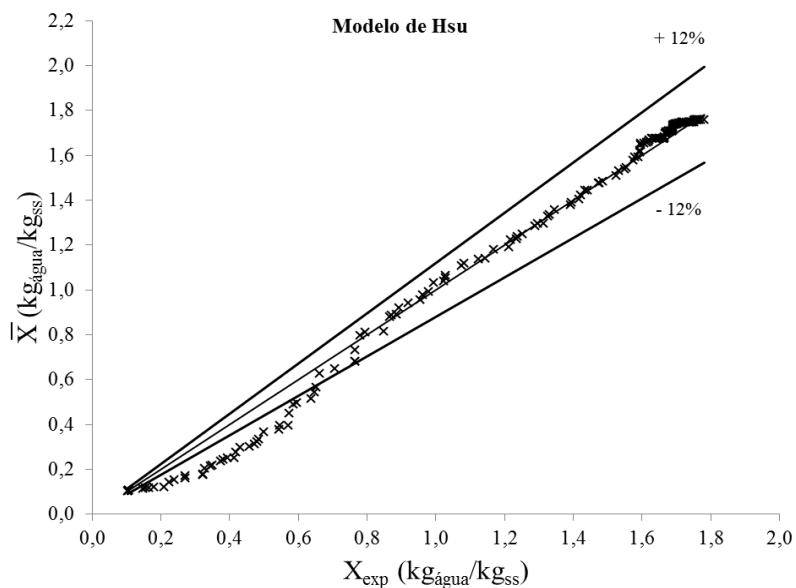


Figura 6.10: Comparação entre valores calculados e dados experimentais – Modelo de Hsu.

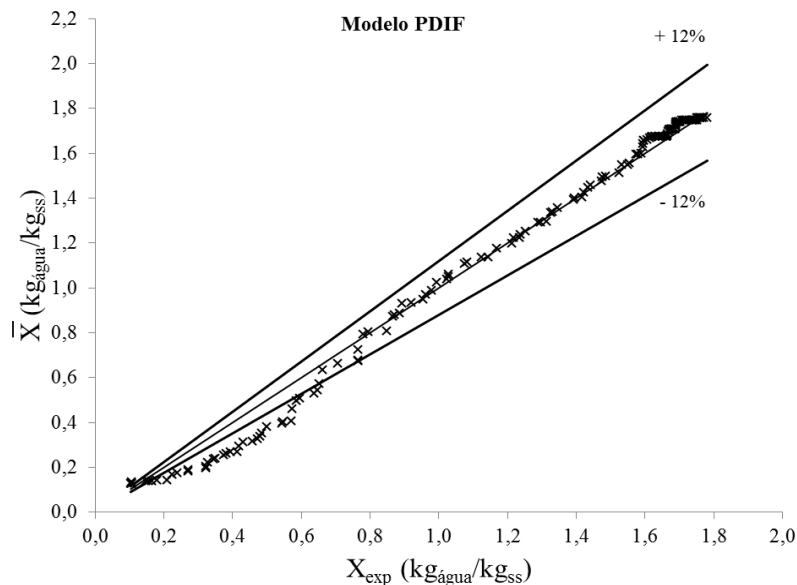


Figura 6.11: Comparação entre valores calculados e dados experimentais – Modelo PDIF.

A Tabela 6.2 apresenta os resíduos quadráticos médios obtidos com a minimização da função objetivo ($\phi = \sum_{i=1}^{N+2} (\bar{X}^i - X_{exp}^i)^2$) pelo comando “fminsearch” do MATLAB[®]. Para todas

as temperaturas consideradas, o modelo PDIF apresentou os menores valores de resíduos quadráticos indicando que possuiu um melhor ajuste comparado aos modelos PDX_{eq} e de Hsu.

As equações dos modelos foram resolvidas utilizando-se o comando “ode15s” do MATLAB[®], pois se percebeu tratar de problemas do tipo “*stiff*” quando resolvidos sem o uso de variáveis adimensionais. Houve problemas na convergência do método numérico escolhido para a solução dos modelos, especialmente quando o sistema tendia ao regime permanente pelo fato de a equação diferencial que foi resolvida sem variáveis adimensionais ser não-linear. Para contornar tal problema, decidiu-se reduzir a quantidade de dados experimentais a serem usados no ajuste dos parâmetros, restringindo o ajuste ao regime transiente. A quantidade de dados experimentais se limitou a valores que atingissem 84,5% da umidade de equilíbrio. Esta faixa de dados experimentais para o ajuste dos parâmetros foi obtida ao se limitar o número de dados para a temperatura de 50°C. Nesta temperatura há a maior diferença entre as derivadas da variável dependente (umidade) em relação ao tempo e possui uma característica de problema do tipo “*stiff*” mais acentuada. Logo, caso a convergência fosse atingida para este caso mais drástico, para as temperaturas mais baixas esta limitação nos

dados de ajuste também funcionaria. A Equação 6.1 mostra o critério de escolha dos dados experimentais. Apenas para as temperaturas de 10 e 20°C o método dos mínimos quadrados convergiu utilizando-se todos os dados experimentais, porém ao se aplicar o critério dado pela Equação 6.1 aos dados experimentais destas duas temperaturas, percebeu-se que os parâmetros obtidos foram os mesmos. Logo, aplicou-se o critério a todas as temperaturas.

$$X_{\max} = 0,845X_{eq} \quad (6.1)$$

Tabela 6.2: Resíduos quadráticos médios obtidos.

T (°C)	$\phi_{\text{médio}} (\text{kg}_{\text{água}}^2/\text{kg}_{\text{SS}}^2)$		
	PDX _{eq}	Hsu	PDIF
10	$1,239 \cdot 10^{-3}$	$6,646 \cdot 10^{-4}$	$4,419 \cdot 10^{-4}$
20	$1,714 \cdot 10^{-3}$	$8,083 \cdot 10^{-4}$	$3,452 \cdot 10^{-4}$
30	$2,979 \cdot 10^{-3}$	$8,822 \cdot 10^{-4}$	$4,366 \cdot 10^{-4}$
40	$2,579 \cdot 10^{-3}$	$8,451 \cdot 10^{-4}$	$3,506 \cdot 10^{-4}$
50	$3,246 \cdot 10^{-3}$	$1,706 \cdot 10^{-3}$	$1,145 \cdot 10^{-4}$

A Tabela 6.3 mostra os parâmetros obtidos para os três modelos para todas as temperaturas consideradas experimentalmente. As Figuras 6.12 e 6.13 apresentam as tendências de D_o e de k_1 em função da temperatura respectivamente para os três modelos. Não houve figuras para descrição da tendência que os parâmetros β e K_C apresentaram com a temperatura, pois eles não causaram sensibilidade nos modelos e foram fixados com valores típicos da literatura (Tabela 6.1).

Tabela 6.3: Parâmetros obtidos

T (°C)	PDX _{eq}		HSU			PDIF		
	$D_o \cdot 10^{11}$	k_1	$D_o \cdot 10^{11}$	k_1	$\beta \cdot 10^3$	$D_o \cdot 10^{11}$	k_1	$K_C \cdot 10^3$
10	2,011	0,332	3,206	0,099	5,078	3,356	0,100	1,286
20	3,422	0,356	5,766	0,083	4,026	5,494	0,160	1,601
30	5,551	0,268	8,524	0,068	4,602	6,985	0,264	1,980
40	8,789	0,249	13,356	0,055	5,535	9,921	0,384	2,049
50	13,300	0,121	17,108	0,043	8,732	13,518	0,302	2,674

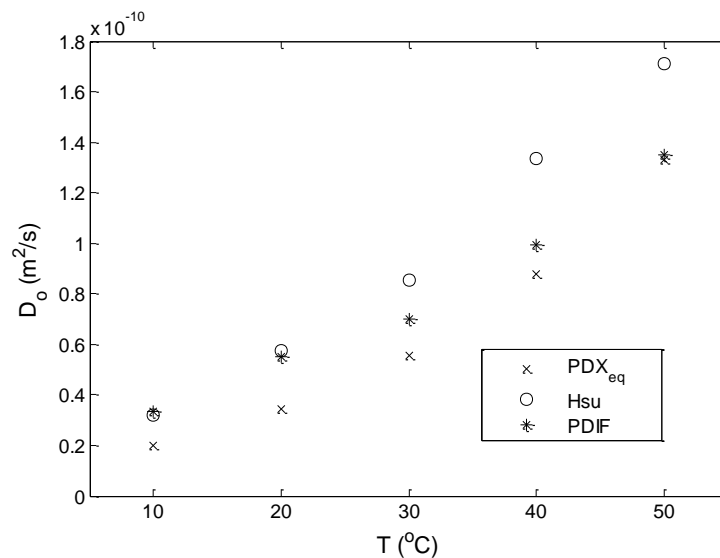


Figura 6.12: Comportamento de D_0 em função da temperatura.

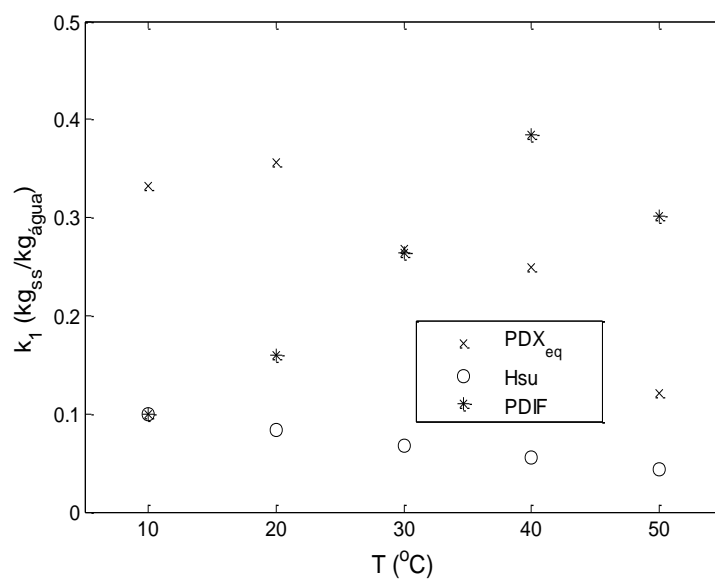


Figura 6.13: Comportamento de k_1 em função da temperatura.

Ao se analisar os parâmetros obtidos pelo método dos mínimos quadrados, percebe-se que há certa discrepância quando se comparam D_0 dos modelos PDX_{eq} e Hsu com PDIF. Para 10°C, D_0 apresentou o valor de $2,011 \cdot 10^{-11} m^2/s$ para o modelo PDX_{eq}, $3,206 \cdot 10^{-11} m^2/s$ para o modelo de Hsu e $3,356 \cdot 10^{-11} m^2/s$ para o modelo PDIF. Para 50°C os modelos apresentaram valores de D_0 $13,300 \cdot 10^{-11}$, $17,108 \cdot 10^{-11}$ e $13,518 \cdot 10^{-11} m^2/s$ para os modelos PDX_{eq}, Hsu e

PDIF respectivamente. Os valores de D_0 obtidos aumentaram em função do aumento da temperatura para os três modelos. Comparados com os valores ajustados para o modelo PDIF, os valores de D_0 para o modelo de Hsu foram maiores e os valores do modelo PDX_{eq} foram menores em função da temperatura. Em todos os modelos resolvidos, o parâmetro D_0 possuiu a mesma ordem de grandeza.

Como D_0 é um parâmetro ligado diretamente à relação funcional proposta para a difusividade ($D = D_0 e^{k_1 X}$), seu aumento com a temperatura indica um aumento no coeficiente de difusão, logo há um maior transporte de umidade para o interior do grão.

Analisando-se k_1 percebe-se que, enquanto para o modelo PDIF k_1 aumenta com a temperatura indo de 0,100 a 0,302 $kg_{SS}/kg_{água}$, nos modelos PDX_{eq} e de Hsu a tendência é de k_1 diminuir com a temperatura, 0,332 a 0,121 e 0,099 a 0,043 $kg_{SS}/kg_{água}$ respectivamente. Os valores de k_1 possuíram a mesma ordem de grandeza para os três modelos. Os valores de β e K_C não foram analisados pela utilização de figuras, pois são valores já obtidos por Coutinho (2006) por não terem influenciado de maneira significativa os modelos de Hsu e PDIF respectivamente.

6.2.2 Simulação dos perfis de umidade

Nesta seção são apresentados os perfis de umidade para os três modelos no mesmo gráfico. Isto facilitará a visualização de quais são as principais diferenças entre eles em termos de previsão dos perfis de umidade. Os perfis mostrados são para a temperatura de $10^\circ C$ por serem perfis mais espaçados e que facilitam a visualização de seu comportamento bem como a análise dos três perfis conjuntamente.

Com os parâmetros obtidos nas simulações dos três modelos e validação dos modelos frente aos dados experimentais, foi possível obter os perfis de umidade. Como a equação diferencial que representa o processo de hidratação possui três variáveis, sua solução gera uma superfície da umidade (X) em função do tempo e do raio. Para melhor compreensão, a Figura 6.14 apresenta cortes desta superfície. A Figura 6.14a apresenta os perfis de umidade em função do raio para vários tempos e a Figura 6.14b os perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais. Ambas retratam os perfis para a temperatura de $10^\circ C$, pois nesta temperatura os perfis são mais nítidos e de fácil visualização. Isto contribui para uma melhor

análise de como a umidade está distribuída no interior do grão e de que maneira ela se comporta ao longo do tempo de hidratação. Para as demais temperaturas, a tendência seguida permanece a mesma, com a diferença de que, com o aumento da temperatura, há uma absorção de água mais rápida. Logo, os perfis se aproximam dificultando a visualização de suas curvas separadamente e com nitidez. No início da hidratação os três modelos estudados apresentam previsões similares do comportamento da umidade em função do raio principalmente no centro e na superfície do grão. A partir de aproximadamente 13000 s, o modelo PDX_{eq} apresenta um distanciamento na descrição da variação da umidade com o raio no centro do grão como pode ser observado nas Figuras 6.14a e 6.14b. No centro do grão as previsões de umidade são muito menores de acordo com o modelo PDX_{eq} . A direção do transporte de umidade é da superfície para o interior do grão de soja, logo se espera que haja diferenças na previsão dos perfis de umidade também no centro do grão. Já a superfície do grão tem sua umidade descrita de maneira similar pelos três modelos, com a diferença de que quando se observa o perfil de umidade em função do tempo para várias posições, pode-se observar a diferença de comportamento da umidade devido as diferentes condições de contorno consideradas em cada modelo. Deve-se enfatizar que nos modelos de Hsu e PDIF a umidade na superfície do grão leva um pequeno intervalo de tempo para atingir 99% da umidade de equilíbrio, enquanto o modelo PDX_{eq} o faz imediatamente.

No caso da comparação entre os valores médios calculados pelos modelos e os dados experimentais, na temperatura de 10°C, percebe-se que para um tempo próximo de 13000 s não há distanciamento na previsão dos perfis para os três modelos (Figura 6.14c). Esta observação está coerente com a previsão dos perfis de umidade em função do tempo e do raio, pois todos até 13000 s descrevem similarmente o processo. Para tempos maiores fica nítida a diferença que o modelo PDX_{eq} apresenta na estimativa da umidade em função do tempo.

Para tempos acima de 150000 s estas diferenças não são mais pronunciadas como antes e os três modelos voltam a apresentar similaridade na previsão da umidade para o processo de hidratação.

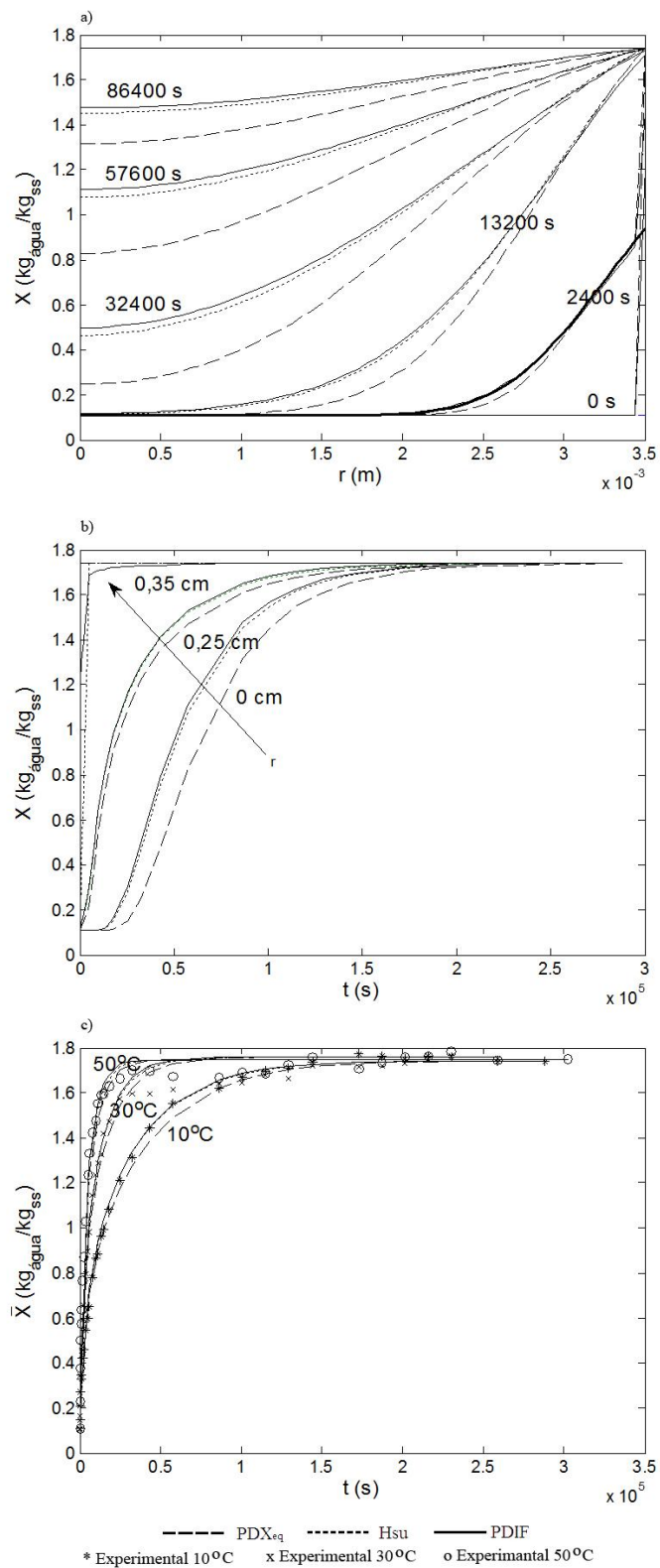


Figura 6.14: Comparação entre os modelos: a) ao longo do raio, b) ao longo do tempo e c) comparação com os dados experimentais

Os valores de tempo para que todo o grão alcance 99% da umidade de equilíbrio (t_{eq}) foram obtidos para os valores de umidade médios calculados pelos modelos que correspondessem a 99% da umidade de equilíbrio. Isto foi feito para os três modelos e os valores de tempo são mostrados na Tabela 6.4 para várias temperaturas.

Tabela 6.4: Tempos de equilíbrio, t_{eq} (s), para os três modelos em várias temperaturas.

	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
PDIF	139461	82284	54390	33484	26050
Hsu	142404	83511	56889	38368	29977
PDX _{eq}	161411	91839	68322	42463	34019

O modelo PDIF apresentou os menores tempos de equilíbrio para todas as temperaturas em questão.

A Figura 6.14c apresenta os perfis de umidade média em função do tempo e visualmente é possível observar que para as temperaturas que constam nesta figura, os tempos de equilíbrio mostrados na Tabela 6.4 estão previstos satisfatoriamente. Os tempos de equilíbrio resultantes da solução do modelo PDIF, embora menores em todas as temperaturas, são mais realistas, pois seu ajuste foi o melhor comparado com o modelos PDX_{eq} e de Hsu e a condição de contorno na superfície considerada neste modelo reflete a hipótese mais próxima da realidade de que há igualdade de fluxos difusivo e convectivo na superfície do grão.

6.2.3 Análise dos coeficientes de difusão

Os coeficientes de difusão foram analisados somente para o modelo PDIF, pois este foi considerado o melhor por apresentar os menores valores de desvios quadráticos médios e representar melhor as tendências dos dados experimentais.

6.2.3.1 Coeficientes de difusão em função do raio

Os coeficientes de difusão calculados no modelo PDIF apresentaram variações significativas ao longo da posição radial do grão de soja como pode ser observado nas Figuras 6.15 e 6.16 para as temperaturas de 10 e 50°C respectivamente. O coeficiente de difusão (D)

apresentou variação entre $3,3 \cdot 10^{-11}$ e $4,0 \cdot 10^{-11}$ m^2/s em função do raio para a temperatura de 10°C e uma variação entre $1,4 \cdot 10^{-10}$ e $2,4 \cdot 10^{-10}$ m^2/s para a temperatura de 50°C . Estas variações em função da posição radial motivaram o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos.

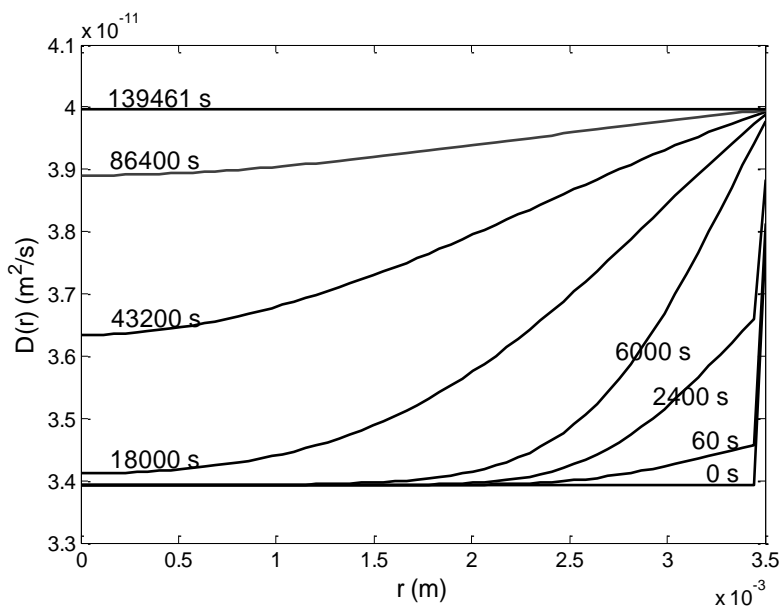


Figura 6.15: Coeficiente de difusão em função do raio para vários valores de tempo a 10°C – Modelo PDIF.

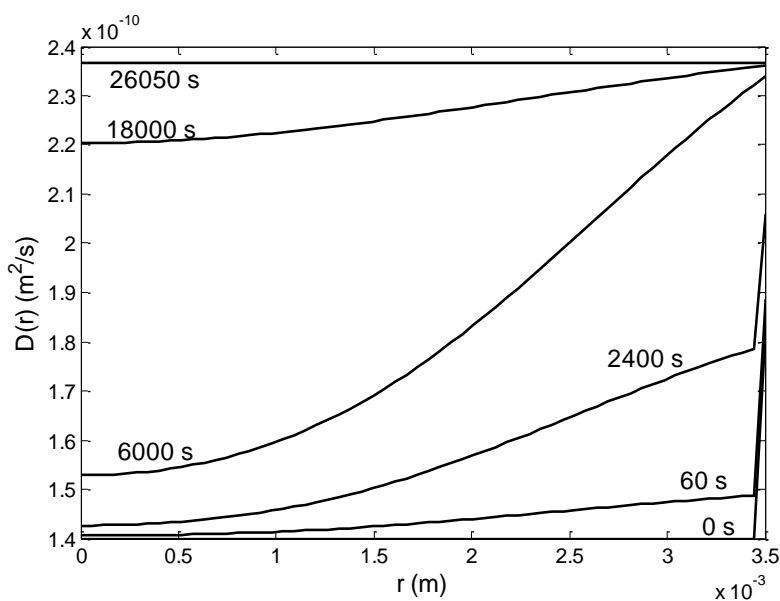


Figura 6.16: Coeficiente de difusão em função do raio para vários valores de tempo a 50°C – Modelo PDIF.

6.2.3.2 Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos e análise

A variação dos coeficientes de difusão em função do raio do grão de soja motivou o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}). Estes coeficientes fornecem informações mais significativas por serem a média dos coeficientes de difusão no volume do grão. A Equação 6.2 foi utilizada para o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos. As integrais presentes nesta equação foram avaliadas pelo comando “trapz” do MATLAB.

$$D_{ef} = D_o \frac{\int_0^R e^{k_1 X(r)} \cdot r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} \quad (6.2)$$

A variação dos coeficientes de difusão efetivos em função do tempo para várias temperaturas é mostrada na Figura 6.17. Para o modelo PDIF os coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}) calculados pela Equação 6.17 apresentaram variação entre $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C e $7,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C durante o tempo de hidratação indicando o aumento da variação da difusividade efetiva com a ampliação da temperatura. Esta faixa de variação no início da hidratação foi de $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (10°C) a $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (50°C). Comparando-se o comportamento de D_{ef} para todas as temperaturas na mesma escala, percebe-se que a temperaturas baixas, D_{ef} sofre pouca alteração, enquanto que, para temperaturas mais altas a variação é pronunciada. A faixa de variação causada pela temperatura se torna constante para tempos acima de, aproximadamente, 43300 s.

Os coeficientes de difusão efetivos variam significativamente em função da temperatura e da umidade (Figura 6.18). Estas alterações são muito mais intensas a altas temperaturas e umidades.

O comportamento de D_{ef} em função da umidade e da temperatura mostrado na Figura 6.18 foi bem correlacionado pela Equação 6.3 ($R^2 = 0,9895$) cujos dados encontram-se listados na Tabela 6.5. A obtenção dos coeficientes da Equação 6.3 foi feito com o uso do pacote Curve Fitting do MATLAB, bem como a obtenção dos intervalos de confiança.

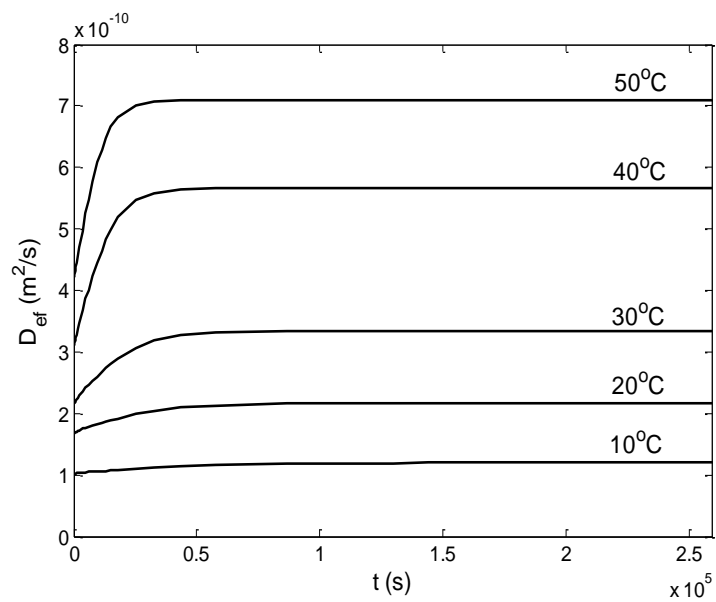


Figura 6.17: D_{ef} em função do tempo para várias temperaturas.

$$D_{ef} = a_0 + a_1X + a_2T + a_3X^2 + a_4XT + a_5T^2 + a_6X^2T + a_7XT^2 + a_8T^3 \quad (6.3)$$

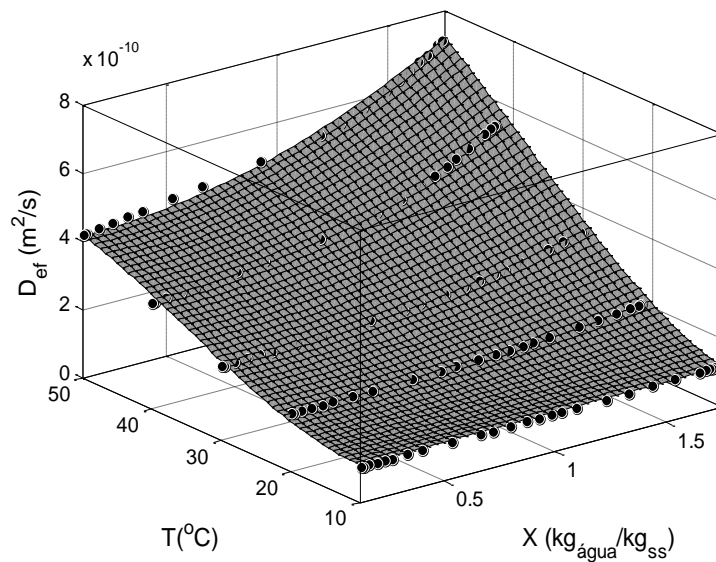


Figura 6.18: Superfície ajustada que relaciona D_{ef} , X e T .

Tabela 6.5: Coeficientes da Equação 6.3.

Coeficientes	PDIF		
	Intervalo de Confiança (95%)		
	min	máx	
a ₀	1,568.10 ⁻¹⁰	1,083.10 ⁻¹⁰	2,053.10 ⁻¹⁰
a ₁	3,418.10 ⁻¹¹	-3,511.10 ⁻¹¹	1,035.10 ⁻¹⁰
a ₂	-1,017.10 ⁻¹¹	-1,525.10 ⁻¹¹	-5,099.10 ⁻¹²
a ₃	-3,224.10 ⁻¹¹	-6,471.10 ⁻¹¹	2,277.10 ⁻¹³
a ₄	-2,793.10 ⁻¹²	-5,639.10 ⁻¹²	5,236.10 ⁻¹⁴
a ₅	5,928.10 ⁻¹³	4,171.10 ⁻¹³	7,684.10 ⁻¹³
a ₆	2,973.10 ⁻¹²	1,921.10 ⁻¹²	4,025.10 ⁻¹²
a ₇	2,824.10 ⁻¹⁴	-4,305.10 ⁻¹⁵	6,079.10 ⁻¹⁴
a ₈	-5,671.10 ⁻¹⁵	-7,602.10 ⁻¹⁵	-3,740.10 ⁻¹⁵

Os intervalos de confiança dos parâmetros a 95% de confiança foram pequenos para todos os casos indicando que os parâmetros são realistas. A soma dos erros quadráticos ($SSE = \sum_{i=1}^{N+2} (\bar{X}^i - X_{\text{exp}}^i)^2$) foi de $6,664.10^{-20}$ e a raiz dos erros médios ($RMSE = \sqrt{SSE/\nu}$) foi de $2,087.10^{-11}$ indicando um bom ajuste da Equação 6.3 aos dados e que esta equação representa bem a dependência de D_{ef} com a temperatura e umidade. Sendo ν os graus de liberdade.

À baixas umidades a temperatura influencia os valores de D_{ef} que vão de $1,0.10^{-10}$ a $4,2.10^{-10}$ m²/s quando a temperatura vai de 10 a 50°C. Para altas umidades a influência da temperatura é maior fazendo com que D_{ef} vá de $1,0.10^{-10}$ a $7,2.10^{-10}$ m²/s indicando uma maior permeabilidade da água no interior do grão. Analisando-se conjuntamente as Figuras 6.19 e 6.20, é possível observar que na temperatura de 10°C os coeficientes de difusão efetivos não apresentam variações, mesmo para altas umidades. Porém, ao se aumentar a temperatura para 50°C, o aumento de umidade de 0,1271 a 1,7582 kg_{água}/kg_{SS} causa mudanças de $4,2.10^{-10}$ a $7,2.10^{-10}$ m²/s em D_{ef} respectivamente.

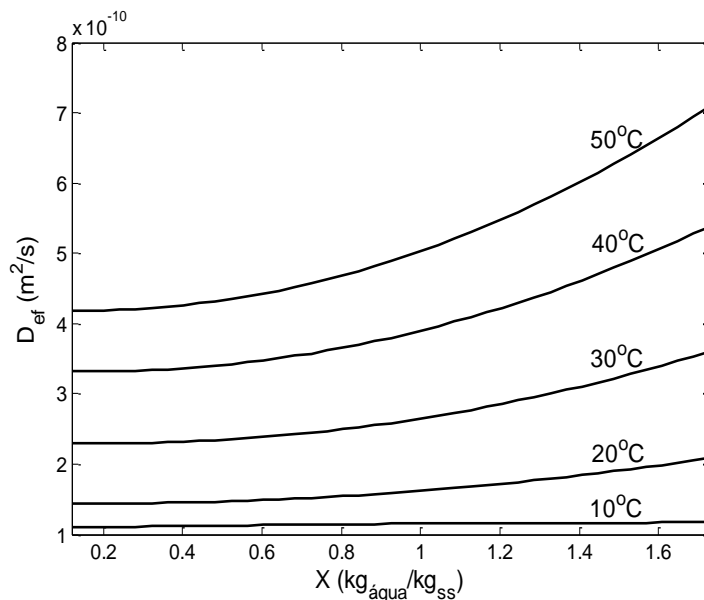


Figura 6.19: Corte de D_{ef} em função da umidade para várias temperaturas.

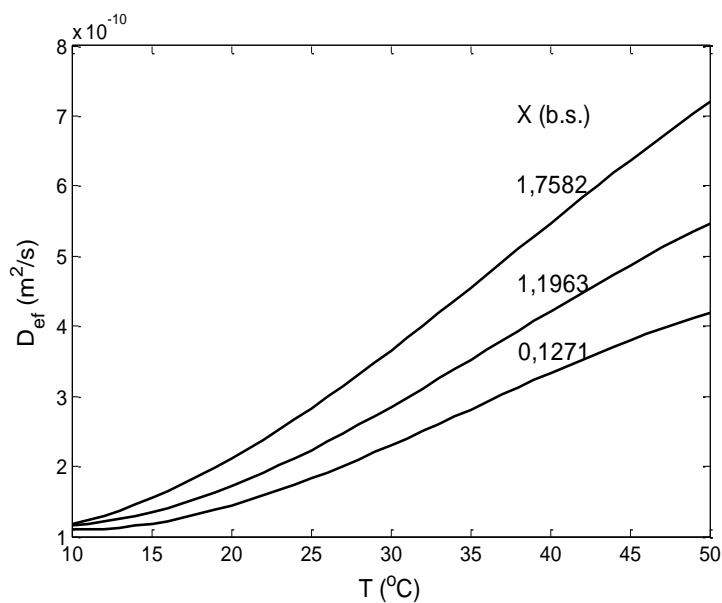


Figura 6.20: Corte de D_{ef} em função da temperatura para várias umidades.

6.3 Conclusões Parciais

Os modelos de Hsu e PDIF não apresentaram sensibilidade paramétrica aos parâmetros β e K_C respectivamente, logo estes parâmetros foram fixados com valores típicos da literatura.

Todos os modelos estudados se ajustaram satisfatoriamente apresentando variações de $\pm 12\%$ quando comparados com os dados experimentais.

O modelo PDIF foi o que melhor representou a realidade física do processo de hidratação de grãos de soja por apresentar os menores resíduos quadráticos. Os valores de D_0 previstos por PDX_{eq} foram menores e pelo modelo de Hsu foram maiores quando comparados com as previsões do modelo PDIF para todas as temperaturas. Os valores de k_1 do modelo PDIF aumentam com a temperatura, enquanto que para os modelos PDX_{eq} e de Hsu a tendência observada foi a diminuição de k_1 com o aumento da temperatura.

No início da hidratação os três modelos descreveram o processo similarmente. Para o caso da temperatura igual a 10°C e acima do tempo de aproximadamente 13000 s, o modelo PDX_{eq} apresentou previsões dos perfis de umidade que se afastaram dos perfis dados pelos modelos PDIF e de Hsu.

Também para a temperatura de 10°C e a partir de um tempo próximo a 13000 s, os valores médios (\bar{X}) calculados pelo modelo PDX_{eq} mostraram afastamento das previsões dadas pelos modelos PDIF e de Hsu. Todos voltaram a descrever o processo similarmente acima de 150000 s.

Os coeficientes de difusão, para o modelo PDIF, apresentaram variações de $3,3 \cdot 10^{-11}$ a $4,2 \cdot 10^{-11}$ m^2/s em função do raio para a temperatura de 10°C .

Os coeficientes de difusão efetivos apresentaram variações entre $1,0 \cdot 10^{-10}$ e $7,0 \cdot 10^{-10}$ m^2/s quando a temperatura variou de 10 a 50°C . Observando-se a superfície que relacionou D_{ef} com a umidade e temperatura, percebeu-se que ambas as variáveis influenciam significativamente o comportamento de D_{ef} no modelo PDIF.

Uma correlação foi bem ajustada para a superfície que relaciona D_{ef} com a umidade e a temperatura ($R^2 = 0,9895$, $SSE = 6,664 \cdot 10^{-20}$ e $RMSE = 2,087 \cdot 10^{-11}$) e os coeficientes da correlação são realistas por terem apresentado intervalos de confiança estreitos a 95% de confiança. Esta correlação pode ser utilizada para projetos de unidades de hidratação de grãos de soja.

À baixas umidades, a temperatura influenciou D_{ef} que foi de $1,0 \cdot 10^{-10}$ a $4,2 \cdot 10^{-10}$ m^2/s para o aumento de temperatura de 10 a 50°C . Para altas umidades a influência da temperatura foi mais intensa fazendo com que D_{ef} fosse de $1,0 \cdot 10^{-10}$ a $7,2 \cdot 10^{-10}$ m^2/s para a mesma variação de temperatura. Para 10°C a influência da umidade foi baixa, já para 50°C uma variação na umidade de 0,1271 a 1,7582 $\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$ causou uma variação em D_{ef} de $4,2 \cdot 10^{-10}$ a $7,2 \cdot 10^{-10}$ m^2/s .

7. MODELO DE HSU A VOLUME CONSTANTE VERSUS MODELO DE HSU A VOLUME VARIÁVEL

Este capítulo tem por finalidade descrever a comparação entre a abordagem matemática feita por HSU (1983) para a hidratação de grãos de soja a volume constante com uma abordagem similar considerando a hipótese de que o volume do grão de soja varia ao longo do processo de hidratação.

7.1 *Variação do volume no Modelo de Hsu*

Com o intuito de representar matematicamente a variação do volume dos grãos durante o processo de hidratação, foi utilizada uma relação entre a variação do raio do grão em função do tempo desenvolvida por COUTINHO (2006). A Equação 7.1 mostra esta relação.

$$R_p = 0,0035 + 2,302 \cdot 10^{-4} \cdot t^{0,3012} \quad (7.1)$$

Após o uso do Método das Diferenças Finitas para a discretização das derivadas em relação ao raio, a equação diferencial que descreve a absorção de água pelo grão é diferencial apenas em relação ao tempo e algébrica em relação ao raio. Com isto, o argumento δr foi considerado tendo uma dependência com a Equação 7.1 e com o número de divisões na coordenada radial (N) segundo a Equação 7.2.

$$\delta r = \frac{R_p}{N} \quad (7.2)$$

O incremento δr representa, assim, que a cada ponto do grão, o volume aumentou devido à absorção de água com o passar do tempo. Para cada posição radial há um argumento de raio modificado pela absorção de água. Os valores dos argumentos vão aumentando até que os grãos atinjam umidades próximas das de equilíbrio. Neste estado, o volume tende a parar de aumentar, pois o gradiente de umidade que serve de força motriz para a transferência de massa

praticamente não existe mais. Os argumentos de raio assumem valores constantes no fim da hidratação. A Figura 7.1 mostra como é este comportamento.

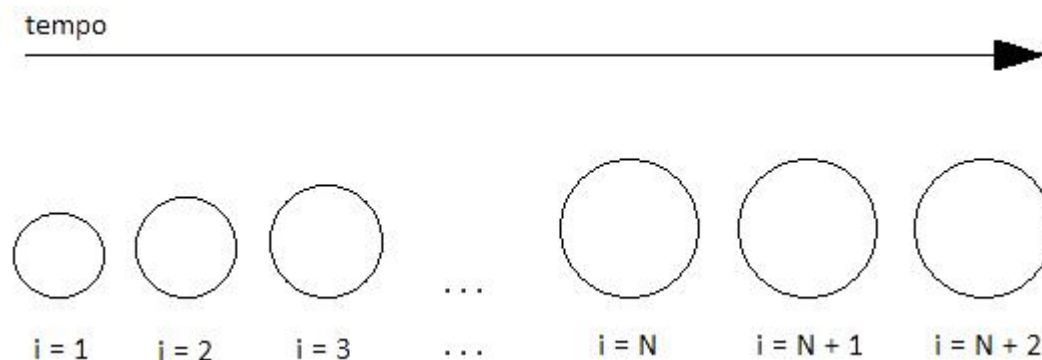


Figura 7.1: Aumento do volume do grão de soja devido à absorção de água.

7.2 Análise de sensibilidade paramétrica

Primeiramente foi avaliada a sensibilidade que os modelos de Hsu a volume constante e a volume variável possuem ao se variar os valores dos parâmetros em $\pm 40\%$. A análise de sensibilidade paramétrica fornece a informação sobre qual dos parâmetros realmente influencia o modelo e que vale a pena ser ajustado. Sua utilidade também está no fato de que, caso algum dos parâmetros não influencie no comportamento dos modelos, ele pode ser fixado com valores típicos da literatura diminuindo assim o número de parâmetros a serem ajustados. Isto torna mais fácil a solução numérica dos modelos bem como o ajuste dos parâmetros.

7.2.1 Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu a volume constante

Os parâmetros presentes no modelo de Hsu são D_0 , k_1 e β . As Figuras 7.2, 7.3 e 7.4 mostram a sensibilidade do modelo a estes parâmetros para a temperatura de 10°C . As tendências se mantiveram para as demais temperaturas.

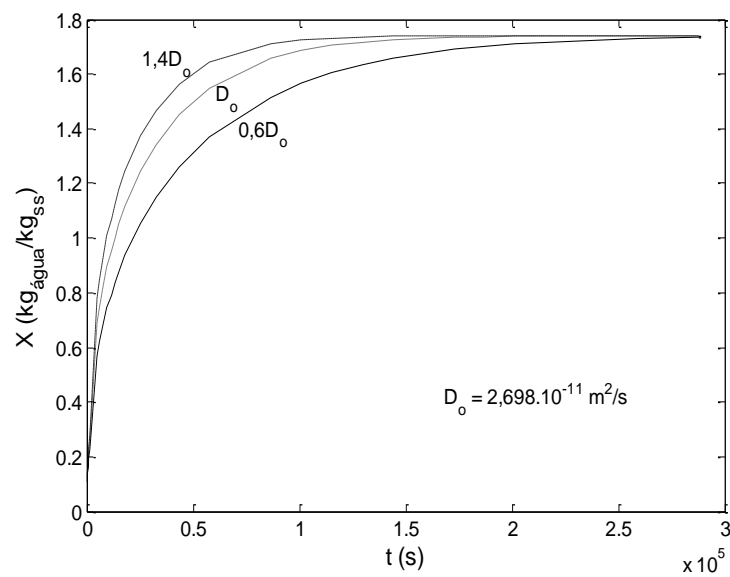


Figura 7.2: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo de Hsu a volume constante.

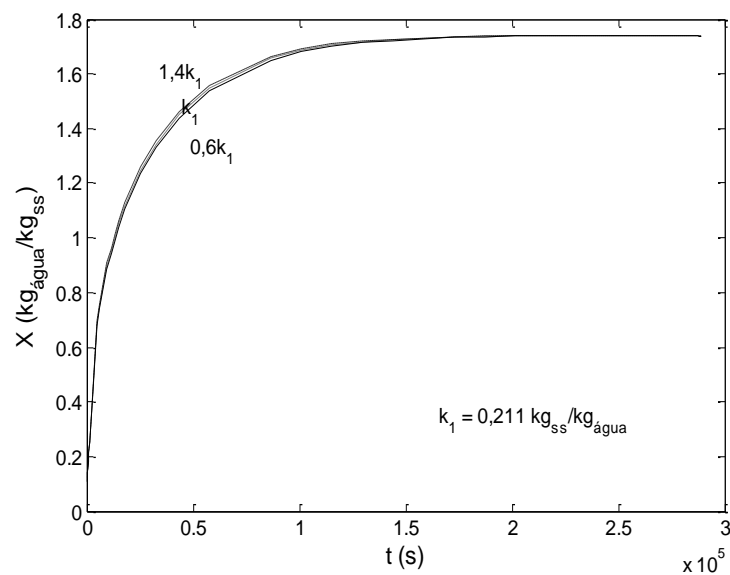


Figura 7.3: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo de Hsu a volume constante.

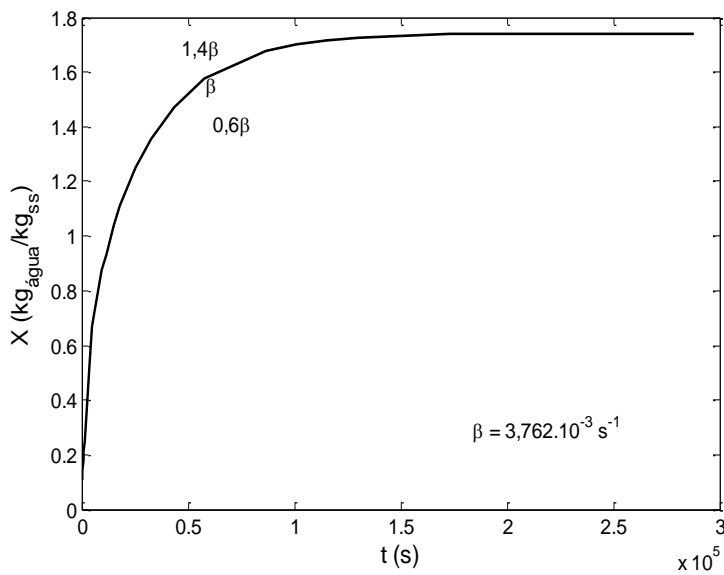


Figura 7.4: Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu a volume constante.

O modelo de Hsu a volume constante foi influenciado significativamente pela variação do parâmetro D_0 . A variação de k_1 influenciou de maneira mais suave e variando-se β não houve mudanças no comportamento do modelo. Logo, apenas D_0 e k_1 foram ajustados como já apresentado, enquanto que β será fixado com valores típicos da literatura (Tabela 6.1).

7.2.2 Sensibilidade paramétrica do Modelo de Hsu a volume variável

O modelo de Hsu a volume variável possui os mesmos parâmetros que no caso de volume constante (D_0 , k_1 e β). A análise de sensibilidade para este caso também foi feita para que se verificasse se houve comportamento similar com a sensibilidade para o caso de volume constante. As Figuras 7.5, 7.6 e 7.7 apresentam o comportamento dos parâmetros a 10°C . As tendências se mantiveram para todas as temperaturas.

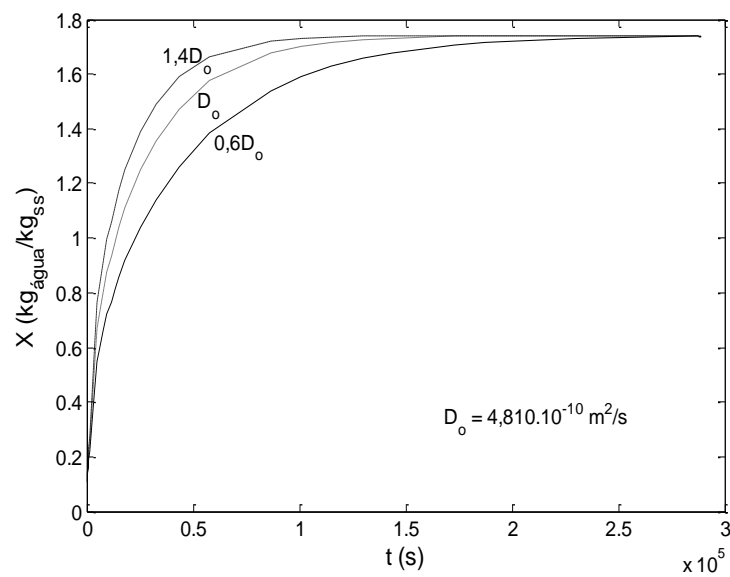


Figura 7.5: Sensibilidade paramétrica de D_0 no Modelo de Hsu a volume variável.

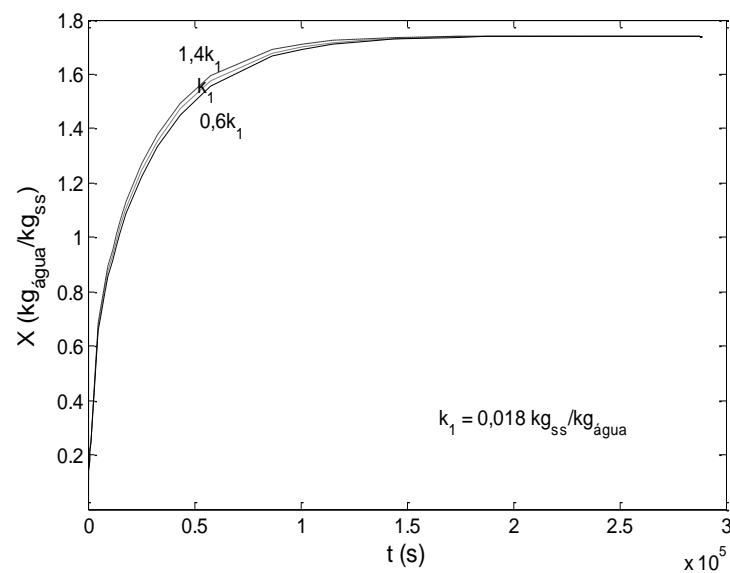


Figura 7.6: Sensibilidade paramétrica de k_1 no Modelo de Hsu a volume variável.

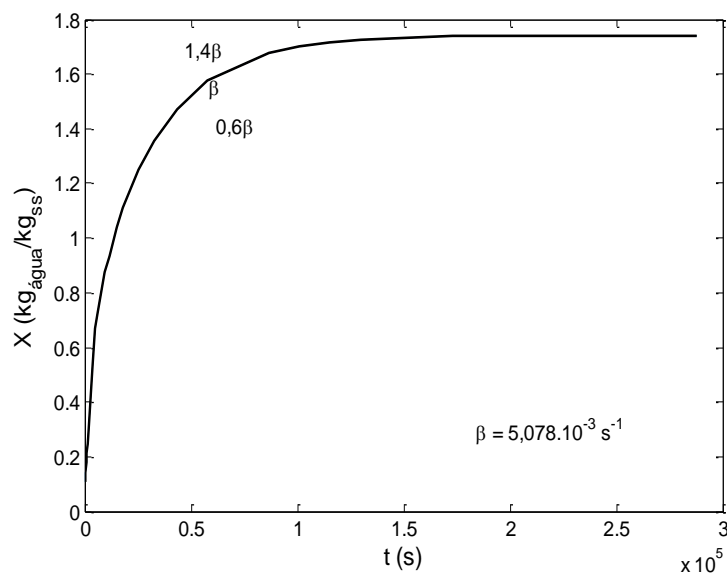


Figura 7.7: Sensibilidade paramétrica de β no Modelo de Hsu a volume variável.

O comportamento do modelo de Hsu a volume variável perante a variação de seus parâmetros foi similar ao caso de volume constante. Portanto, somente os parâmetros D_O e k_1 serão ajustados e β será fixado com valores típicos da literatura. Os valores de β serão os obtidos por COUTINHO *et al.*, (2010b) já apresentados para o caso da comparação de modelos segundo as condições de contorno na superfície.

7.3 Resultados e discussão

Nesta seção serão mostrados os resultados obtidos na comparação das simulações do modelo de Hsu para os casos de volume constante e variável e serão destacadas suas principais diferenças. Serão também discutidas as qualidades dos ajustes de ambas as abordagens.

7.3.1 Qualidade de ajuste e parâmetros obtidos

Os casos em que o modelo de Hsu possui a hipótese de volume constante e de volume variável se ajustaram satisfatoriamente apresentando desvios de $\pm 12\%$ em relação aos dados experimentais para todas as temperaturas. A Figura 7.8 mostra a comparação entre os valores calculados pelos modelos e os dados experimentais para ambos os modelos simultaneamente.

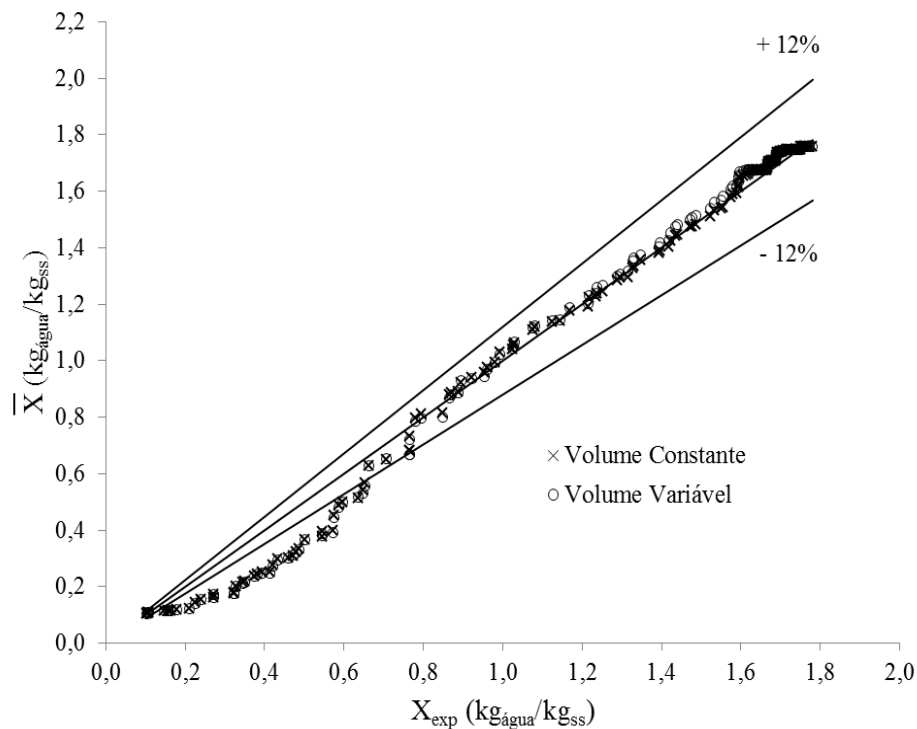


Figura 7.8: Comparação entre os valores calculados pelo Modelo de Hsu e dados experimentais.

A Tabela 7.1 apresenta os resíduos quadráticos médios obtidos com a minimização da função objetivo $(\phi = \sum_{i=1}^{N+2} (\bar{X}^i - X_{\text{exp}}^i)^2)$ pelo comando “fminsearch” do MATLAB[®].

Analisando-se os resíduos quadráticos médios obtidos, observa-se que, embora para o caso de volume constante e variável haja o mesmo comportamento e a mesma ordem de grandeza, os resíduos quadráticos médios foram menores para volume constante exceto na temperatura de 50°C.. Para este caso, como comentado na Seção 6.2.1, foi utilizado o comando “ode15s” para a solução do sistema de equações diferenciais uma vez que foi observado que se tratava de problemas do tipo “*stiff*”. Portanto, também foi utilizada a restrição de que somente os dados experimentais pertencentes a região altamente transiente do processo seriam utilizados no ajuste dos parâmetros.

Tabela 7.1: Resíduos quadráticos médios obtidos ($\Phi_{\text{médio}}$)

T (°C)	HSU V constante	HSU V variável
10	$6,646 \cdot 10^{-4}$	$8,889 \cdot 10^{-4}$
20	$8,083 \cdot 10^{-4}$	$1,089 \cdot 10^{-3}$
30	$8,822 \cdot 10^{-4}$	$9,137 \cdot 10^{-4}$
40	$8,451 \cdot 10^{-4}$	$1,070 \cdot 10^{-3}$
50	$1,706 \cdot 10^{-3}$	$1,665 \cdot 10^{-3}$

A Tabela 7.2 mostra os parâmetros obtidos para os casos de volume constante e variável. As Figuras 7.9 e 7.10 mostram as tendências dos parâmetros D_O e k_1 em função da temperatura. O parâmetro β não teve sua tendência analisada uma vez que não alterou de forma significativa o comportamento dos modelos ao ser variado.

A tendência observada para D_O em ambos os casos é de seu aumento com a temperatura. Porém, quando se considera o aumento de volume, D_O apresenta valores maiores quando comparados com o caso de volume constante. Esta variação, para o caso de volume variável, é da ordem de dez vezes maior do que no caso de volume constante. Tal comportamento mostra que no caso de aumento do volume do grão, a difusão que ocorre de água para o interior do grão é maior. Observa-se também que a temperatura tem uma influência muito maior no caso de volume variável quando se compara os valores de D_O obtidos para os dois casos em mesma escala. Além da ordem de grandeza de 10 vezes de diferença, há uma influência mais acentuada da temperatura fazendo com que os valores de D_O aumentem mais para o caso de volume variável.

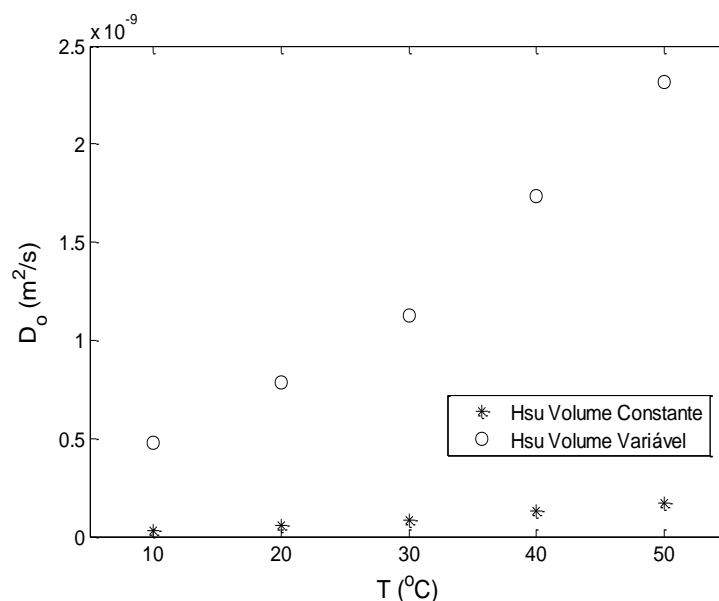
No caso de volume constante, k_1 apresentou o comportamento de diminuição com a temperatura, embora tenha aumentado para o caso de volume variável. A diferença entre os dois casos, para k_1 , diminuiu com a temperatura assumindo valores de 81,82% a 10°C e 9,30% a 50°C. Pela análise da Figura 7.10, pode-se visualizar claramente que k_1 sofre uma diminuição com a temperatura para o caso de volume constante e um aumento com a temperatura no caso de volume variável.

Para a temperatura de 30°C, por exemplo, Hsu (1983) obteve um valor de D_O de $5,942 \cdot 10^{-11}$ m²/s. Coutinho *et al.* (2010b) obteve um valor de D_O para esta temperatura de $3,123 \cdot 10^{-11}$ m²/s. No presente trabalho os valores de D_O para tal temperatura foram $8,524 \cdot 10^{-11}$ m²/s para volume constante e $11,250 \cdot 10^{-10}$ m²/s a volume variável. No caso de volume

constante os valores obtidos para k_1 possuem a mesma ordem de grandeza, porém diferem em 30,30% comparados com Hsu e 63,36% comparados com o modelo de Coutinho. Comparando-se o resultado de volume variável com o resultado obtido por Hsu e Coutinho, há uma diferença da ordem de grandeza de 10 vezes. Os valores de k_1 obtidos no presente trabalho foram de 0,068 $\text{kg}_{\text{SS}}/\text{kg}_{\text{água}}$ para volume constante e 0,027 $\text{kg}_{\text{SS}}/\text{kg}_{\text{água}}$ para volume variável. Hsu e Coutinho obtiveram, respectivamente, 0,647 e 0,516 $\text{kg}_{\text{SS}}/\text{kg}_{\text{água}}$. Os valores obtidos foram significativamente menores dos que os obtidos no presente trabalho. Como já comentado, a não inserção de variáveis adimensionais para a solução da equação diferencial e ajuste dos parâmetros, tornou a convergência do método numérico mais complicada de ser atingida. Isto pode ter causado esta diferença no ajuste do parâmetro k_1 .

Tabela 7.2: Parâmetros obtidos.

T(°C)	HSU V constante			HSU V variável		
	$D_o \cdot 10^{11}$	k_1	$\beta \cdot 10^3$	$D_o \cdot 10^{10}$	k_1	$\beta \cdot 10^3$
10	3,206	0,099	5,078	4,810	0,018	5,078
20	5,766	0,083	4,026	7,859	0,021	4,026
30	8,524	0,068	4,602	11,250	0,027	4,602
40	13,356	0,055	5,535	17,349	0,033	5,535
50	17,108	0,043	8,732	23,189	0,039	8,732

Figura 7.9: Comportamento do parâmetro D_o em função da temperatura.

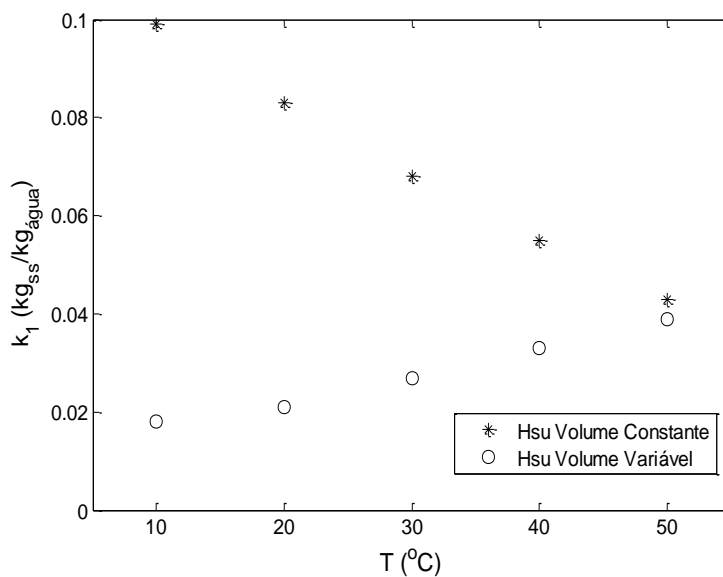


Figura 7.10: Comportamento do parâmetro k_1 em função da temperatura.

7.3.2 Simulação dos perfis de umidade

Esta seção é destinada a apresentar a simulação dos perfis de umidade para os casos de volume constante e volume variável simultaneamente. Os perfis foram mostrados para a temperatura de 10°C, pois os perfis se apresentam mais espaçados nesta temperatura facilitando a visualização conjunta dos dois casos.

Como a solução da equação diferencial do processo de hidratação gera uma superfície que relaciona a umidade com o tempo e raio, decidiu-se fazer a análise dos cortes desta superfície. A Figura 7.11a apresenta a relação entre umidade e raio para vários instantes de tempo. Já a Figura 7.11b traz a umidade em função do tempo para várias posições radiais do grão de soja.

Nos instantes iniciais da hidratação, para a temperatura de 10°C, os perfis de umidade em função do tempo e do raio praticamente se sobrepõem (Figura 7.11a). Ao longo do tempo de hidratação os perfis se distanciam sendo que, para o caso de volume variável, os valores de umidade em função do raio são maiores do que no caso de volume constante. Logo, a consideração da variação do volume do grão está indicando que para as mesmas posições e instantes de tempo, a umidade absorvida é maior.

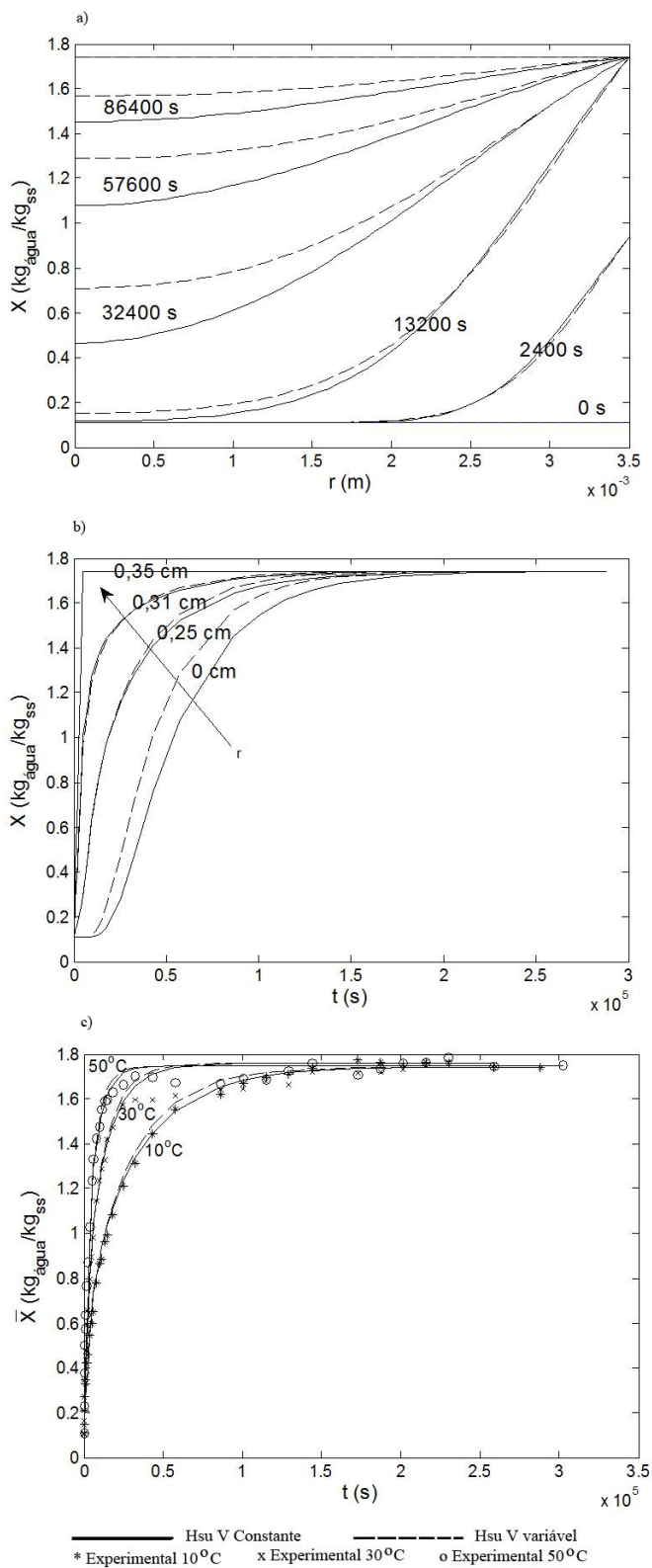


Figura 7.11: Comparação entre os modelos: a) ao longo do raio, b) ao longo do tempo e c) comparação com os dados experimentais.

Isto mostra que quando se considera o aumento do volume do grão durante a hidratação, a quantidade de água absorvida é maior. O fato de que o parâmetro D_0 possui ordem de grandeza dez vezes maior do que no caso de volume constante também auxilia na justificativa desta quantidade maior de umidade absorvida.

No centro do grão, a distinção entre os perfis previstos para volume constante e variável aparece a partir de, aproximadamente, 6700 s (Figura 7.11b). A quantidade de água absorvida descrita pelo caso de volume variável apresenta valor maior do que no caso de volume constante. Quanto mais próximo da superfície do grão, mais os perfis em função do tempo se sobrepõem uma vez que na superfície do grão a umidade é a mesma.

Os valores de umidade médios calculados pelos modelos para a temperatura de 10°C começam a se distanciar a partir de 24000 s aproximadamente, voltando a serem perfis similares para tempos acima de 150000 s. Embora haja certo distanciamento entre os perfis dos valores médios em função do tempo para volume constante e variável, o mesmo não é muito pronunciado (Figura 7.11c). Porém, quando há distanciamento, os valores de umidade para o caso de aumento de volume são maiores.

O tempo para que todo o grão alcance 99% da umidade de equilíbrio (X_{eq}) foi calculado com base nos valores médios obtidos dos modelos para volume constante e variável. Estes valores de tempo (t_{eq}) são mostrados na Tabela 7.3 para todas as temperaturas consideradas experimentalmente.

Tabela 7.3: Tempos de equilíbrio, t_{eq} , (s) para várias temperaturas.

	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
Volume Constante	142404	83511	56889	38368	29977
Volume Variável	124242	77137	52073	32219	25263

No caso da hipótese de volume variável, para todas as temperaturas consideradas os valores de tempo de equilíbrio foram menores do que no caso de volume constante. Considerando os maiores valores de difusividade e perfis que mostram que, no caso de volume variável, o grão absorve mais água, é necessário um tempo menor para que todo o grão atinja 99% da umidade de equilíbrio. Logo, a Tabela 7.3 está em concordância com os fatos observados.

Embora para a maioria das temperaturas consideradas o modelo a volume constante tenha se ajustado melhor, o fato de considerar volume variável é mais realista no processo de hidratação. Logo, os tempos de equilíbrio resultantes do modelo a volume variável são também mais realistas. A maior diferença entre os tempos de equilíbrio é para a temperatura de 50°C com 15,73% e a menor é para a temperatura de 20°C com 7,63% analisando-se os dados contidos na Tabela 7.3.

7.3.3 *Análise dos coeficientes de difusão*

Esta seção tem por objetivo analisar as variações dos coeficientes de difusão obtidos para os casos de volume constante e volume variável do modelo de Hsu. Uma análise comparativa foi feita para que se pudessem identificar possíveis diferenças quando se leva em consideração a variação do volume dos grãos de soja durante o processo de hidratação.

7.3.3.1 Coeficientes de difusão em função do raio

Os coeficientes de difusão apresentaram variações em função do raio para a temperatura de 10°C. Para volume constante D assumiu valores que foram de $3,24 \cdot 10^{-11}$ a $3,81 \cdot 10^{-11}$ m²/s e para volume variável estes valores foram de $4,82 \cdot 10^{-10}$ a $4,97 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Na temperatura de 50°C as variações de D foram de $1,72 \cdot 10^{-10}$ a $1,84 \cdot 10^{-10}$ m²/s para volume constante e de $2,33 \cdot 10^{-9}$ a $2,48 \cdot 10^{-9}$ m²/s para volume variável. Os intervalos de variação foram menores para a temperatura de 50°C.

A ordem de grandeza das variações foi de dez vezes até o fim da hidratação para o caso que considera a variação do volume do grão, embora no caso de volume variável D variasse em um intervalo mais estreito conforme Figuras 7.12 e 7.14 para 10°C e Figuras 7.13 e 7.15 para 50°C.

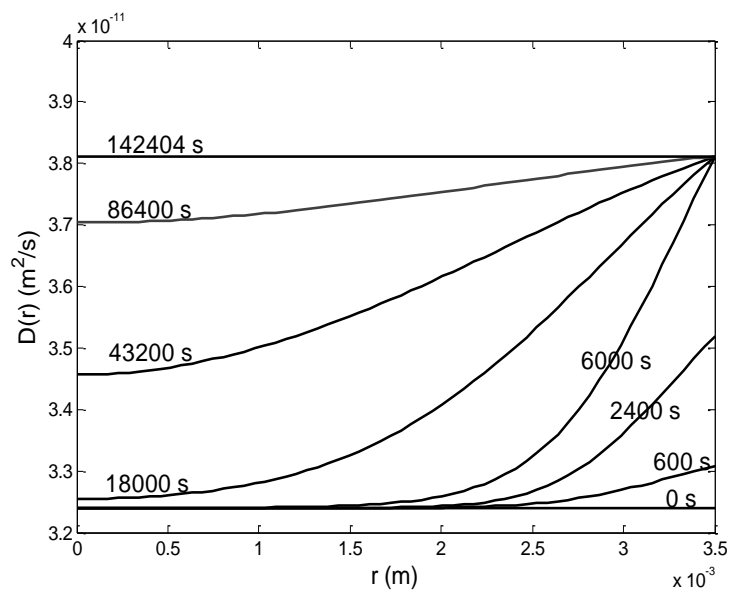


Figura 7.12: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempos (10°C)– Volume constante.

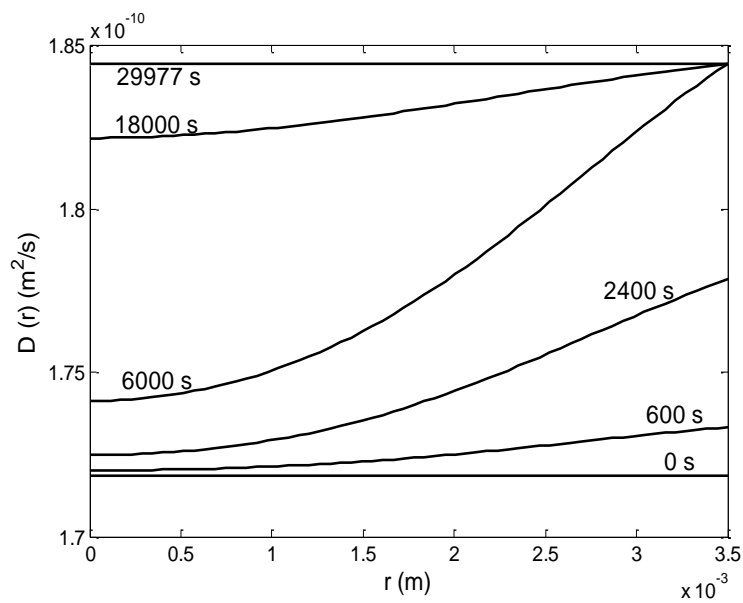


Figura 7.13: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempo (50°C) – Volume constante.

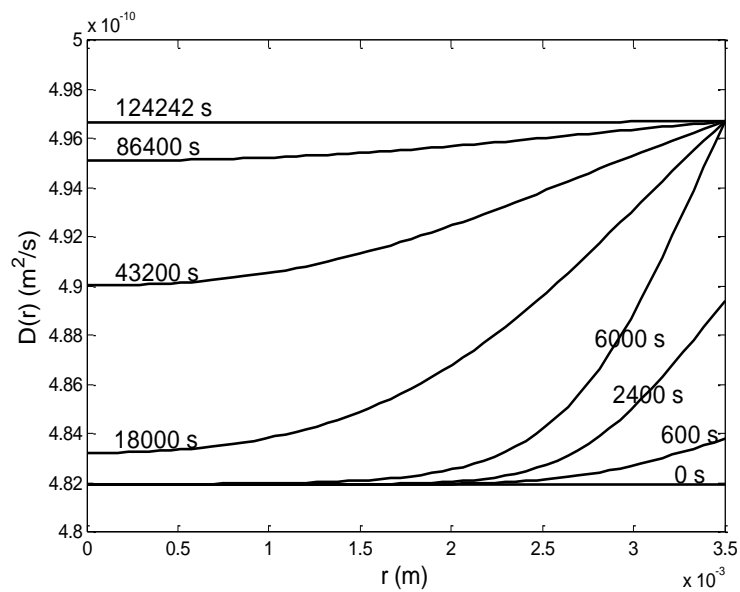


Figura 7.14: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempos (10°C) – Volume variável.

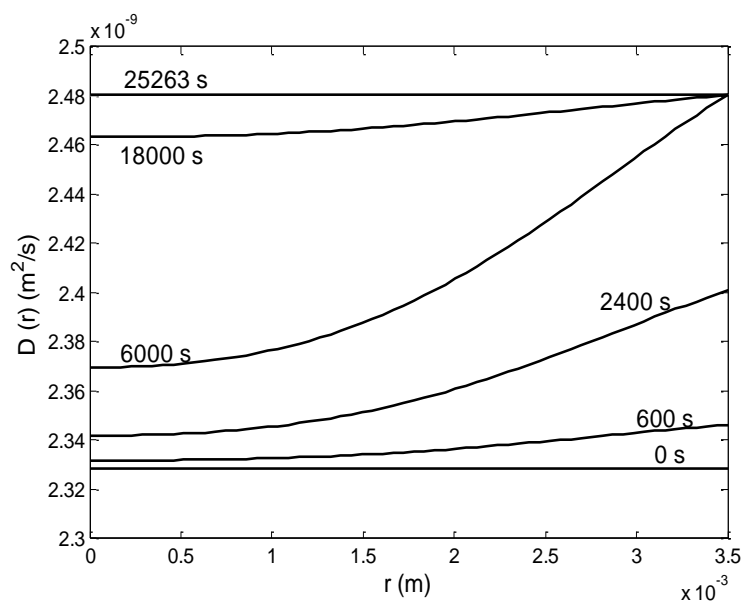


Figura 7.15: Coeficientes de difusão em função do raio para vários tempos (50°C) – Volume variável.

7.3.3.2 Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos e análise

A variação dos coeficientes de difusão em função do raio do grão de soja para os casos de volume variável e constante motivou o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}). Estes coeficientes fornecem informações mais significativas por serem a média dos coeficientes de difusão no volume do grão. A Equação 6.3 foi utilizada novamente para o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos. As integrais presentes nesta equação foram avaliadas pelo método dos trapézios representado pelo comando “trapz” do MATLAB®.

$$D_{ef} = D_0 \frac{\int_0^R e^{k_1 X(r)} \cdot r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} \quad (6.3)$$

Os coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}) sofreram alterações em função da temperatura. Quando comparados na mesma escala (Figura 7.16), percebe-se que a volume constante D_{ef} assumiu valores de $0,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C a $0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C .

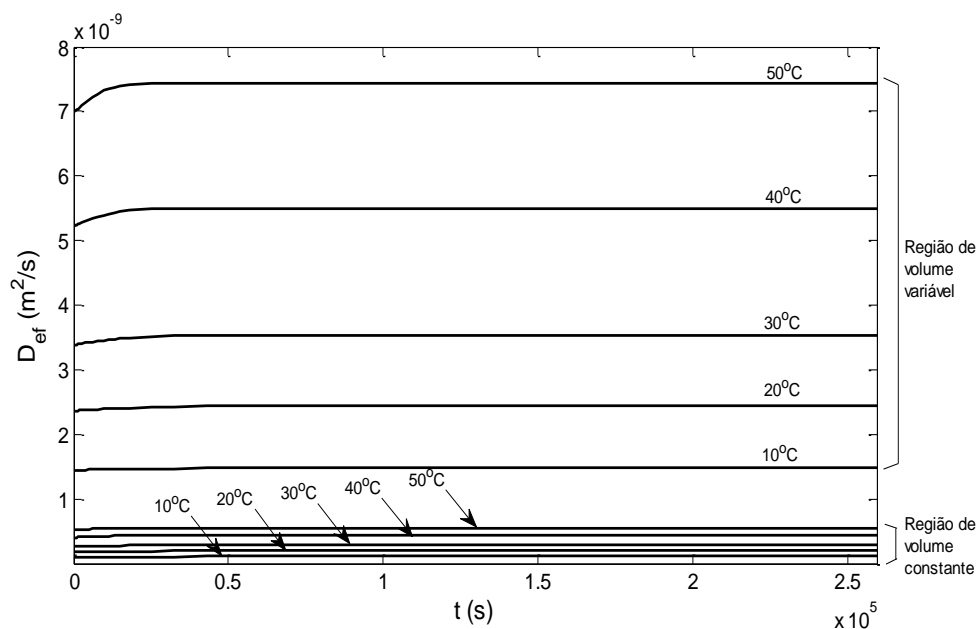


Figura 7.16: Comparação da variação de D_{ef} com T para os casos de volume constante e variável.

Já a volume variável, os valores foram de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C e $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C . Observa-se também que variação de D_{ef} com a temperatura foi maior a volume variável, sugerindo que os valores de D_{ef} obtidos a volume constante não possuem realidade física.

A temperatura influencia mais intensamente o comportamento de D_{ef} do que a umidade em ambos os casos de volume constante e variável (Figuras 7.17 e 7.18).

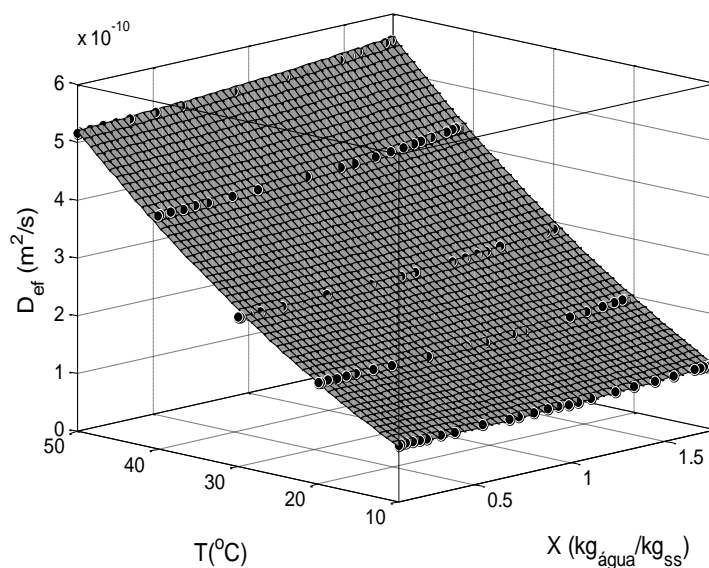


Figura 7.17: Superfície ajustada que relaciona D_{ef} , X e T – Volume constante.

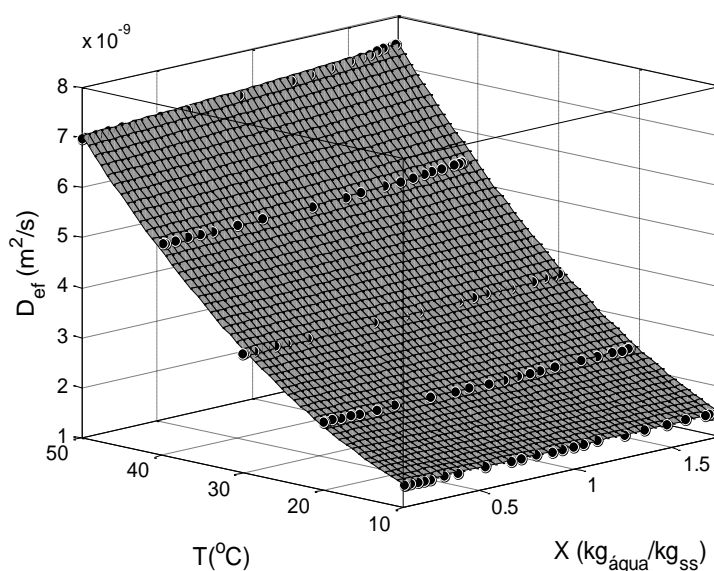


Figura 7.18: Superfície ajustada que relaciona D_{ef} , X e T – Volume variável.

O comportamento de D_{ef} em função da umidade e temperatura foi bem correlacionado para os dois casos pela Equação 7.3 ($R^2 = 0,9957$ para volume constante e $R^2 = 0,9980$ para volume variável). As superfícies apresentadas nas Figuras 7.17 e 7.18 e os coeficientes da Equação 7.4 foram obtidos com o uso do pacote Curve Fitting do software MATLAB®.

Os intervalos de confiança para os parâmetros de ambos os casos foram estreitos a 95% de confiança indicando que os parâmetros foram bem determinados (Tabela 7.4 para volume constante e Tabela 7.5 para volume variável).

$$D_{ef} = a_0 + a_1X + a_2T + a_3X^2 + a_4XT + a_5T^2 \quad (7.3)$$

Para o caso de volume constante a soma dos erros quadráticos ($SSE = \sum_{i=1}^{N+2} (\bar{X}^i - X_{exp}^i)^2$) foi de $1,779 \cdot 10^{-20}$ e a raiz dos erros médios ($RMSE = \sqrt{SSE/\nu}$) foi de $1,068 \cdot 10^{-11}$, sendo ν os graus de liberdade. A volume variável a soma dos erros quadráticos foi de $1,444 \cdot 10^{-18}$ e a raiz dos erros médios foi de $9,629 \cdot 10^{-11}$ indicando um bom ajuste da correlação dada pela Equação 7.3.

Tabela 7.4: Coeficientes da Equação 7.3 para volume constante.

		Hsu Volume Constante	
Coeficientes		Intervalo de Confiança (95%)	
		min	máx
a_0	$3,367 \cdot 10^{-11}$	$2,261 \cdot 10^{-11}$	$4,473 \cdot 10^{-11}$
a_1	$-4,589 \cdot 10^{-12}$	$-2,014 \cdot 10^{-11}$	$1,096 \cdot 10^{-11}$
a_2	$5,217 \cdot 10^{-12}$	$4,591 \cdot 10^{-12}$	$5,844 \cdot 10^{-12}$
a_3	$6,916 \cdot 10^{-12}$	$-3,190 \cdot 10^{-13}$	$1,415 \cdot 10^{-11}$
a_4	$3,101 \cdot 10^{-13}$	$1,152 \cdot 10^{-13}$	$5,050 \cdot 10^{-13}$
a_5	$8,971 \cdot 10^{-14}$	$7,976 \cdot 10^{-14}$	$9,966 \cdot 10^{-14}$

Tabela 7.5: Coeficientes da Equação 7.3 para volume variável.

		Hsu Volume Variável	
Coeficientes		Intervalo de Confiança (95%)	
		min	máx
a_0	$1,077.10^{-9}$	$9,775.10^{-10}$	$1,176.10^{-9}$
a_1	$-1,113.10^{-10}$	$-2,525.10^{-10}$	$2,995.10^{-11}$
a_2	$2,184.10^{-11}$	$1,620.10^{-11}$	$2,749.10^{-11}$
a_3	$2,395.10^{-11}$	$-4,181.10^{-11}$	$8,971.10^{-11}$
a_4	$6,370.10^{-12}$	$4,626.10^{-12}$	$8,113.10^{-12}$
a_5	$1,939.10^{-12}$	$1,850.10^{-12}$	$2,029.10^{-12}$

A faixa de variação causada pela temperatura em D_{ef} é afetada muito pouco quando se aumenta a umidade (Figura 7.19). O aumento da temperatura faz com que D_{ef} assumira valores que vão de $1,0.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C a $5,2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C em umidades baixas a volume constante. Em umidades mais altas, a 10°C D_{ef} é $1,1.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e a 50°C é $5,6.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

O mesmo comportamento é observado a volume variável uma vez que a baixas umidades e temperatura de 10°C D_{ef} vale $1,5.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ e a 50°C vale $7,0.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Mais uma vez o aumento da umidade praticamente não afetou a faixa de influência da temperatura conforme Figura 7.20. Em altas umidades a 10°C D_{ef} vale $1,5.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ e a 50°C vale $7,5.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

A baixa influência da umidade no comportamento de D_{ef} é melhor observada na Figura 7.21 para volume constante e Figura 7.22 para volume variável. No primeiro caso um aumento na umidade de 0,1033 para 1,7582 $\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$ causa uma variação de apenas $0,1.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ na temperatura de 10°C e a 50°C o mesmo aumento de umidade causa uma variação de $0,4.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ em D_{ef} . Para volume variável a mesma variação da umidade não altera D_{ef} a 10°C , este que permanece no valor de $1,5.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Na temperatura de 50°C há apenas uma variação de $0,5.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ no valor de D_{ef} .

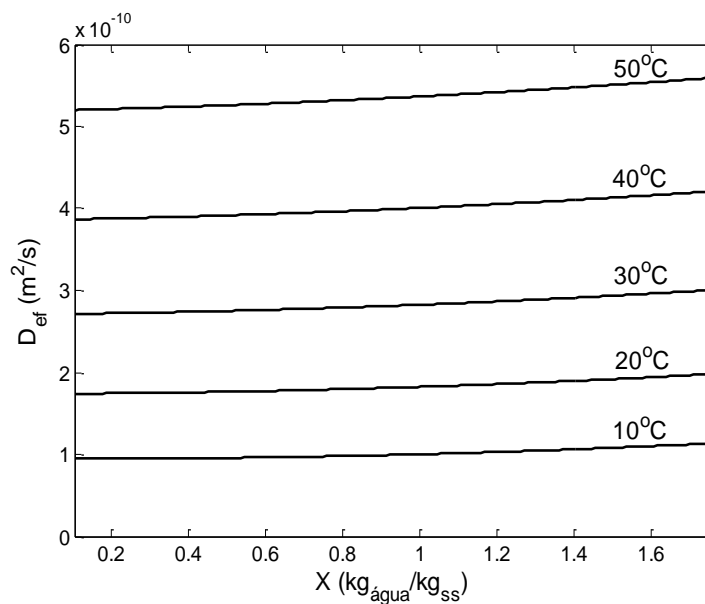


Figura 7.19: Corte D_{ef} em função da umidade para várias temperaturas – Volume constante.

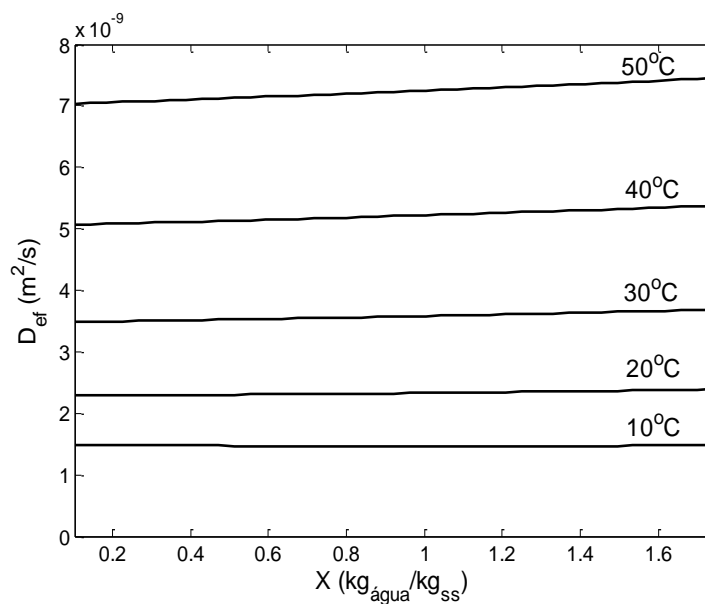


Figura 7.20: Corte D_{ef} em função da umidade para várias temperaturas – Volume variável.

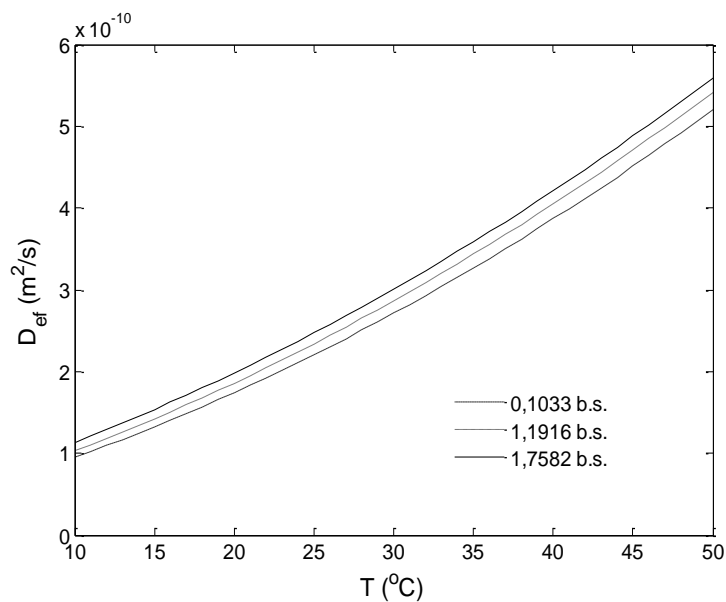


Figura 7.21: Corte D_{ef} em função da temperatura para várias umidades – Volume constante.

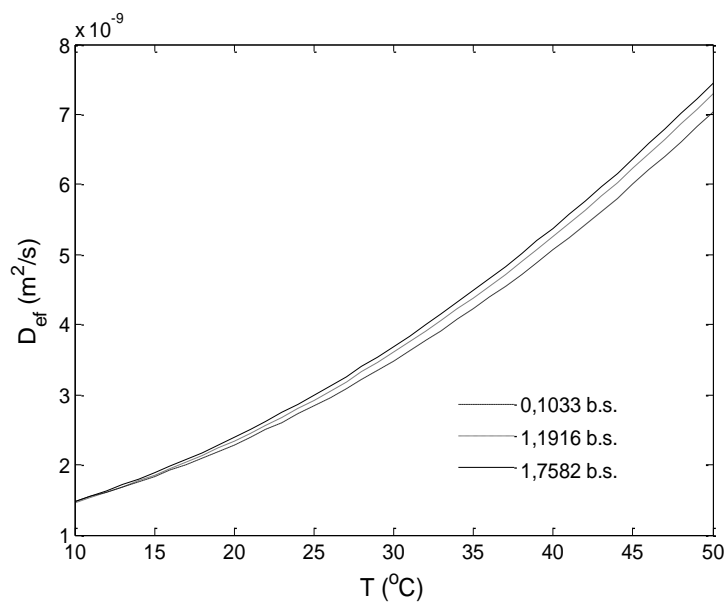


Figura 7.22: Corte D_{ef} em função da temperatura para várias umidades – Volume variável.

7.4 Conclusões Parciais

O modelo de Hsu não apresentou sensibilidade paramétrica ao parâmetro β nem a volume constante nem a volume variável, logo para este parâmetro fixou-se valores típicos da literatura.

A volume constante e variável o modelo de Hsu se ajustou satisfatoriamente com desvios dos valores calculados comparados aos dados experimentais de $\pm 12\%$.

Os menores resíduos quadráticos médios foram obtidos a volume constante exceto na temperatura de 50°C . Porém, como os resíduos possuíram a mesma ordem de grandeza e a consideração de variação do volume do grão é mais realista, o modelo de Hsu a volume variável pode ser considerado mais realista.

O parâmetro D_0 aumentou com a temperatura em ambos os casos, porém a volume variável seus valores foram maiores numa ordem de grandeza de dez vezes. Já o parâmetro k_1 diminuiu a volume constante e aumentou a volume variável com a temperatura. A diferença entre k_1 para os dois casos diminuiu com a temperatura indo de $81,82\%$ a 10°C para $9,30\%$ a 50°C .

Nos momentos iniciais da hidratação a 10°C , os perfis a volume constante e variável se sobrepuseram tanto em função do tempo quanto em função do raio, mas os valores de umidade previstos a volume variável foram maiores ao longo do tempo.

À temperatura de 10°C , os valores de umidade no centro do grão são previstos similarmente até 6700 s. Após este tempo os perfis se afastaram sendo similares novamente quando a posição se aproximou da superfície do grão.

A umidade média em função do tempo para 10°C foi prevista similarmente até um tempo de 24000 s, depois os perfis sofreram um leve afastamento e se assemelharam novamente para tempos acima de 150000 s.

Os tempos de equilíbrio foram menores para volume variável em todas as temperaturas (diferindo de $15,73\%$ para 50°C a $7,63\%$ para 20°C).

As variações dos coeficientes de difusão em função do raio apresentaram valores dez vezes maiores a volume variável. A volume constante a variação foi de $3,24 \cdot 10^{-11}$ a $3,81 \cdot 10^{-11}$ m^2/s e a volume variável foi de $4,82 \cdot 10^{-10}$ a $4,97 \cdot 10^{-10}$ m^2/s .

A volume constante a variação de D_{ef} com a temperatura foi de $0,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C a $0,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C . A volume variável a variação foi maior indo de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C a $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C . A faixa de alteração em D_{ef} a volume variável foi maior.

Correlações foram bem ajustadas para a superfície a volume constante ($R^2 = 0,9957$, $SSE = 1,779 \cdot 10^{-20}$ e $RMSE = 1,068 \cdot 10^{-11}$) e para a superfície a volume variável ($R^2 = 0,9980$, $SSE = 1,444 \cdot 10^{-18}$ e $RMSE = 9,629 \cdot 10^{-11}$). Os intervalos de confiança foram estreitos a 95% de confiança. Estas correlações podem ser utilizadas para projeto de unidades de hidratação de grãos de soja.

A temperatura teve mais influência sobre D_{ef} do que a umidade. A 10°C D_{ef} foi de $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e a 50°C foi de $5,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para volume constante e umidades baixas ($0,1033 \text{ kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$). A umidades altas ($1,7582 \text{ kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$) D_{ef} foi de $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C a $5,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C . O aumento foi de apenas $0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C e $0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C .

Para volume variável D_{ef} variou de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C a $7,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 50°C (a $0,1033 \text{ kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$). A umidades altas ($1,7582 \text{ kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$), D_{ef} foi de $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para 10°C a $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Não houve mudança em D_{ef} a 10°C pelo aumento da umidade e a 50°C o aumento foi de apenas $0,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Logo, em ambas os casos a umidade exerceu baixa influência no comportamento de D_{ef} .

8. CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho foi apresentado inicialmente resultados referentes ao teste de uma rotina desenvolvida no software MATLAB[®] para a solução dos modelos PDX_{eq} e de Hsu aplicados à hidratação de grãos de soja. Ambos apresentam condições de contorno na superfície distintas. O primeiro considera que a superfície atinge a umidade de equilíbrio imediatamente. O segundo considera que na superfície a variação da umidade se comporta como um processo de primeira ordem em função do tempo. Ambos os casos se ajustaram satisfatoriamente com variações de $\pm 12\%$. O algoritmo desenvolvido resolveu as equações diferenciais bem como ajustou os parâmetros dos modelos satisfatoriamente. A solução destes modelos foi feita sem a inserção de variáveis adimensionais para a simplificação da equação diferencial parcial, logo a equação diferencial resultante para os modelos se comportou como um problema do tipo “*stiff*”.

Posteriormente foi proposto um terceiro modelo (modelo PDIF) que considera que na superfície há a igualdade dos fluxos difusivo e convectivo. Nos três modelos foi considerado que o coeficiente de difusão possui uma dependência exponencial com a umidade e que o volume do grão é constante. Foi feita uma análise de sensibilidade paramétrica nos três modelos e percebeu-se que o parâmetro β do modelo de Hsu e K_C do modelo PDIF não influenciam o comportamento dos modelos quando variados em $\pm 40\%$. Logo estes dois parâmetros foram fixados com valores típicos da literatura. Os modelos se ajustaram com desvios $\pm 12\%$ em relação aos dados experimentais. Para o ajuste dos parâmetros utilizou-se apenas dados experimentais da região altamente transiente do processo de hidratação para que se melhor utilizasse o comando “ode15s” na solução das equações diferenciais.

O modelo PDIF se ajustou melhor aos dados experimentais por possuir os menores resíduos quadráticos médios e por representar melhor as tendências dos dados experimentais. Os perfis de umidade previstos para os modelos de Hsu e PDIF foram muito similares, porém o modelo PDX_{eq} apresentou previsões de umidades com valores menores do que os dois primeiros modelos. Os tempos de equilíbrio para o modelo PDIF foram menores quando comparados com os tempos para dos modelos de Hsu e PDX_{eq} . Como ele se ajustou melhor, considerou-se que estes tempos de equilíbrio são mais realistas.

Por se ajustar melhor o modelo PDIF teve seus coeficientes de difusão (D) analisados. Percebeu-se considerável variação que estes coeficientes de difusão obtidos apresentaram em função do raio. Isto motivou o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}) como uma média no volume do grão. Os coeficientes de difusão efetivos apresentaram variações significativas em função da temperatura e da umidade. Estas variações foram bem correlacionadas por uma relação do tipo $D_{ef} = D_{ef}(X, T)$. Quanto mais altos os valores de umidade e temperatura mais intensas são as variações sofridas por D_{ef} indicando comportamento anômalo da difusividade efetiva em função destas duas variáveis.

Neste trabalho também foram apresentadas abordagens do modelo de Hsu considerando volume do grão constante e variável ao longo do processo de hidratação. Ambas as abordagens se ajustaram aos dados experimentais com desvios de $\pm 12\%$ e tiveram o parâmetro β fixado por não causar influência significativa nos modelos. Os perfis de umidade obtidos para os dois casos se sobrepuseram em alguns momentos da hidratação, mas no geral o caso de volume variável previu umidades maiores quando se considerou o mesmo tempo ou a mesma posição em relação ao caso de volume constante. Os tempos de equilíbrio foram menores para o caso de volume variável em todas as temperaturas.

Os coeficientes de difusão foram analisados para os dois casos e percebeu-se que para volume variável os valores foram maiores na ordem de grandeza de 10 vezes. Nos dois casos as variações foram significativas em função do raio motivando, também, o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}). Para o caso de volume variável a variação sofrida por D_{ef} em função da temperatura foi muito maior do que a volume constante quando comparados na mesma escala. As variações sofridas por D_{ef} foram muito mais intensas em função da temperatura do que em função da umidade. Estas variações foram bem correlacionadas para ambos os casos por uma relação do tipo $D_{ef} = D_{ef}(X, T)$. Em função da umidade a variação de D_{ef} foi praticamente a mesma para todas as temperaturas no caso de volume constante. Para volume variável, estas alterações não são percebidas a baixas temperaturas e a altas temperaturas é mais intensa.

A utilização de modelos de parâmetros distribuídos para a modelagem matemática da hidratação de grãos de soja mostra a nítida vantagem de fornecer informações muito específicas das propriedades de transporte de umidade para o interior do grão. Os parâmetros que foram ajustados para os casos discutidos no presente trabalho possibilitaram a análise das

difusividades obtidas, estas que são parâmetros fundamentais na descrição da hidratação de grãos uma vez que o fenômeno que governa este processo é a difusão no interior dos grãos.

9. REFERÊNCIAS

ABU-GHANNAM, N.; McKENNA, B. The Application of Peleg's Equation to Model Water Absorption During the Soaking of Red Kidney Beans (*Phaseolus vulgaris L.*). *Journal of Food Engineering*. V. 32, n. 4, p. 391 – 401, jun., 1997.

AGUERRE, R. J.; TOLABA, M.; SUAREZ, C. Modeling Volume Changes in Food Drying and Hydration. *Latin American Applied Research*. V. 38, n. 4, p. 345 – 349, oct., 2008.

AHMET TÜTÜNCÜ, M.; LABUZA, T. P. Effect of Geometry on the Effective Moisture Transfer Diffusion Coefficient. *Journal of Food Engineering*. V. 30, n. 3 – 4, p. 433 – 447, nov. – dec., 1996.

AHROMIT, A.; LEDWARD, D. A.; NIRANJAN, K. High Pressure Induced Water Uptake Characteristics of Thai Glutinous Rice. *Journal of Food Engineering*. V. 72, n. 3, p. 225 – 233, feb., 2006.

BARNES, S. Effect of Genistein on in Vitro and in Vivo Models of Cancer. *Journal of Nutrition*, Bethesda, v. 125, p. 777 – 783, 1995, Supplement, 3.

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, dec., 2004.

CIABOTTI, S. *Aspectos Químico, Físico-químico e Sensorial de Extratos de Soja e Tofus Obtidos dos Cultivares de Soja Convencional e Livre de Lipoxigenase*. 2004. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2004.

CIABOTTI, S.; BARCELOS, M. F. P.; CIRILLO, M. A.; PINHEIRO, A. C. M. Propriedades Tecnológicas e Sensoriais de Produto Similar ao Tofu Obtido pela Adição de Soro de Leite ao Extrato de Soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, V. 29, n. 2, p. 346 – 353, abr. – jun., 2009.

CISOJA – CENTRO DE INTELIGÊNCIA DA SOJA. *Histórico da Soja*. 2011. Disponível em: <<http://www.cisoja.com.br/index.php?p=historico>>. Acesso em: 17 out. 2011.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Modelagem e Validação da Hidratação de Grãos de Soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v. 25, n. 3, p. 603 – 610, jul. – set., 2005.

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

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Novo Modelo de Parâmetros Concentrados Aplicado à Hidratação de Grãos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v. 27, n. 3, p. 451 – 455, jul. – set., 2007.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Modeling of the Soybean Grains Hydration by a Distributed Parameters Approach. *International Journal of Food Engineering*. V. 5, n. 3, article 11, 2009.

COUTINHO, M. R.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; OMOTO, E. S.; JORGE, R. M. M.; MACIEL FILHO, R.; JORGE, L. M. M. Application of the Hsu Model to Soybean Grain Hydration. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v. 30, n. 1, p. 19 – 29, jan. – mar., 2010a.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Evaluation of Two Mathematical Models Applied to Soybean Hydration. *International Journal of Food Engineering*. V. 6, n. 6, article 7, 2010b.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd edition. London: Oxford University Press, 1975.

DEL NOBILE, M. A.; BUONOCORE, G. G.; PANIZZA, A.; CAMBACORTA, G. Modeling the Spaghetti Hydration Kinetics During Cooking and Overcooking. *Journal of Food Science*. V. 68, n. 4, p. 1316 – 1323, 2003.

DUTTA, A.; CHANDA, A.; CHKRABORTY, R. A Linear Driving Force (LDF) Approximation of Moisture Diffusion Kinetics in White Rice. *International Journal of Food Engineering*. V. 4, n. 8, article 2, 2008.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Soja em Números Safra 2010/2011*. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=294&cod_pai=16>. Acesso em 25, out. 2011.

ENGELS, C.; HENDRICKX, M.; DE SAMBLANX, S.; DE GRYZE, I.; TOBBACK, P. Modeling Water Diffusion During Long-grain Rice Soaking. *Journal of Food Engineering*. V. 5, n. 1, p. 55 – 73, 1986.

ESTACIO, K. C.; DA SILVA, R. A. P.; MENEZES, C. L.; PIVEM, A. C.; PEREIRA, A. A.; GÓIS, E. R. C.; BARBOSA, F. P.; OLIVEIRA, V. C.; FERREIRA, V. G. Solução Numérica de Equações Diferenciais e Derivadas Parciais por Diferenças Finitas. São Carlos: EDUSP, 2005 (Notas de Aula).

GARCIA, M. C.; MARINA, M. L.; LABORDA, F.; TORRE, M. Chemical Characterization of Commercial Soybean Products. *Food Chemistry*. Oxford, v. 62, n. 3, p. 325 – 331, 1998.

GOWEN, A.; ABU-GHANNAM, N.; FRIAS, J.; OLIVEIRA, J. Influence of Pre-blanching on the Water Absorption Kinetics of Soybeans. *Journal of Food Engineering*. V. 78, n. 3, p. 965 – 971, feb., 2007.

HAIRER, E.; WANNER, G. *Solving Ordinary Differential Equations II – Stiff and Differential-Algebraic Problems*. 2nd edition. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.

HSU, K. H. Water Uptake of Soybeans During the Soaking Treatment. Presented at the 66th Annual Meeting of AACC, Denver, CO, oct. 25 – 29, 1981.

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, n. 2, p. 618 – 622, 1983.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, v. 1, 3^a edição. São Paulo: O Instituto, 1985.

KIM, Y. S.; CHOI, Y. M.; NOH, D. O.; CHO, S. Y.; SUH, H. J. The Effect of Oyster Shell Powder on the Extension of the Shelf Life of Tofu. *Food Chemistry*. V. 103, n. 1, p. 155 – 160, 2007.

LAGARIAS, J. C.; REEDS, J. A.; WRIGHT, M. H.; WRIGHT, P. E. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. *SIAM Journal of Optimization*. V. 9, n. 1, p. 112 – 147, 1998.

LEMO, L. B.; DURIGAN, J. F.; FORNASIERI FILHO, D.; PEDROSO, P. A. C.; BANZATTO, D. A. Características de Cozimento e Hidratação de Grãos de Genótipos de Feijão-Comum (*Phaseolus vulgaris* L.). *Alim. Nutr.* São Paulo, v. 7, p. 47 – 57, 1996.

LIMA, G. B. SIQUEIRA, M. I. D. Avaliação de Adição de Cloreto de Cálcio e do Tempo de Hidratação no Aspecto Visual de Ervilha em Conserva. *Estudos*. Goiânia. V. 35, n. 2, p. 269 – 280, mar. – abr., 2008.

LIN, S. H. Water Uptake and Gelatinization of White Rice. *Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie*. V. 26, n. 3, p. 276 – 278, 1993.

LOPES FILHO, J. F.; RAMOS, A. P.; ROMERO, J. T. Difusividade da Água, Dióxido de Enxofre e Ácido Lático em Grãos de Milho Durante a Maceração para o Processo de Moagem Úmida. *Braz. J. Food. Technol.* V. 9, n. 4, p. 257 – 263, out. – dez., 2006.

MARTINEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Water Diffusivity and Mechanical Changes During Hazelnut Hydration. *Food Research International*. V. 32, n. 6, p. 447 – 452, jul., 1999.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*. V. 7, p. 308 – 313, 1965.

OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Modelagem Matemática e Análise da Hidratação de Grãos de Ervilha. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, v. 29, n. 1, p. 12 – 18, jan. – mar., 2009.

OZTOP, M. H.; McCARTHY, K. L. Mathematical Modeling of Swelling in High Moisture Whey Protein Gels. *Journal of Food Engineering*. V. 106, n. 1, p. 53 – 59, sept., 2011.

PAN, Z.; TANGRATANAVALEE, W. Characteristics of Soybeans as Affected by Soaking Conditions. *LWT Food Science and Technology*. V. 36, n. 1, p. 143 – 151, feb., 2003.

RAHMAN, N.; KUMAR, S. Evaluation of Moisture Diffusion Coefficient of Cylindrical Bodies Considering Shrinkage During Natural Convection Drying. *International Journal of Food Engineering*. V. 7, n. 1, article 4, 2011.

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, 2001.

SGARBIERI, V. C. Composição e Valor Nutritivo do Feijão (*Phaseolus vulgaris L.*). In: BULSANI, E. A. (Coord.) Feijão: fatores de produção e qualidade. Campinas: Fundação Cargill, p. 257 – 326, 1987.

SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The MATLAB ODE Suite. *SIAM Journal on Scientific Computing*. V. 18, p. 1 – 22, 1997.

SIMAL, S.; MULET, A.; CATALÁ, P. J.; CAÑELLAS, J.; ROSSELÓ, C. Moving Boundary Model for Simulating Moisture Movement in Grapes. *Journal of Food Science*. V. 61, n. 1, p. 157 – 160, 1996.

WANG, H. L.; SWAN, E. W.; HESSELTINE, C. W.; HEAT, H. D. Hydration of Whole Soybean Affects Solids Losses and Cooking Quality. *Journal of Food Science*. V. 44, n. 5, p. 1510 – 1513, sept. – oct., 1979.

WOLF, W. J.; COWAN, J. C. *Soybean as a Food Source*. Cleveland: CRC Press, 1975.

YANG, W. Y.; CAO, W. CHUNG, T. MORRIS, J. *Applied Numerical Methods Using MATLAB*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

10. APÊNDICES

10.1 Apêndice A – Perfis de umidade a 30 e 50°C

Modelo PDX_{eq} (---), Modelo de Hsu (.....) e Modelo PDIF (——)

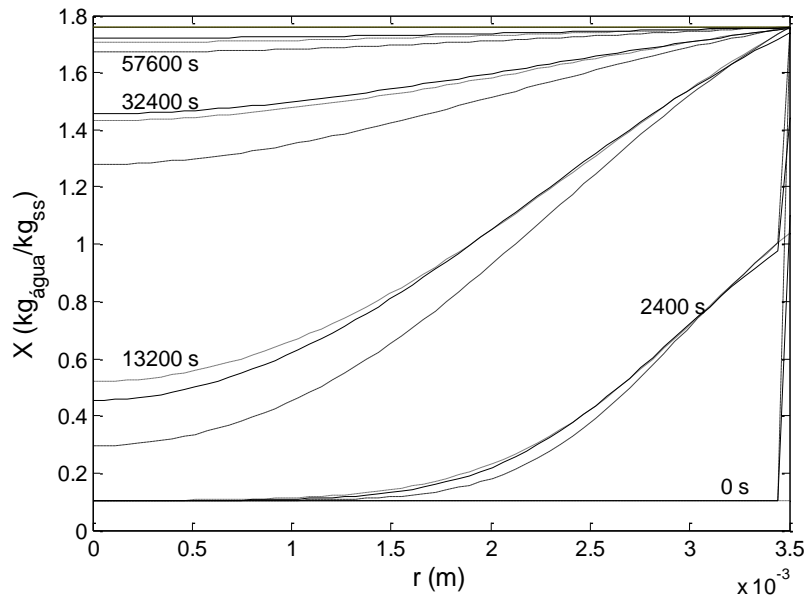


Figura 10.1: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 30°C.

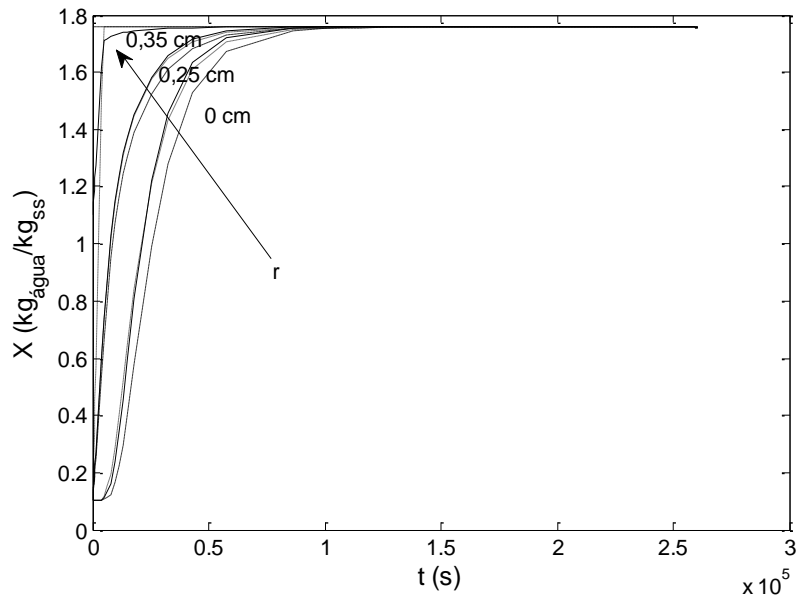


Figura 10.2: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 30°C.

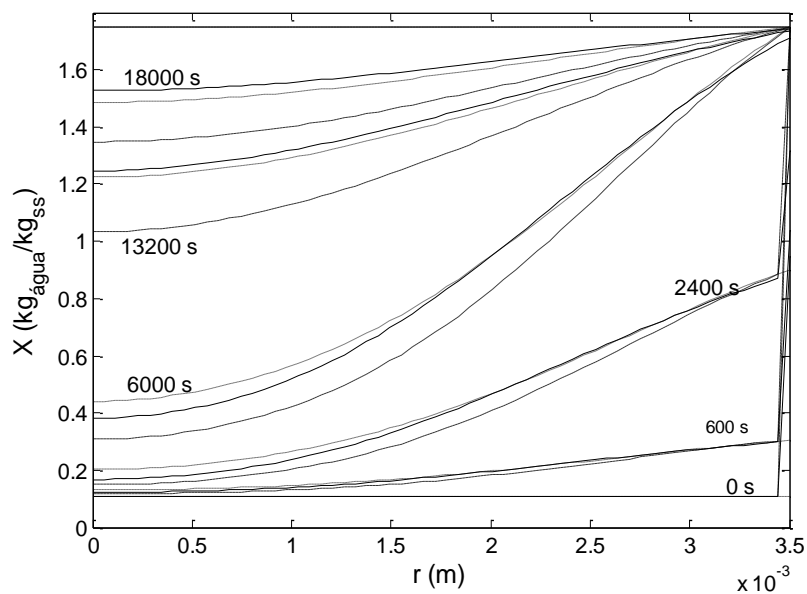


Figura 10.3: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 50°C .

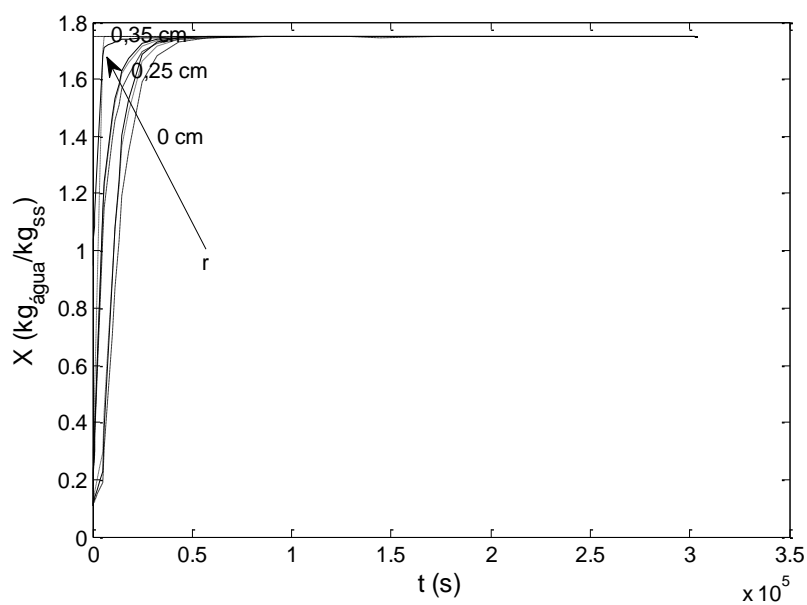


Figura 10.4: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 50°C .

Modelo de Hsu a volume constante (- - - -), Modelo de Hsu a volume variável (———)

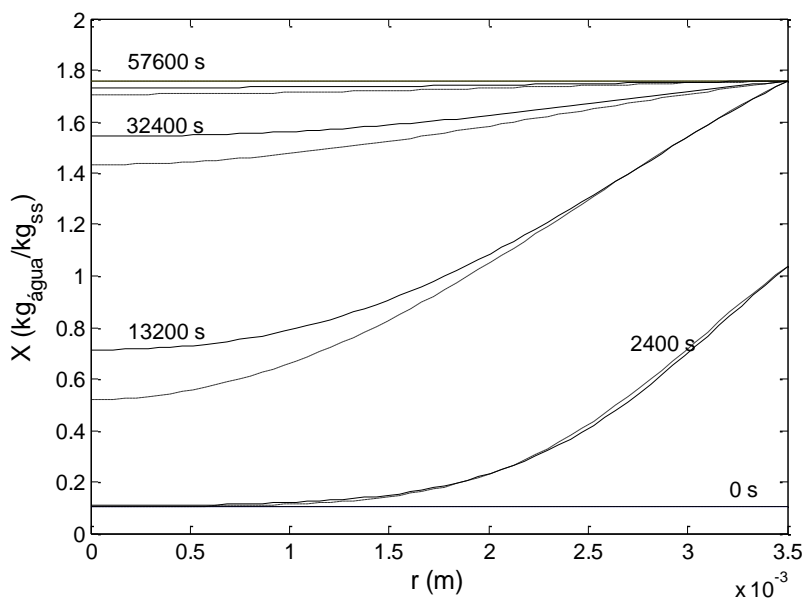


Figura 10.5: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 30°C.

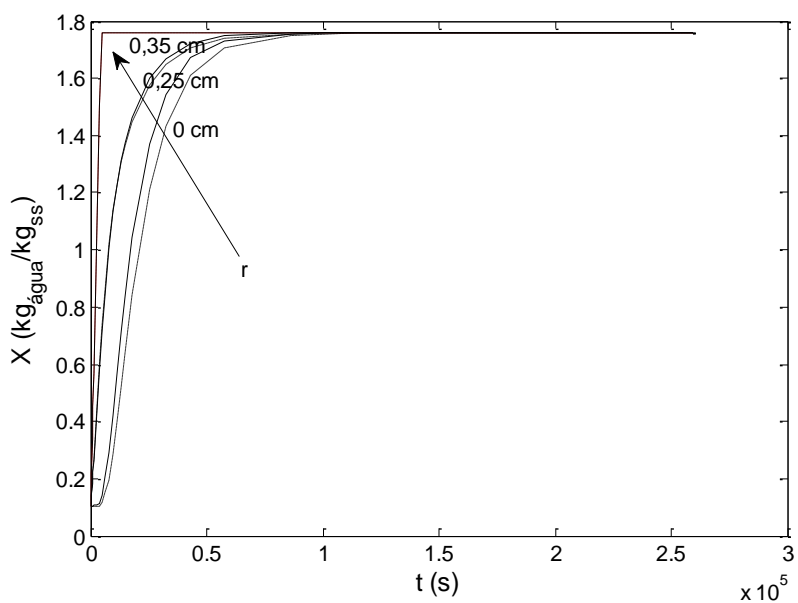


Figura 10.6: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 30°C.

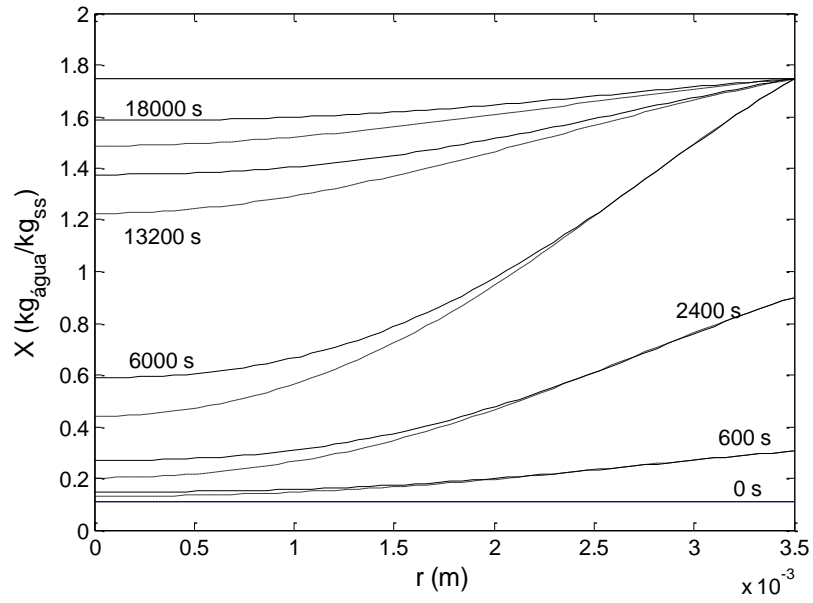


Figura 10.7: Perfis de umidade em função do raio para vários valores de tempo – 50°C.

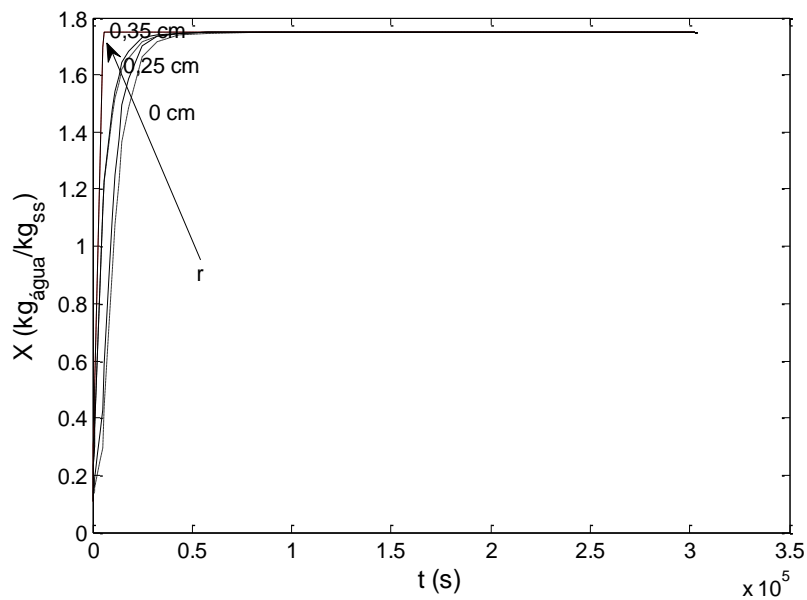


Figura 10.8: Perfis de umidade em função do tempo para várias posições radiais – 50°C.

10.2 Apêndice B – Dados experimentais de umidade em função do tempo

Dados de umidade em função do tempo de hidratação para validação dos modelos (COUTINHO, 2006):

Tabela 10.1: Dados experimentais de umidade em função do tempo para várias temperaturas.

	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
t (s)	X (kg _{água} /kg _{SS})	X (kg _{água} /kg _{SS})	X (kg _{água} /kg _{SS})	X (kg _{água} /kg _{SS})	X (kg _{água} /kg _{SS})
0	0,1063	0,1065	0,1033	0,1069	0,1070
60	0,1479	0,1560	0,1650	0,1797	0,2257
300	0,2101	0,2406	0,2718	0,3226	0,3754
600	0,2722	0,3238	0,3456	0,4145	0,5006
900	0,3285	0,3811	0,4323	0,4729	0,5724
1200	0,3496	0,3931	0,4795	0,5748	0,6368
1800	0,4201	0,4859	0,5870	0,6622	0,7662
2400	0,4590	0,5443	0,6532	0,7654	0,8717
3600	0,5464	0,7060	0,7948	0,9547	1,0292
4800	0,5962	0,7666	0,8942	1,0278	1,2346
6000	0,6484	0,8487	0,9799	1,1254	1,3302
7800	0,7795	0,9217	1,1450	1,2524	1,4232
9600	0,8668	1,0239	1,2379	1,3468	1,4773
11400	0,8872	1,0748	1,2885	1,3953	1,5509
13200	0,9617	1,1684	1,3273	1,4351	1,5890
15000	0,9933	1,2181	1,4180	1,4863	1,5949
18000	1,0821	1,2966	1,4728	1,5341	1,6305
25200	1,2142	1,3932	1,5741	1,5952	1,6617
32400	1,3149	1,5243	1,5962	1,6192	1,7033
43200	1,4410	1,5785	1,5971	1,6284	1,6984
57600	1,5549	1,6068	1,6132	1,6402	1,6710
86400	1,6206	1,6929	1,6384	1,6508	1,6679
100800	1,6665	1,6704	1,6442	1,6909	1,6906
115200	1,6979	1,6830	1,6785	1,6782	1,6879
129600	1,7136	1,6819	1,6634	1,6929	1,7234
144000	1,7376	1,6620	1,7196	1,6907	1,7594
172800	1,7716	1,6655	1,7166	1,6833	1,7071
187200	1,7626	1,6881	1,7230	1,6635	1,7361
201600	1,7513	1,7023	1,7299	1,6898	1,7569
216000	1,7662	1,6893	1,7515	1,6534	1,7658
230400	1,7609	1,7166	1,7625	1,6725	1,7811
259200	1,7413	1,6990	1,7580	1,6769	1,7468
288000	1,7404	-	-	-	-
302400	-	-	-	-	1,7480