

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

**MODELAGEM E ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DE
GRÃOS DE ERVILHA**

Edílson Sadayuki Omoto

Maringá – PR – Brasil

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

Esta é a versão final da tese de doutorado apresentado por Edílson Sadayuki Omoto perante a Comissão Julgadora do Curso de doutorado em Engenharia Química em 11 de dezembro de 2009.

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
Segundo orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso
Co – orientador: Prof. Dr. Cid Marcos G. Andrade

Tese de doutorado submetida ao departamento de Engenharia da Universidade Estadual de Maringá. Na área de MODELAGEM, CONTROLE E AUTOMAÇÃO DE PROCESSOS.

EDILSON SADAYUKI OMOTO
MODELAGEM E ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE ERVILHA

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ

1. Modelagem e Simulação
2. Hidratação de ervilha
3. Concentrado e distribuído

DEDICO

À todos, amigos, parentes, professores e orientador que me apoiaram durante toda essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Toda realização é iniciada com sonhos
Sonhamos em fazer um bom trabalho
Conhecer boas pessoas
Vencer grandes missões
Realizar os nossos objetivos
Quando sonhamos por nós

Toda realização é feita de conquista
Conquistamos um bom trabalho
Pessoas, missões e objetivos.
Quando conquistamos por nos.

Mas em tudo isso sempre
Existem pessoas especiais
Para que ocorram grandes realizações
Agradeço a todos

Orientador, família e todos que cooperaram
Por que simplesmente transformaram
Mais este sonho em uma conquista
Obrigado por ajudarem nesta realização.

MODELAGEM E ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DE GRÃOS DE ERVILHA

AUTOR: EDILSON SADAYUKI OMOTO

RESUMO

A prática consistiu em deixar grãos de ervilha imersos em água a uma temperatura controlada (20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C) em um banho termostático, ao longo do tempo foram retiradas alíquotas e medidas a sua umidade. A partir disso, os dados foram avaliados. Foram estimados erros inerentes ao processo, como a perda de sólidos na hidratação e valores de parâmetros imprescindíveis a este trabalho como a densidade do grão de ervilha e a concentração de equilíbrio. Após esta etapa, foram utilizados modelos empíricos para avaliar o comportamento da hidratação ao longo do tempo e em diversas temperaturas, os quais estimaram adequadamente o processo. Depois, foram desenvolvidos modelos de parâmetros concentrados obtidos a partir de um balanço de massa da água num grão de ervilha em regime transiente, considerando-se volume constante e geometria esférica. Estes modelos foram representados por equações diferenciais ordinária de primeira ordem que possui os seguintes parâmetros: o coeficiente de transferência de massa (K_s) ou coeficiente efetivo de transferência de massa (K'_s) e a concentração de equilíbrio (ρ_{Aeq}). Os parâmetros foram ajustados numericamente tomando-se como critério a minimização da soma dos resíduos quadráticos ou por uma simples correlação linear. Estes modelos representaram adequadamente o processo de hidratação. O mesmo foi feito para os modelos de parâmetros concentrados, considerando a variação do volume ao longo de processo. Estes representaram os dados experimentais com melhor precisão. Por final, foram desenvolvidos dois modelos de parâmetros distribuídos, um dos modelos considerava a resistência da transferência de massa na superfície o outro a condição de equilíbrio. Ambos representaram adequadamente o processo. Foi avaliado qual das duas hipóteses representava melhor o processo.

MODELING AND ANALYSIS OF THE HYDRATATION OF PEA GRAIN
AUTHOR: EDILSON SADAYUKI OMOTO

ABSTRACT

The practice has been to make pea grains immersed in water at a controlled temperature (20°C, 30°C, 40°C, 50°C and 60°C) in a thermostatic bath over time and measured its moisture. From there, the data were evaluated. The process inherent errors were estimated: as the loss of moisture; pea grain density and the equilibrium concentration. First, empirical models were used to evaluate the behavior of hydration over time and at different temperatures, which appropriately estimated the process. After this step, the lumped parameter models obtained from a mass balance of water in pea beans transient condition been developed considering spherical geometry and constant volume. These models are represented by ordinary differential equations of first order having the following parameters: the mass transfer coefficient (K_s) or effective mass transfer coefficient ($K's$) and the equilibrium concentration (ρ_{Aeq}). The parameters were adjusted numerically using as criteria the minimization of the sum of squared residuals or a simple linear correlation. These models represent adequately the hydration process. The same was done for the lumped parameter model, considering the volume variation over process. These represented the experimental data with better accuracy. For the final, two models were developed model of distributed parameters obtained from the mass balance of water in the grain for a transient differential section. One of the models considers the surface's resistance for the mass transfer and other model considers the equilibrium condition on the surface. Both adequately represented the process. We assessed which of the two hypotheses best represented the process.

NOMECLATURA

A	Area superficial do grão de ervilha	cm ²
B	Parâmetro de ajuste de K'_s com a concentração - MPC-CA2	cm/min
B ₀	Parâmetro de ajuste de B com a temperatura – MPC-CA2	cm. min ⁻¹
B _{EP} *	Parâmetro de ajuste constante de Peleg com a temperatura	mL. min ⁻¹ .g ⁻¹
B _{ES} *	Parâmetro de ajuste da constante de Sing com a temperatura	min ⁻¹
c	(3ks/r ₀) Constante fundamental do modelo MPC-CE	min ⁻¹
c'	(3B/r ₀) Constante fundamental do modelo MPC-CA2	min ⁻¹
C ₁	Constante do modelo de Peleg em termos de umidade	min ⁻¹
C ₂	Constante do modelo de Peleg em termos de umidade	adim.
C ₃	Constante do modelo de Pilosof	adim.
C ₄	Constante do modelo de Pilosof	min ⁻¹
C ₅	Constante do modelo de Sing em termos de umidade	min ⁻¹
C ₆	Parâmetro da taxa de hidratação no modelo cinético de 1º ordem	min ⁻¹
C ₇	Constante do modelo de Omoto	min ⁻¹
C ₈	Constante do modelo de Omoto	adm.
C _H	Capacidade de hidratação (M _E /M _{ss})	adim.
d _p	Diâmetro médio do grão de ervilha	cm
E'	Constante da correlação de modelos com a temperatura	K ⁻¹
f	Fração absorvida ((M _E - M _{E0})/(M _{eq} - M _{E0})).	adim.
G	Parâmetro de ajuste de k _S com a temperatura – MPC-CE1	cm.min ⁻¹
K	Constante fundamental do modelo de hidratação (= c, c', K _{ES} , K _{EP} *)	min ⁻¹

k_s	Coeficiente de convecção - MPC-CE	cm.min^{-1}
k'_s	Coeficiente efetivo de transferência de massa – MPC-CA	cm.min^{-1}
K_{EP}^*	(K_{EP2}/K_{EP1}) constante fundamental do modelo de Peleg	min^{-1}
K_{EP1}	Constante do modelo de Peleg em termos de concentração	mL.min.g^{-1}
K_{EP2}	Constante do modelo de Peleg em termos de concentração	mL.g^{-1}
K_{ES}	Constante do modelo de Sing em termos de concentração	min^{-1}
k_{so}	Parâmetro de ajuste de K_s com a temperatura – MPC-CE2	min^{-1}
M_E	Massa dos grãos de ervilha hidratados	g
M_{E0}	Massa dos grãos de ervilha antes da hidratação	g
M_{eq}	Massa dos grãos de ervilha hidratados na condição de equilíbrio	g
M_{H2O}	Massa de água dentro do grão de ervilha	g
M_{SP}	Massa de água na superfície do grão	g
M_{SS}	Massa do grão seco	g
n	Numero de dados recolhidos de hidratação	adim.
N	Parâmetro da correlação de Krokida	adim
N_A	Fluxo mássico de água para dentro do grão	$\text{g.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$
N_{A0}	Fluxo mássico de água inicia (t=0) para dentro do grão	$\text{g.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$
PR	Perda relativa de sólidos (PS/M_{E0})	adim
PS	Perda de massa de sólidos do grão para solução de hidratação	g
r	Razão absorvida (M_E/M_{E0})	adim
r_0	Raio médio do grão de ervilha	cm
t	Tempo de hidratação	min
T	Temperatura de hidratação	K, °C

t_{eq}	Tempo de equilíbrio	min
T_0	Temperatura de referência da equação 7.2.2	K
V	Volume médio do grão de ervilha	cm^3
X_{bs}	Umidade base seca.	.adim.
X_0	Umidade base seca inicial	.adim.
X_{bu}	Umidade base úmida	.adim.
X_{bu0}	Umidade base úmida inicial	.adim.
X_{eq}	Umidade base seca de equilíbrio	.adim.
X_{SP}	Umidade superficial (M_{sp}/M_E)	.adim.
D	Difusividade da água no grão (MPD)	m^2/s
K_c	Coefficiente de convecção na superfície (MPD)	m/s.

SIMBOLOS GREGOS

$\Delta T'$	$(T_0 - T)$ temperatura relativa	K
ρ_α	Parâmetro de ajuste de K'_s com a concentração - MPC-CA2	g/mL
ρ_A	Concentração de água no grão.	g/mL
ρ_{A0}	Concentração de água no grão inicial	g/mL
ρ_{Aeq}	Concentração de água no grão na condição de equilíbrio	g/mL
ρ^*	Concentração de água adimensional $((\rho_{Aeq} - \rho_A)/(\rho_{Aeq} - \rho_{A0}))$	Adm
ρ'	Concentração adimensional $((1 - \rho_A)/(1 - \rho_{A0}))$	Adm
ρ^*_{eq}	Concentração de água adimensional no equilíbrio	Adm.
ρ'_{eq}	Concentração adimensional no equilíbrio	Adm.
ρ_{Acal}	Concentração de água no grão calculada pelo modelo	g/mL

ρ_{Aexp}	Concentração de água no grão medida experimentalmente	g/mL
ρ_{AOR}	Concentração de água no grão medida em ensaios preliminares.	g/mL
ρ_{Amed}	Concentração média de água no grão entre original e réplica	g/mL
$\bar{\rho}$	Concentração média (MPD)	g/mL
ρ_i	Concentração de água na posição i do grão.	g/mL
ρ_s	Concentração de água na superfície do grão.	g/mL
ρ_{ERV}	Densidade do grão de ervilha	g/cm ³
ρ_{H2O}	Densidade da água	g/cm ³
ϕ^2	Função objetivo	.g ² /mL ²
ϕ^2_{180}	Função objetivo calculada em 180 minutos de hidratação	.g ² /mL ²
ϕ^2_{1620}	Função objetivo calculada em 1620 minutos de hidratação	.g ² /mL ²

NOTAÇÃO DOS MODELOS

Modelos empíricos

Singh.	Singh e Kulshrestha (1987)
---------------	----------------------------

Peleg.	Peleg (1988)
---------------	--------------

Modelos de Parâmetros concentrados e volume constante

MPC - CE1.	Modelo de Parâmetros concentrados com concentração de equilíbrio ajustado
-------------------	---

MPC - CE2.	Modelo de Parâmetros concentrados com concentração de equilíbrio experimental
-------------------	---

MPC – CA1.	Modelo de Parâmetros concentrados com concentração da água
-------------------	--

MPC – CA2.	Modelo de Parâmetros concentrados com concentração da água e coeficiente efetivo de transferência de massa variando linearmente
-------------------	---

Modelos de Parâmetros concentrados e volume Variável

MPC – VV1.	Modelo de Parâmetros concentrados, volume variável, com concentração da água.
-------------------	---

MPC – VV2.	Modelo de Parâmetros concentrados, volume variável, com concentração de equilíbrio.
-------------------	---

MPC – VVS.	Modelo de Parâmetros concentrados, volume variável, simplificado.
-------------------	---

Modelos de Parâmetros Distribuídos

MPD – TCS.	Modelo de Parâmetros distribuídos, com transferência de massa convectiva na superfície.
-------------------	---

MPC – RDS.	Modelo de Parâmetros distribuídos, com condição de equilíbrio na superfície
-------------------	---

INDICE

1	<u>INTRODUÇÃO</u>	1
2	<u>OBJETIVOS DA PESQUISA</u>	3
3	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	4
<hr/>		
4	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	18
<hr/>		
5	<u>ANÁLISE DE DADOS EXPERIMENTAIS DA HIDRATAÇÃO</u>	25
<hr/>		
6	<u>MODELOS EMPÍRICOS</u>	46
<hr/>		
7	<u>MODELOS DE PARÂMETROS CONCENTRADOS E VOLUME</u>	58
	<u>CONSTANTE</u>	
7.1.	<u>MODELO FUNDAMENTAL DE PARÂMETROS CONCENTRADOS</u>	59
7.2	<u>MODELO COM ρ_{Aeq} AJUSTADO (MPC – CE1)</u>	62
7.3	<u>MODELO COM ρ_{EQ} MÉDIO EXPERIMENTAL (MPC – CE2)</u>	73
7.4	<u>MODELO COM ρ_{H_2O} E K'_s CONSTANTE (MPC-CA1)</u>	85
7.5	<u>MODELO COM ρ_{H_2O} E K'_s LINEAR (MPC-CA2)</u>	89
7.6	<u>ANÁLISE GLOBAL DOS MODELOS E PARÂMETROS</u>	102
<hr/>		
8	<u>MODELOS DE PARÂMETROS CONCENTRADOS E VOLUME</u>	109
	<u>VARIÁVEL</u>	
8.1.	<u>MODELO FUNDAMENTAL DE VOLUME VARIÁVEL</u>	110
8.2	<u>MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS, VOLUME VARIÁVEL COM CONCENTRAÇÃO DA ÁGUA (MPC – VV1)</u>	113
8.3	<u>MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS, VOLUME VARIÁVEL COM CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (MPC – VV2)</u>	122
8.4	<u>MODELO DE PARÂMETROS CONCENTRADOS, VOLUME VARIÁVEL SIMPLIFICADO (MPC – VV3)</u>	133
8.5	<u>ANÁLISE CONJUNTA ENTRE MODELOS</u>	139
<hr/>		

9 MODELOS DE PARÂMETROS DISTRIBUÍDOS.....	<u>144</u>
9.1. <i>BALANÇO DE MASSA NO OLUME DE CONTROLE.....</i>	<i><u>145</u></i>
9.2. MODELO DE PARÂMETROS DISTRIBUÍDOS COM TRANSFERÊNCIA DE MASSA POR CONVECÇÃO NA SUPERFÍCIE.....	<u>147</u>
9.3. MODELO DE PARÂMETROS DISTRIBUÍDOS COM RESISTENCIA NA SUPERFÍCIE DESPREZÍVEL ..	<u>159</u>
10 DISCUSSÕES GERAIS	<u>172</u>
10.1. CONCLUSÕES.....	<u>173</u>
<hr/> 11 REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS <hr/>	<u>174</u>

1 INTRODUÇÃO

Originária do Oriente Médio, a ervilha (*Pisum sativum*) é muito apreciada em todo o mundo e é muito importante para a alimentação humana e animal. A ervilha é cultivada durante o inverno e consumida na forma fresca ou industrializada na forma de alimento enlatado. Seu valor nutritivo varia conforme o tipo de ervilha, tendo uma constituição química média de 24,6% de proteína, 1,2% de óleo e 60,4% de carboidratos, sendo uma importante fonte de fibras e proteínas (SEHIRALI, 1988).

O processamento da ervilha requer grãos com propriedades físicas bem definidas, o que está diretamente relacionado com o seu teor de umidade inicial (YALÇIN, 2006), necessitando, na maioria das vezes, de um pré-tratamento antes do processamento. O pré-tratamento mais comum corresponde à hidratação dos grãos, a qual pode ser realizada de diversas maneiras, dentre estas, destacam-se: (a) imersão de grãos em água líquida (BECKER e SALLANS, 1955); (b) exposição dos grãos a uma atmosfera de vapor saturado (AGUERRE, SUAREZ e VIOLLAZ, 1982 e NOVAIS, 1990); (c) percolação de um leito de grãos por ar úmido (MANTOVANI, 1976).

O processo de hidratação de grãos também está presente na caracterização da qualidade fisiológica do grão (ROCHA et al., 1984; SOUZA, FILHO e NOGUEIRA, 1996), na capacidade germinativa de sementes (BECKERT *et al.*, 2000), na extração de algum constituinte de interesse, no cozimento (WILLIAMS, NAKOUL e SINGH, 1983; DESPANDE e CHERYAN, 1986; THANOS, 1998), na redução ou eliminação de fatores anti-nutricionais existentes nos grãos (KHOKAR e CHANHAN, 1986a) e na melhora da digestibilidade (GEERNANI e THEOPHILUS, 1980; KHOKAR e CHANHAN, 1986b). Em todos estes casos, há a necessidade de grãos com teores de umidade específicos.

A absorção de água pela ervilha depende de vários fatores, dentre os quais, podem-se destacar: a composição química dos grãos, a permeabilidade, a disponibilidade de água nos estados líquido e gasoso (MAYER e MAYBER, 1978), a temperatura de hidratação (WAGGONER e PARLANGE, 1976;

MURPHY e NOLAND, 1982; POPINIGIS, 1985), a área de contato entre o grão e o substrato (CALERO, WEST e HINSON, 1981; SHIEH e MCDONALD, 1982; LEDEUNF, 1989) e o teor inicial de água das sementes (HOBBS e OBENDORF, 1972; VERTUCCI e LEOPOLD, 1987). Uma vez que a ervilha pode ser utilizada em diferentes graus de hidratação, há um grande interesse em caracterizar a dinâmica deste processo, a fim de encontrar as melhores condições de temperatura e de tempo de hidratação para alcançar o teor de umidade desejado. Para isso, torna-se necessário desenvolver um modelo que contemple as principais características do processo. Os modelos matemáticos podem ser divididos em dois grupos principais: empíricos e fenomenológicos.

Os modelos empíricos geralmente são obtidos a partir de simples correlações matemática dos dados experimentais (SINGH e KULSHRESTHA, 1987; PELEG, 1988; PAN e TANGRATANAVALEE, 2003). Por sua vez, os modelos fenomenológicos consideram as etapas elementares de transferência de massa (HSU, 1983a,b; COUTINHO et al, 2004).

Neste trabalho, foram obtidos e analisados dados de hidratação de grãos de ervilha umedecidos por imersão direta em água líquida com a temperatura controlada. Para representar estes dados foram utilizados dois modelos empíricos de literatura e quatro modelos fenomenológicos desenvolvidos neste trabalho. Todos os modelos fenomenológicos foram obtidos a partir de balanços de massa da água contida na ervilha em condição de regime transiente, considerando volume constante, parâmetros concentrados e geometria esférica dos grãos.

2 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de hidratação de grãos de ervilha.

Os objetivos específicos alcançados nesta pesquisa foram:

- Obtenção de dados experimentais da hidratação de ervilha ao longo do tempo por imersão em água líquida sobre diferentes condições de temperatura.
- Desenvolvimento de modelos matemáticos fenomenológicos aplicados à hidratação de grãos de ervilha segundo a hipótese de volume constante.
- Validação dos modelos frente aos dados experimentais.
- Avaliação dos modelos encontrados na literatura e dos desenvolvidos neste trabalho.
- Simulação e ajuste de parâmetros para modelos de parâmetros distribuídos e volume constante
- Avaliação dos modelos estudados nesta pesquisa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, está apresentada uma revisão bibliográfica constando aspectos importantes desta pesquisa: o grão de ervilha e o seu estudo, aspectos envolvendo a hidratação de grãos, métodos experimentais na obtenção de dados de hidratação, modelos matemáticos para hidratação, métodos numéricos de soluções de EDO's, o software MatLab e os comandos ODE e fminsearch.

3.1 O grão de ervilha e seu estudo.

Até os anos oitenta, a ervilha consumida no Brasil era quase totalmente importada. Atualmente, toda a demanda pode ser atendida pela produção nacional. Seu cultivo é efetuado durante o inverno, sendo a planta bastante tolerante a baixas temperaturas.

A composição química da ervilha está listada na tabela 3.1. O componente encontrado na ervilha em maior proporção em relação a outros legumes é o carboidrato, o qual constitui mais do que 60% em peso, sendo que o amido constitui a maior parte dos carboidratos (36,9-48,6%), enquanto o teor de amilose é de aproximadamente 34% (MUEHLBAUER e TULLU, 1997). Segundo DADGAR (2005), a alta taxa de absorção de umidade na ervilha é explicada pela alta quantidade de amido e baixa quantidade de lipídios.

Tabela 3.1: composição química da ervilha para 100 g
(Canada Feed Pea Grower Newsletter, 2000; USDA, 1998)- Dadgar (2005).

Nutriente	Quantidade	Unidades
Água	11,3	g
Energia	341	Kcal
Proteína	24,6	g
Lípidios totais	1,2	g
Carboidratos	60,4	g
Fibra	25,5*	g
Cinza	2,7	g

*Consiste de 4,6% de fibra bruta, 6,9% fibra detergente e 14% de fibra neutra.

Tem sido observada uma importante relação entre a hidratação e padrões de qualidade no cozimento de ervilhas, os quais incluem a paladar, textura e tempo de cozimento (WILLIAMS, NAKOUL E SINGH, 1983; DESPANDE e CHERYAN, 1986; THANOS, 1986). Quast e Silva (1977) constataram que ervilhas saturadas com água antes de cozinhar deram um maior peso drenado do que ervilhas não saturadas.

Klamczynska (2000) estudou o cozimento e as propriedades térmicas dos grãos de ervilha e verificou que a hidratação antes do cozimento decresce de 130 minutos para 30 minutos o tempo de cozimento dos grãos. Rockland (1978) observou que durante o cozimento da ervilha, desencadeiam dois processos simultâneos que ocorrem dentro e fora dos cotilédones. A gelatinação do amido intracelular e a desnaturação de proteínas são acompanhadas pelo amolecimento dos grãos, como resultado a solubilização parcial do meio das lamelas acarretando à separação dos cotilédones.

Yalçin e colaboradores (2006) avaliaram as propriedades dos grãos de ervilha em função do teor de umidade. Para uma faixa entre 10,06% e 35,08% (base seca), analisando uma amostra de mil grãos de ervilha, constataram que houve um acréscimo na área superficial do grão (30,84 para 44,08 mm²), na esfericidade (0,836 para 0,851), na porosidade (38,64 para 40,32), na velocidade terminal de queda livre (9,0 para 9,4 m/s) e um decréscimo na densidade *bulk* (712,1 para 647,5 kg/m³). Observaram também que o coeficiente de fricção da ervilha sobre diferentes superfícies aumenta linearmente com o ganho de umidade do grão.

3.2 Aspectos envolvendo a hidratação de grãos

Existem vários estudos envolvendo a transferência de massa de água em alimentos, seja na forma líquida ou gasosa, tanto para dentro (hidratação) quanto para fora (desidratação/secagem) devido à importância deste fenômeno de sorção na manipulação, processamento e empacotamento de alimentos. Dentre estes, pode-se destacar: ABU-GHANNAM e MCKENNA (1997); GARCIA-PASCUAL et al (2005); JOVANOVIĆ et al (2003); PAN e TANGRATANAVALEE (2003); ROMAN-GUTIERREZ, GUILBERT e CUQ (2002); SABLANI et al (2002).

Thanos (1998), estudando a hidratação de ervilhas e feijões, observou que em altas temperaturas (acima de 60° C) o conteúdo final de água é menor

do que em temperaturas intermediárias (40 a 60°C), porém o tempo para atingir o equilíbrio é reduzido.

Tanto a absorção de água como também a sua distribuição nos grãos é regulada pelo potencial celular e ocorrem tanto por difusão como por capilaridade, no sentido do maior para o menor potencial hídrico. Desta forma, a hidratação tem sido compreendida como um processo físico diretamente relacionado com as características de permeabilidade do envoltório (casca) e as propriedades dos colóides constituintes dos grãos (CARVALHO e NAKAGAWA, 1988; WOODSTOCK 1988; BEWLEY e BLANCK, 1994).

A dureza do envoltório, característico de superfície de grãos, interfere na absorção de água. Powell e Matthews (1979) observaram que a danificação do tegumento, em sementes de ervilha, favoreceu o aumento da taxa de hidratação sem interferir na lixiviação de solutos, medida em teste de condutividade elétrica.

Os componentes químicos constituintes dos grãos que mais favorecem a hidratação são as proteínas e as que mais interferem no processo são a celulose e as substâncias pécnicas. O amido apresenta reduzida interferência na hidratação quando comparado com a proteína (MAYER e MAYEBER, 1978; COPELAND e MCDONALD, 1995). McDonald e colaboradores (1988) observaram que os eixos embrionários presentes nos grãos de soja tem a capacidade de hidratar mais rapidamente do que as outras estruturas devido à existência de maior conteúdo de proteínas. Seguindo a mesma linha, Vertucci e Leopold (1987), estudaram várias espécies de leguminosas e detectaram que os eixos embrionários possuíam mais sítios de ligação com a água do que os cotilédones, em função do seu maior conteúdo de proteína. De um modo geral, tem sido observado que os grãos com maiores teores de proteína são os que apresentam as maiores capacidade de absorção de água (CHING, 1972; FILHO, 1986; MCDONALD et al., 1988)

O teor de umidade dos grãos durante a hidratação pode ser relacionado diretamente a duas variáveis: o tempo e a temperatura. Conforme o tempo de hidratação aumenta, a quantidade de água absorvida aumenta (WANG *et al.*, 1979; SOPADE e OBEKPA, 1990; CHOPRA e PRASAD, 1994). Vários pesquisadores observaram também que a taxa de absorção de água em leguminosas aumenta com o aumento da temperatura da água (QUAST e DA

SILVA, 1977; KON, 1979; SOPADE e OBEKPA, 1990; ABU-GHANNAM e MCKENNA, 1997a; TANG *et al.* 1994; HUNG *et al.*, 1993, HSU *et al.*, 1983 e SEYHAN-GÜRTAS *et al.*, 2001).

3.3 Métodos experimentais na obtenção de dados de hidratação.

Coutinho (2006) estudou modelos aplicados à hidratação de grãos de soja e ajustou-os aos dados experimentais obtidos em sua pesquisa. Os ensaios realizados na obtenção de dados foram divididos em duas partes, na primeira parte foram obtidos dados em regime transiente nas temperaturas de 10, 15, 20, 30, 42 ou 49 °C coletados durante um tempo de aproximadamente 180 minutos. Nesta etapa, foi utilizada uma caixa de isopor, para que a temperatura do banho fosse mantida constante, onde foram dispostos os grãos. As amostras foram coletadas ao longo do tempo e depositadas sobre papel toalha para eliminar a água superficial, a umidade de cada amostra foi medida pelo método clássico de secagem na estufa a 105°C até peso constante. Na segunda parte do estudo foram coletados dados de hidratação nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 ou 50 °C; num período maior de tempo, a fim de determinar a concentração de equilíbrio, utilizou-se a mesma metodologia para obter dados de umidade em função do tempo, porém, diferentemente da primeira etapa, a temperatura de hidratação foi controlada por um banho termostático.

Gowen e colaboradores (2007) estudaram a influência do branqueamento na hidratação de grãos de soja. Nos experimentos de hidratação, foram colocadas amostras de vinte gramas de grãos de soja em uma cesta de arame submersa em um recipiente contendo 1 litro de água de torneira (pH: 7.5 ± 0.2) aquecida em um banho termostático a 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ou 60° C. A massa da amostra foi medida em intervalos de tempo pré-definidos. Os intervalos de medida eram maiores quando próximos ao equilíbrio. As amostras eram removidas da solução em intervalos de tempos pré-determinados, secadas superficialmente e pesadas. A seguir as amostras eram retornadas na solução e o processo repetido até que a diferença entre

duas pesagens sucessivas apresentasse diferença insignificante. Este tempo variou entre 120 min (a 60° C) a 1440 min (a 25° C).

3.4 Modelos Matemáticos para Hidratação de alimentos

Muitos pesquisadores têm proposto modelos matemáticos para a hidratação de alimentos. Estes modelos podem ser divididos em dois grupos básicos, os empíricos e os fenomenológicos.

3.4.1. Modelos Empíricos

Os modelos empíricos são obtidos, geralmente, a partir de simples correlações matemáticas dos dados experimentais, não se baseando em leis da física ou teorias de transferência de massa. Essa classe de modelos é muito utilizada devido a sua simplicidade, fácil resolução computacional e por geralmente representarem bem o processo de hidratação (SOPADE e OBKPA, 1990; HUNG et al., 1993). SINGH e KULSHRESTHA (1987), PELEG (1988) e PAN e TANGRATANAVALEE (2003) são exemplos de pesquisadores que utilizaram modelos empíricos.

3.4.1.1 Modelo de Singh e Kulshrestha

Singh e Kulshrestha (1987) encontraram um modelo empírico, dado pela equação 3.1, que melhor descrevia o comportamento da hidratação de grãos de soja e guandu (*Cajanus cajan*), obtendo um ótimo ajuste aos dados experimentais utilizados ($R^2 = 0,99$). Por simplicidade, neste trabalho, este modelo será designado por “modelo de SINGH”.

$$\frac{X_{eq} - X(t)}{X_{eq} - X_0} = \frac{1}{c_5 t + 1} \quad (3.1)$$

sendo X a umidade em base seca, c_5 a taxa de absorção de água, os subscritos eq e 0 são referentes ao equilíbrio e ao início da hidratação, respectivamente.

3.4.1.2 Modelo de Peleg (1988)

O modelo empírico proposto por Peleg (1988), para estimativa de dados de umidade em função do tempo, está apresentado na Equação 3.2. Este modelo foi desenvolvido para ajustar dados de literatura de absorção de água em leite em pó e arroz, obtendo-se coeficientes de correlação da ordem de 0,95 a 0,99. Este modelo também foi testado por Sopade e Obekpa (1990) para a absorção de água em soja e amendoim, conseguindo representar satisfatoriamente os dados experimentais. Pan e Tangratanaalee (2003) usaram o modelo de Peleg (1988) com sucesso para estudar a absorção de água por grãos de soja levando em consideração a perda de sólidos.

$$X(t) = X_0 + \frac{t}{100(c_1 + c_2 t)} \quad (3.2)$$

Em que: X é a umidade em base seca, X_0 é a umidade inicial, c_1 e c_2 são as constantes do modelo.

Devido à sua simplicidade, o modelo de Peleg (1988) tem sido o modelo empírico mais utilizado nos últimos anos para modelar o comportamento de diferentes grãos e alimentos, durante a hidratação (SOPADE e OBEKPA, 1990; SOPADE *et al.*, 1992, HUNG *et al.*, 1993; ABU-GHANNAM e MCKENNA, 1997b; TURHAN *et al.*, 2002; PAN e TANGRATANAVALEE, 2003; GOWEN *et al.*, 2007).

3.4.1.3 Modelo de Pilosof, Boquet e Batholomai

Outro modelo, dado pela Equação 3.3, foi desenvolvido por Pilosof, Boquet e Batholomai (1985).

$$X(t) = X_0 + \frac{c_3 t}{c_4 + t} \quad (3.3)$$

Em que: X(t) é a umidade em base seca, X_0 é a umidade inicial c_3 e c_4 são constantes do modelo.

Apesar da forma original deste modelo, pode-se constatar que o modelo é matematicamente equivalente ao modelo empírico de Peleg (1988), em que o parâmetro c_1 equivale a c_4/c_3 e o parâmetro c_2 equivale a $1/c_3$. Recentemente, Sopade et al. (2007) também mostraram que estes modelos empíricos são matematicamente equivalentes.

3.4.2. Modelos Fenomenológicos

Os modelos fenomenológicos consideram as etapas elementares de transferência de massa por difusão (BECKER e SALLANS, 1955; FAN e colaboradores, 1963; HSU, 1983a) e/ ou, convecção, podem ser tanto de parâmetros distribuídos como de parâmetros concentrados e, geralmente, representam as principais tendências do processo, mesmo fora das condições experimentais em que foram validados.

3.4.2.1. Modelo cinético de 1ª ordem

O modelo cinético de primeira ordem foi utilizado por Abu-Ghannam e McKenna (1997), Haladjian *et al.* (2003), Chhinnan (1984), del Valle *et al.* (1992), Krokida e Marinos-Kouris (2003), Machado *et al.* (1998), Maskan (2001), Pappas *et al.* (1999), Gowen *et al.* (2007) e pode ser representado pela Equação 3.4.

$$X = X_{eq} + (X_0 - X_{eq})e^{-C_6 t} \quad (3.4)$$

Este é um modelo de dois parâmetros (X_{eq} e c_6). Em que c_6 é a constante de velocidade de hidratação.

3.4.2.2. Modelo de parâmetros concentrados

Por sua vez, Omoto et al. (2003) propuseram um modelo fenomenológico (Equação 3.5) partindo de um balanço de massa para a água contida na soja, admitindo que a concentração de água no grão se mantém uniforme em cada

instante de tempo. Também foi utilizada a correlação $d_p = d_{p_0} + c_7 t^{c_8}$ para descrever a variação do diâmetro médio do grão com o tempo.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{6K_s(\rho_{H_2O} - \rho) - \frac{\rho}{2}c_7c_8t^{c_8-1}}{d_{p_0} + c_7t^{c_8}} \quad (3.5)$$

Em que d_{p_0} é o diâmetro inicial do grão (cm^3), K_s é o coeficiente de transferência de massa (cm/min), ρ_{H_2O} é a densidade da água (g/cm^3) e ρ é a concentração da água na soja (g/cm^3).

Este modelo tem 3 parâmetros a serem ajustados (K_s , c_7 e c_8), os quais foram ajustados simultaneamente com a solução numérica da Equação 3.5. Para esse tipo de ajuste de parâmetros do modelo são empregadas as técnicas de solução de equações diferenciais ordinárias (EDO's).

3.5. Métodos numéricos de solução de EDO's

Os modelos fenomenológicos de parâmetros distribuídos aplicados para hidratação, geralmente, são apresentados na forma de equações diferenciais ordinárias (EDO). Em muitos casos, o modelo matemático não tem solução analítica, neste caso é necessário à utilização de técnicas numéricas tanto para simular o modelo quanto para fazer o ajuste dos parâmetros.

Os métodos numéricos, geralmente visam a determinar a solução de equações diferenciais de primeira ordem com condição de valor inicial (ATKINSON, 1978). O método se baseia na mudança da equação diferencial para a uma forma discreta, o qual é realizado a partir da divisão da função, na qual se deseja a solução, em subintervalos, ($[x_k, x_{k+1}]$, $k= 0, 1, \dots, n-1$; $h = x_{k+1} - x_k$). As soluções das EDOs são calculadas em vários pontos da variável independente x_i ($x_i = x_0 + ih$, $i = 0, 1, \dots, n$). A forma como são utilizados estes conjuntos de dados discretizados depende do método numérico de solução de EDO's, os quais se baseiam, geralmente, consiste em uma série de Taylor truncada.

3.5.1 Método de Euler

O método de Euler é um método simples, mas computacionalmente pouco eficiente, devido a grande quantidade de passos para chegar mais próximo da solução. Este método consiste simplesmente em aproximar a diferencial dy/dx , que aqui será convencionalmente chamada de $f(x,y)$ e dada pela Equação 3.6:

$$f(x_k, y_k) = (y(x_{k+h}) - y(x_k)) / h \quad 3.6$$

Em que y_k e x_k são, respectivamente, os k -ésimos valores da variável dependente e independente e h é a amplitude do passo

O valor calculado da variável dependente, segundo o método de Euler é dado pela Equação 3.7.

$$y_{k+1} = y_k + hf(x_k, y_k) \quad 3.7$$

O erro global existente no método de Euler, foi estudado por Atkinson(1978), sendo gerado de duas formas distintas: pelo local de truncamento da série de Taylor e pelos erros de arredondamento.

3.5.2 Métodos de Runge-Kutta (RK)

Esses métodos produzem resultados equivalentes aos obtidos caso fossem usados termos de ordens superiores na série de Taylor. A vantagem do RK sobre a série de Taylor é a não necessidade de calcular analiticamente as derivadas ($f(x,y)$). A forma matemática geral do método de Runge Kutta é dada pela Equação 3.8.

$$y_{k+1} = y_k + h\phi(x_k, y_k, h) \quad k \geq 0 \quad (3.8)$$

Em que a função ϕ representa uma aproximação para $f(x,y)$ no intervalo $[x_k, x_{k+1}]$ e a sua forma matemática depende fundamentalmente da ordem do método de Runge-Kutta

Os métodos de RK de segunda ordem são nada mais que o método de Euler aperfeiçoado. Uma vez que é utilizada a média das derivadas em (x_k, y_k) e (x_{k+1}, \bar{y}_{k+1}) ao em vez de usar apenas a inclinação em (x_k, y_k) . O cálculo para o método RK de segunda ordem é dado pela Equação 3.9:

$$\begin{cases} \bar{y}_{k+1} = y_k + hf(x_k, y_k) \\ y_{k+1} = y_k + \frac{h}{2}[f(x_k, y_k) + f(x_k + h, \bar{y}_{k+1})] \end{cases} \quad 3.9$$

Outro membro da família dos métodos de RK de segunda ordem é a que admite a derivada do ponto como sendo aquela a qual é calculada no ponto médio entre x_k e x_{k+1} . Desta forma, na seqüência do calculo, deve-se primeiro obter o ponto $(x_k + h/2, \bar{y}_{k+1/2})$ pelo método Euler, depois calcular a inclinação $f(x_k + h/2, \bar{y}_{k+1/2})$ neste ponto. Com isso, o algoritmo deste método de RK passa a ser como apresenta a Equação 3.10:

$$\begin{cases} \bar{y}_{k+1/2} = y_k + \frac{h}{2} f(x_k, y_k) \\ y_{k+1} = y_k + hf(x_k + h/2, \bar{y}_{k+1/2}) \end{cases} \quad K \geq 0 \quad (3.10)$$

A partir das equações 3.9 e 3.10, o método de RK de segunda ordem, toma a forma geral de acordo com a Equação 3.11.

$$y_{k+1} = y_k + h[a_1 f(x_k, y_k) + a_2 f(x_k + b_1 h, y_k + b_2 hf(x_k, y_k))] \quad (3.11)$$

A partir da série de Taylor pode ser demonstrado que os valores atribuídos aos parâmetros a_1, a_2, b_1, b_2 são dados pela Equação 3.12:

$$\begin{cases} a_1 + a_2 = 1 \\ a_2 b_1 = 1/2 \\ a_2 b_2 = 1/2 \end{cases} \quad (3.12)$$

O sistema apresentado pela Equação 3.12 é composto de três equações e quatro variáveis. Então, pode-se escolher um valor de uma variável. É conveniente usar $a_2 = w \neq 0$; assim, $a_1 = 1-w$, $b_1=b_2=1/(2w)$. Aplicando estas condições, o método de RK de segunda ordem geral é dado por:

$$y_{k+1} = y_k + h \left[(1-w)f(x_k, y_k) + wf \left(x_k + \frac{h}{2w}, \bar{y}_k + \frac{h}{2w} f(x_k, y_k) \right) \right] \quad (3.13)$$

O erro local de truncamento é da ordem de (h^3) , então $E \approx Kh^3$. É possível estabelecer limites para $|K|$. Um trabalho desenvolvido por Ralson (1970) mostra que o menor limite superior é obtido quando $w = 2/3$.

O método de RK de terceira ordem consiste do calculo da derivada utilizando-se médias aritméticas em pontos $[x_k, x_{k+1}]$ e é dado pela Equação 3.14:

$$\phi(x_k, y_k, h) = a_1 k_1 + a_2 k_2 + a_3 k_3 \quad (3.14)$$

Em que: onde k_1, k_2, k_3 aproximam das derivadas em pontos de integração, conforme a Equação 3.15.

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_k, y_k) \\ k_2 &= f(x_k + b_1 h, y_k + b_1 h k_1) \\ k_3 &= f(x_k + b_2 h, y_k + b_3 h k_2 + (b_2 - b_3) h k_1) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Os valores de $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$ são dados pelo seguinte sistema de equações 3.16:

$$\begin{cases} a_1 + a_2 + a_3 = 1 \\ a_2 b_1 + a_3 b_2 = 1/2 \\ a_2 b_1^2 + a_3 b_2^2 = 1/3 \\ a_3 b_1 b_3 = 1/6 \end{cases} \quad (3.16)$$

O método de Rung Kutta de terceira ordem é eficiente e pode calcular valores da função com boa precisão mesmo em pequenos subintervalos, porém a cada ponto discretizado, é feito um número maior de cálculos. O método de RK de terceira ordem consiste da Equação 3.8 com os valores de $\phi(x_k, y_k, h)$ calculados a partir das equações 3.14, 3.15 e 3.16. É possível derivar métodos de diferentes ordens utilizando-se os conceitos apresentados.

3.6. MatLab e os comandos ODE e fminsearch.

O software MATLAB é tanto um ambiente quanto uma linguagem de programação e um de seus principais aspectos é a possibilidade de construir suas próprias ferramentas reutilizáveis a partir de arquivos conhecidos como M.file. À medida que existem diversas funções para lidar com certos problemas, foram agrupadas as funções de ampla utilidade em diretórios especiais do MATLAB conhecidos como *toolbox*.

Muitos processos físicos, tais como a hidratação, envolvem a variação de uma propriedade com o tempo, sendo geralmente representados por modelos matemáticos constituídos de equações diferenciais. Em muitos casos estas equações diferenciais não podem ser resolvidas analiticamente, sendo necessário recorrer a métodos numéricos de solução. Para esta tarefa o MATLAB tem comandos especiais chamados ODE.

O “MatLab ODE solvers” foi desenvolvido para manipular equações diferenciais ordinárias, os quais podem conter uma ou mais derivadas da variável dependente em relação à respectiva variável independente que geralmente é o tempo. Para resolver uma EDO é necessária uma condição adicional especificada, que é a condição inicial para um problema de valor inicial.

O comando ODE 45 é baseado nas formulas de Runge-Kutta (4,5), a qual é dita como uma função de um passo. Para cada passo dado na solução computada de $y(x_k)$ é necessária apenas à solução do ponto de imediato precedente $y(x_{k-1})$. Em geral, ODE 45 é a melhor função para ser aplicada como uma “primeira tentativa” para muitos problemas (DORMAND e PRINCE , 1980). Pode ser utilizada também a ODE 23 que é uma implementação da

forma explícita de Runge-Kutta (2,3). Assim como a ODE45, a ODE23 é uma função de apenas um passo (BOGACKI e SHAMPINE, 1989).

Segundo Yang e Okos (1987), a estimativa de parâmetros de um modelo matemático recai, na maioria dos casos, em problemas de regressão não linear. O ajuste de parâmetros é feito pela minimização de uma função objetivo que é realizada por meio de procedimentos iterativos. A função objetivo a ser minimizada reflete o resíduo calculado entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo. Para este tipo de problema o MATLAB tem disponível um comando chamado `fminsearch`.

O “FMINSEARCH” (Multidimensional unconstrained nonlinear minimization) tem como fundamento o método de Nelder-Mead ou método de poliedros flexíveis. Conforme Lagarias e colaboradores (1998) é um método direto de procura do mínimo da função não gradientes numéricos ou analíticos. Este método também pode ser frequentemente utilizado em funções descontínuas se a descontinuidade não ocorrer próximo da solução.

A obtenção do mínimo local de uma função se inicia com a procura a partir de um escalar, vetor ou matriz, dependendo do problema. Se n é o tamanho da função a ser minimizada em um simplex no espaço n -dimensional, então é caracterizado por $n+1$ vetores distintos, seus vértices. Em duas dimensões seria um triângulo e, em três, seria uma pirâmide. Em cada passo da procura um novo ponto dentro ou próximo desta superfície é gerado. O valor da função no novo ponto é comparado com o valor da função no vértice e, geralmente, um dos vértices é trocado por outro ponto, dando um novo simplex. Este passo é repetido até o diâmetro do simplex ser menor do que a tolerância especificada, isto ocorre no ponto de mínimo.

O aspecto fundamental na regressão não linear é a escolha da função objetivo, isto é, o critério utilizado para calcular o resíduo entre os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais. Existem várias formas de calcular a função objetivo e a sua implementação é muito criteriosa. Neste trabalho, optou-se pela soma dos resíduos quadráticos por ter sido utilizada por outros autores (HSU, 1983a e 1983b; MACHADO *et al.*, 1999) no estudo da hidratação de alimentos.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de proporcionar uma melhor compreensão tanto dos aspectos instrumentais como metodológicos envolvidos na coleta dos dados experimentais, dividiu-se este tópico em subitens, os quais estão apresentados na seqüência.

4.1 ERVILHA

Neste trabalho, foram utilizados cerca de 5 kg de grãos de ervilha verde (*Pisum sativum*), obtidas a partir de um mesmo lote. Foram utilizadas amostras de ervilhas inteiras, com um diâmetro médio de aproximadamente de 0,70 cm e um teor de umidade inicial em torno de 15% (b.u).

Na Figura 4.1 são verificadas as fotografias das ervilhas antes e depois de serem hidratadas.

Antes da hidratação



Depois da hidratação



Figura 4.1: Ervilhas estudadas neste trabalho.

Na água de embebição das amostras de ervilha foi adicionado benzoato de sódio (1g/L) a fim de se evitar a fermentação.

4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os ensaios de hidratação de grão de ervilha foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), sendo utilizados os equipamentos relacionados a seguir.

4.2.1 Banho Termostático

A Figura 4.2 é uma fotografia do banho termostático com controle de temperatura, Modelo MA184 da Marconi Equipamentos para Laboratório, dentro do qual foi colocada uma bandeja retangular de alumínio contendo os grãos de ervilha em imersão em uma solução aquosa de benzoato de sódio.



Figura 4.2: Banho termostático com a bandeja.

4.2.2 Estufa

A Figura 4.3 apresenta uma vista frontal da estufa utilizada da marca FANEM - Estufa de secagem e esterilização, Modelo 315 SE, regulada para uma temperatura de funcionamento de 105°C. Dentro da estufa, foram secadas as amostras de grãos de ervilha úmidas contendo aproximadamente 25g, para cada medida de umidade.

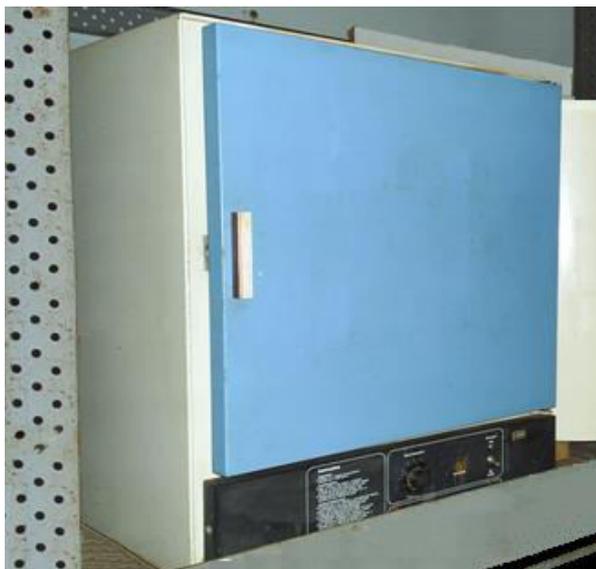


Figura 4.3: Estufa utilizada.

4.2.3 Balança analítica

A Figura 4.4 é uma fotografia da balança utilizada neste trabalho (marca METTLER, modelo PM400), com capacidade limite de 400 gramas e precisão na casa de medida de 1 mg. Neste equipamento foram medidas as massas das amostras de grãos de ervilha.



Figura 4.4: Balança utilizada

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram realizadas coleta de dados de hidratação de grãos de ervilha a partir de duas formas distintas: a) método 1 – obtenção de dados de umidade por meio da secagem de amostras na estufa; b) método 2 – obtenção de dados de hidratação por meio de pesagem de uma mesma amostra imersa na solução. Os detalhes dos procedimentos realizados por estes dois métodos e também os métodos utilizados na determinação da densidade do grão de ervilha e das perdas de sólidos do grão para a solução estão apresentadas a seguir na forma de subitens.

4.3.1 Obtenção de dados de hidratação por secagem na estufa (método 1).

Dentro do banho termostático foi colocada uma bandeja retangular com dimensões: 30 cm de comprimento, 18 cm de largura e 5 cm de altura. No interior da bandeja, os grãos foram imersos em uma solução aquosa de Benzoato de sódio (1g/L), para evitar a fermentação. O detalhe deste banho em que a temperatura é controlada está apresentado na Figura 4.5.



Figura 4.5: Equipamento utilizado

Os experimentos para a coleta de dados por este método foram realizados em réplicas para cada temperatura de hidratação de acordo com a forma detalhada a seguir:

1) Regulou-se o banho termostático para operar a 20, 30, 40, 50 ou 60°C e aguardou-se até que este alcançasse a condição de regime permanente.

2) Colocou-se a bandeja sobre o banho, acrescentando-se aproximadamente 1000 mL da solução aquosa de benzoato de sódio (1 g/L) na mesma temperatura do banho.

3) Adicionou-se aproximadamente 300g de ervilha à água, no interior da bandeja.

4) Retirou-se uma amostra de aproximadamente 25g de ervilha do recipiente, a cada vez, em intervalos de tempo pré-determinados. Num período de coleta de 1620 minutos (27 horas) cada ensaio.

5) Espalhou-se cada amostra de grãos sobre papel toalha para retirar a água superficial, conforme pode ser observado a partir da Figura 4.6



Figura 4.6: Secagem da superfície dos grãos

6) Utilizou-se uma parte da amostra para avaliar a densidade do grão de ervilha (descrito no item 4.3.3), enquanto a outra parte destinou-se à determinação da umidade (X_{bu}), de acordo com a Equação 4.1, medindo-se a massa da amostra de ervilhas antes (MU) e depois da secagem (MS) pelo método clássico de secagem em estufa a 105°C durante 24h.

$$X_{bu} = \frac{MU - MS}{MU} \quad (4.1)$$

7) Calculou-se a concentração de água na ervilha (ρ_A) a partir da Equação 4.2.

$$\rho_A = X_{bu} \cdot \rho_{erv} \quad (4.2)$$

4.3.2 Obtenção de dados de hidratação por pesagem direta (método 2).

Este método foi utilizado para comparar com os resultados obtidos no método 1. Conforme esquematizado na Figura 4.7, foi colocada uma amostra de quarenta gramas de grãos de ervilha em uma peneira de plástico, por onde ficou sob imersão em água na temperatura estudada (20, 30, 40, 50 ou 60° C) dentro de um recipiente com capacidade de 300 mL. O recipiente foi colocado dentro do banho termostático para que a temperatura da solução de hidratação ficasse constante ao longo do ensaio.

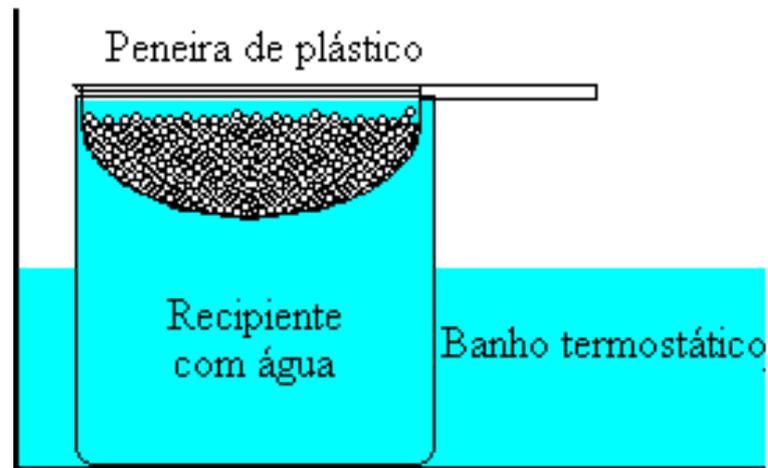


Figura 4.7: Aparato utilizado no método 2

Este experimento foi realizado segundo os procedimentos apresentados a seguir:

1) Colocou-se o recipiente contendo uma solução aquosa de benzoato de sódio (1g/mL) dentro do banho termostático.

2) Regulou-se o banho para operar a 20, 30, 40, 50 ou 60°C e aguardou-se até que a temperatura ficasse constante;

3) Mediu-se a massa inicial dos grãos de ervilha e colocou-as sobre a peneira de plástico.

4) Imergiu-se a peneira sobre o recipiente e iniciou-se a contagem de tempo.

5) Em cada intervalo de tempo, previamente definido, retirou-se a peneira contendo as ervilhas imersas no banho, tomando o cuidado de zerar o cronômetro a cada coleta.

6) Mediu-se a massa da amostra de ervilha hidratada antes e depois da retirada da água superficial, realizada por meio do espalhamento dos grãos em papel toalha (Figura 4.6).

7) Retornou-se a amostra de ervilha na peneira e no banho termostático e continuou a medida de tempo. Todos estes procedimentos foram realizados até que não houvesse diferença significativa entre as duas últimas medidas.

8) Calculou-se razão de hidratação (r) a partir da Equação 4.3. Utilizando as massas da amostra de ervilha durante a hidratação (M_E) e antes de ser hidratada (M_{E0})

$$r = \frac{M_E}{M_{E0}} \quad 4.3$$

Calculou-se a massa de água superficial (M_{sup}) a partir da Equação 4.4 e das medidas de massa de ervilha com superfície úmida (M_{Su}) e massa da ervilha com superfície depois de secar em papel toalha (M_E).

$$M_{sup} = M_{Su} - M_E \quad 4.4$$

4.3.3 Determinação da densidade e volume do grão.

Para a determinação da densidade do grão foram retiradas da bandeja, amostras contendo 50 unidades de grãos de ervilha, no mesmo intervalo de tempo em que foram retiradas as amostras para a determinação das suas respectivas umidades. Os 50 grãos coletados, primeiramente, foram pesados e depois foi avaliado o seu volume utilizando-se uma proveta graduada de 100 mL contendo inicialmente 50 mL de água, na qual foi medida a diferença de volume observada após a introdução da amostra. A densidade foi calculada dividindo-se a massa pelo volume medido dos grãos.

4.3.4 Determinação da massa de sólidos perdidos do grão de ervilha.

Os sólidos perdidos devido à dissolução dos grãos de ervilha na solução foram avaliados experimentalmente. Foram colocadas em frascos enumerados, seis amostras de ervilha devidamente pesadas, com aproximadamente um conteúdo de 10 gramas. Após esta etapa, adicionou-se 20 mL de água destilada em cada frasco, os quais foram devidamente fechados e colocados no banho termostático. Em tempos pré-determinados (1, 4, 8, 16, 20, 24 horas) foram retirados cada frasco e transferida a parte líquida, com auxílio de uma peneira, para outro recipiente para análise. A medida dos sólidos solúveis presentes no líquido de hidratação de cada frasco foi avaliada a partir da evaporação da fase líquida seguida de pesagem da parte sólida. Estes procedimentos foram realizados em todas as condições de temperatura de banho (20, 30, 40, 50 ou 60°C).

5. ANÁLISE DE DADOS EXPERIMENTAIS DE HIDRATAÇÃO

No capítulo 4 foram discutidos os métodos de obtenção de dados experimentais referentes à hidratação de ervilha ao longo do tempo, que consistiram em: medidas de umidades pelos métodos 1 e 2, medidas de densidade, perdas de sólidos e variação de volume. Uma vez obtidos, esses dados podem ser representados de diversas maneiras. Há diferentes variáveis que expressa a quantidade de água no grão, estas variáveis estão presentes no decorrer deste trabalho, como mostrado a seguir:

- a) Umidade base seca (X_{bs}) dado pela Equação 5.1

$$X_{bs} = \frac{M_{H_2O}}{M_{ss}} \quad (5.1)$$

Em que: M_{ss} é a massa da ervilha seca e M_{H_2O} é a massa de água contida na ervilha.

- b) Umidade base úmida (X_{bu}) dada pela Equação 4.1

$$X_{bu} = \frac{M_{H_2O}}{M_E} \quad (4.1)$$

Sendo M_E a massa de ervilha ao longo do tempo

A umidade em base seca é convencionalmente convertida para umidade em base úmida utilizando-se a Equação 5.2.

$$X_{bu} = \frac{X_{bs}}{X_{bs} + 1} \quad (5.2)$$

- c) A razão de hidratação (r) é dado pela Equação 4.3

$$r = \frac{M_E}{M_{E0}} \quad (4.3)$$

Em que: M_{E0} é a massa do grão no início da hidratação.

d) Capacidade de hidratação (C_H) dada pela Equação 5.3

$$C_H = \frac{M_E}{M_{ss}} \quad (5.3)$$

A capacidade de hidratação pode ser convertida para razão de hidratação, utilizando-se a Equação 5.4.

$$r = \frac{C_H}{1 + X_{bs0}} \quad (5.4)$$

e) Fração absorvida (f), dado pela Equação 5.5, foi utilizada por Hsu (1983^a) para representar dados experimentais em seu modelo de hidratação.

$$f = \frac{M_E - M_{E0}}{M_{eq} - M_{E0}} \quad (5.5)$$

Em que: M_{eq} é a massa de ervilha atingida no equilíbrio.

A fração absorvida também pode ser calculada a partir da umidade base seca, conforme a Equação 5.6.

$$f = \frac{X_{bs} - X_{bs0}}{X_{bs eq} - X_{bs0}} \quad (5.6)$$

Sendo que os subscritos eq e 0 indicam a umidade de equilíbrio e inicial respectivamente.

f) A concentração de água na ervilha (ρ_A) é definida pela Equação 5.7.

$$\rho_A = \frac{M_{H2O}}{V} \quad (5.7)$$

Em que: V é o volume do grão

A concentração é relacionada com a umidade base úmida e a densidade do grão de ervilha (ρ_{erv}) a partir da Equação 4.2

$$\rho_A = \rho_{erv} \cdot X_{bu} \quad (4.2)$$

Neste trabalho, a partir de medidas experimentais obtiveram-se primeiramente valores de teores de umidade em base úmida (X_{bu}) e umidade em base seca (X_{bs}) utilizando-se as Equações 4.1 e 5.1. Os modelos matemáticos que serão apresentados neste trabalho tiveram como uma das variáveis a concentração, tornando-se necessário a conversão de dados de umidade para concentração a partir da Equação 4.2, para isso foi preciso conhecer, primeiramente, a densidade do grão de ervilha.

5.1 Cálculo da densidade do grão.

Conforme pode constatar pela análise da Figura 5.1. Ao longo da hidratação à medida que aumenta o teor de umidade (X_{bu}) não altera a densidade do grão (ρ_{erv}) permanecendo praticamente constante com um valor médio de 1g/cm^3 . Este resultado concorda com o trabalho de Yalçın, Ozarşlan e Akbas (2005) e sugere que a densidade dos sólidos constituintes da ervilha deve ser próximo a da água.

Para o cálculo dos valores de concentração de água no grão de ervilha (ρ_A), utilizou-se a Equação 4.2, e admitiu-se $\rho_{erv} = 1\text{g/cm}^3$.

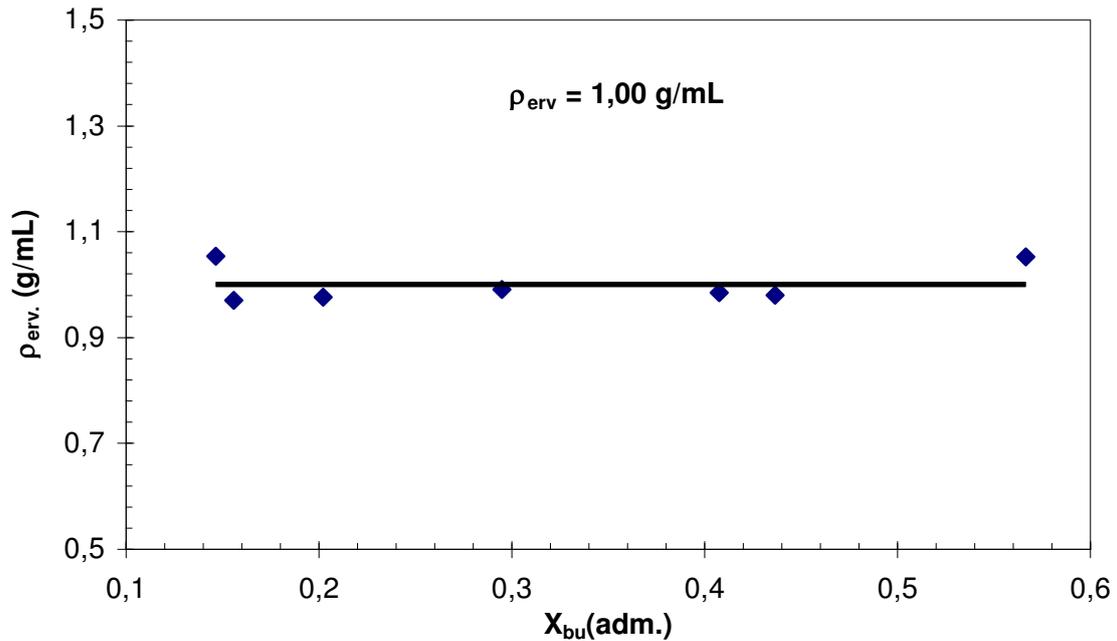


Figura 5.1: Influência da umidade (bu) na densidade do grão.

5.2 Análise entre dois os métodos na coleta de dados de hidratação.

Os dados de quantidade de água interna ao grão, ao longo da hidratação, foram avaliados criteriosamente obtidos com o objetivo de conhecer possíveis erros e a sua magnitude no cálculo da umidade. Conforme discutido na seção 4, foram coletados dados de umidade de duas maneiras distintas, as quais estão analisadas e discutidas na seqüência.

5.2.1 Medida direta da massa dos grãos (método 2)

Como apresentada no Capítulo 4, o método 2 consistiu de medidas da massa dos mesmos grãos ao longo da hidratação. Para este caso, utilizou-se a Equação 4.3 para obter dados de razão de hidratação em função do tempo. Estes dados estão apresentados na Figura 5.2 para temperatura de 30°C e observa-se um comportamento não linear da razão de hidratação com o tempo.

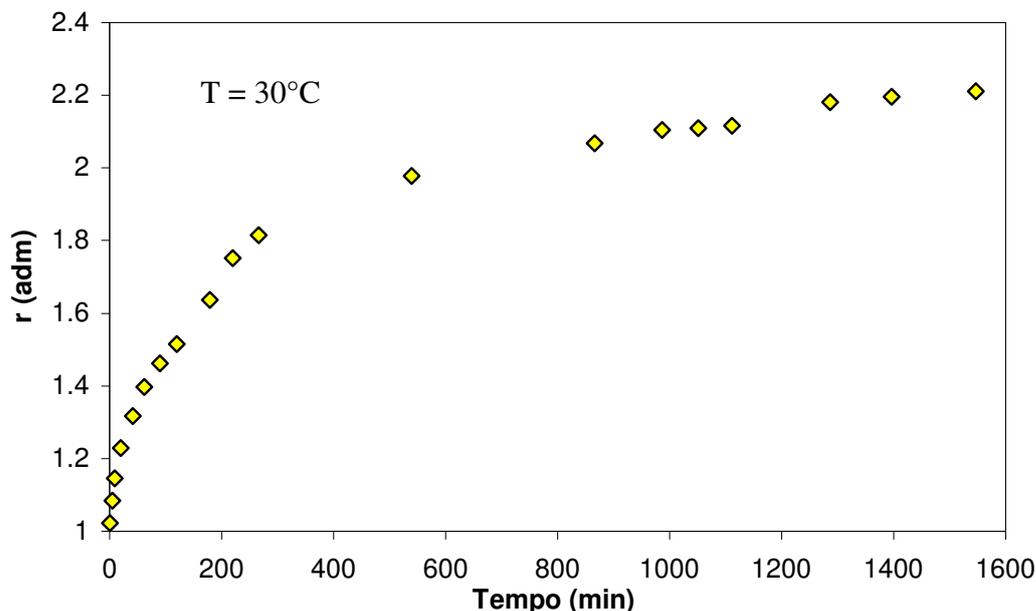


Figura 5.2: Acompanhamento da hidratação (método 2)

A grande vantagem deste método de obtenção de dados experimentais é a possibilidade de conhecer a umidade imediatamente após a pesagem da amostra, conhecendo-a, permite a coleta o mais próximo do regime permanente. Por este motivo, esta metodologia tem sido realizada por diversos autores dentre os quais podem ser citados: Yalçın e colaboradores (2006) para hidratação de ervilha e Gowen e colaboradores (2007) para hidratação de grãos de soja.

Neste trabalho, este método de coleta também possibilitou estimar a quantidade máxima de água que fica aderida na superfície do grão hidratado e avalia-lo. Para isso, foram medidas as massas do grão antes e depois da secagem da superfície com o papel toalha e subtraiu-se o valor destas duas medidas, calculando-se assim a massa de água aderida na superfície (M_{sp}). Conhecendo o valor de M_{sp} ao longo da hidratação tornou-se possível a análise de erros experimentais que podem ser decorrentes da água adsorvida na superfície que poderia induzir a valores de teores de umidade mais elevados. Para esta análise foi definida a umidade de superfície (X_{sp}) de acordo com a Equação 5.8 e posta em função da razão de hidratação conforme apresentado na Figura 5.3 para temperatura de 30°C .

$$X_{sp} = \frac{M_{sp}}{M_E} \quad 5.8$$

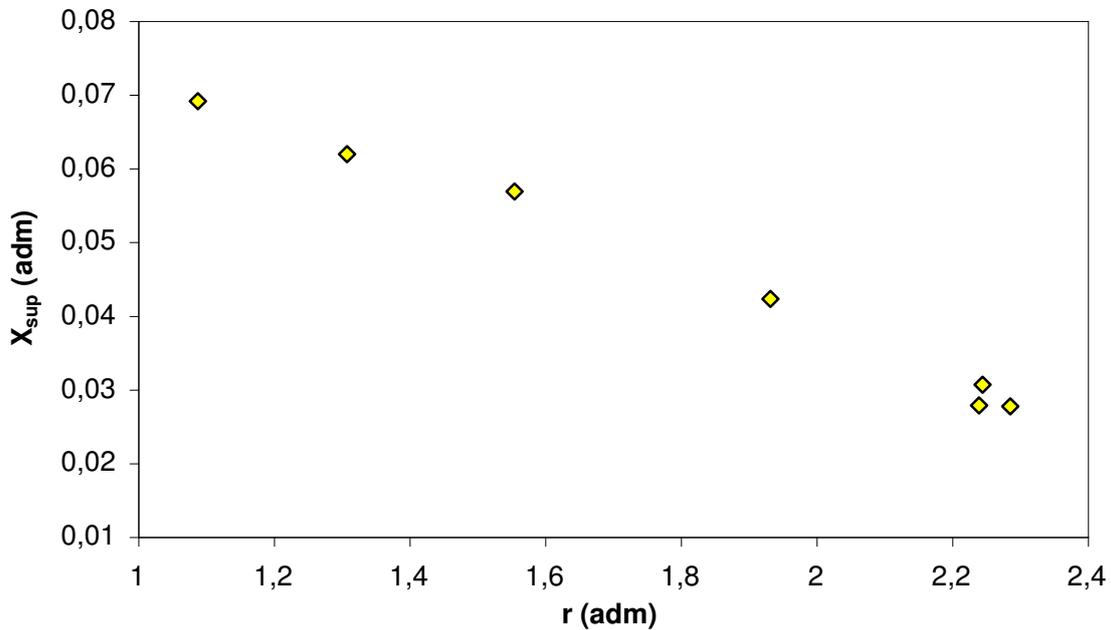


Figura 5.3: Umidade de superfície em função da razão absorvida.

Observou-se que X_{sp} decresce à medida que os grãos são hidratados. Isto ocorre devido à massa total da ervilha hidratada (M_E) aumentar em proporções maiores do que a massa de água presente na superfície, durante o decorrer da hidratação. Com isso podemos afirmar que uma possível quantidade de água que permanece na superfície tende a provocar maiores erros experimental nas medidas de umidade nos instantes iniciais de hidratação, podendo gerar um acréscimo máximo de até 7% nas medidas de umidade. Já nas medidas em que os grãos de ervilha hidratados contêm um teor de umidade mais elevado, os acréscimos máximos no cálculo da umidade não passam de 3%.

5.2.2 Medidas de umidade pelo método da estufa (método 1)

Conforme discutido no capítulo 4, o método 1 consistiu na medida de umidade, a partir das diferenças entre as massas dos grãos úmidos e secos, sendo a umidade calculada por meio da Equação 4.2. Para converter medidas de razão absorvida para umidade, utilizou-se a Equação 5.9.

$$X_{bu} = \frac{X_{bu0} - 1}{r} + 1 \quad (5.9)$$

Na Figura 5.4 estão apresentados os dados de umidade em base úmida ao longo do tempo de hidratação, obtidas por três diferentes maneiras: método de estufa; método de pesagem direta com superfície seca, método da pesagem direta com superfície úmida. Observou-se que os dados obtidos pelos métodos de estufa e superfície seca obtiveram resultados equivalentes. Os dados obtidos pelo método de superfície úmida apresentaram teores de umidade um pouco mais elevados, conforme já era esperado, manifestando esta diferença com maior intensidade nos instantes iniciais, conforme comentado anteriormente.

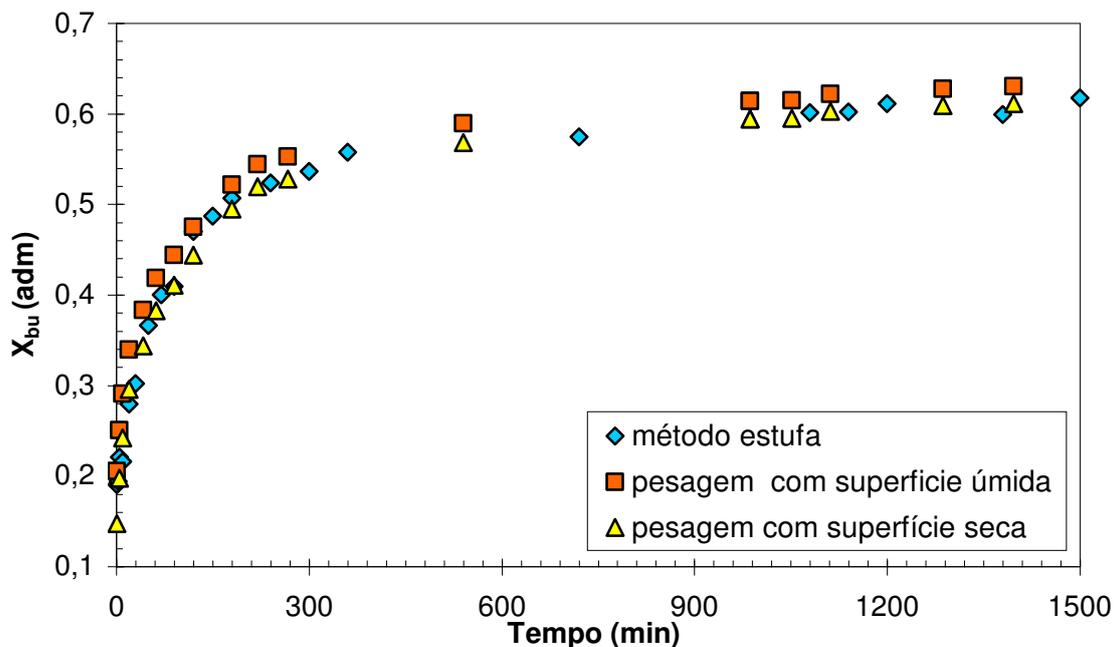


Figura 5.4: Comparação entre os métodos de coleta de dados

O método de estufa tem muitas vantagens em relação ao método de pesagem direta com superfície seca, as quais estão citadas a seguir:

- O método de estufa é mais dinâmico, é possível recolher amostras do banho enquanto está secando a superfície de outras amostras que foram coletadas. Também não há necessidade de zerar o cronômetro a

cada retirada da amostra, isto proporcionou a obtenção de maiores quantidades de dados experimentais em um menor tempo de ensaio.

- Do início ao fim as amostras permanecem na mesma temperatura do banho, já na pesagem direta a temperatura dos grãos foi alterada invariavelmente com a constante retirada da amostra do banho.
- Não danifica o resultado caso haja alguma perda de grão durante a hidratação.

Por estes motivos foram utilizados prioritariamente os dados obtidos pelo método 1 para representar dados de hidratação. Para haver ainda maior confiabilidade dos dados experimentais, a coleta de dados, pelo método 1, foi realizado com duplicatas.

5.3 Análise da qualidade de coleta de dados utilizando réplicas.

Os dados de hidratação foram obtidos pelo método de estufa nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60°C, sendo a precisão do método avaliado por ensaios em duplicata. Na Figura 5.5, estão apresentados dados de hidratação nas temperaturas de 20, 40 e 60°C. São visivelmente observados que, nas temperaturas analisadas, os valores das concentrações ao longo do tempo, apresentaram comportamentos equivalentes entre os dados originais e réplicas, demonstrando que o método empregado na obtenção de resultados nos ensaios de hidratação tem precisão e confiabilidade. Em vista disto, calculou-se uma média ponto a ponto entre as concentrações obtidas nos ensaios originais e replicadas, as quais foram utilizadas para representar o conjunto de dados de hidratação.

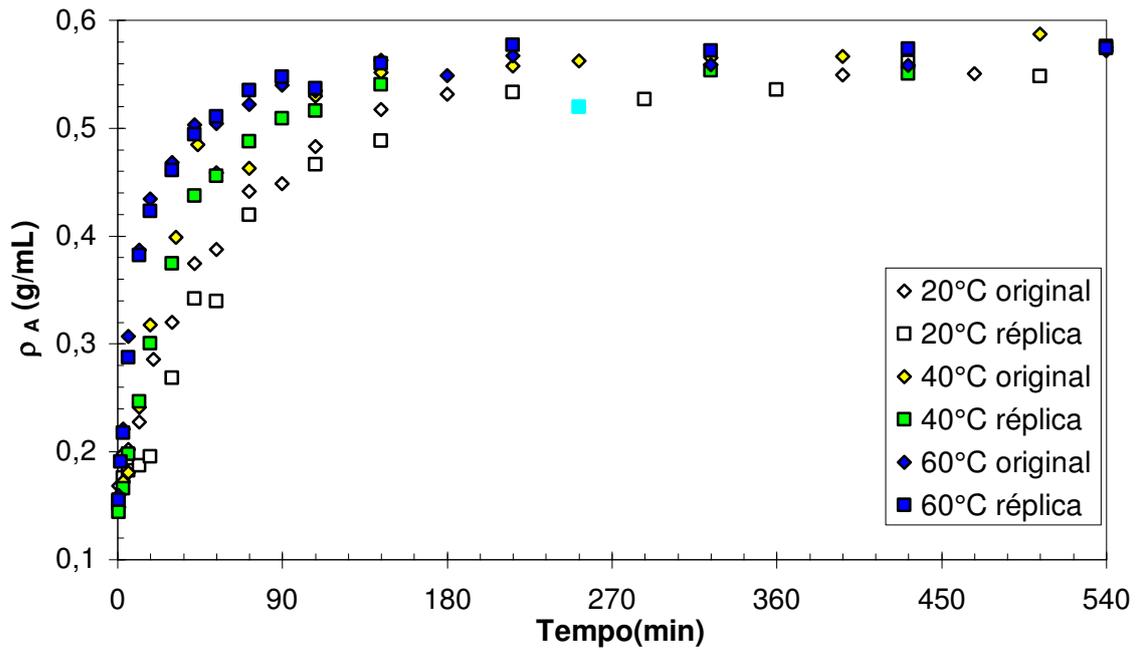


Figura 5.5: Comparação entre os dados originais e réplicas.

Por inspeção da Figura 5.6 pode-se observar que os dados de concentração de água no grão de ervilha, obtidos neste trabalho, originais e réplicas, apresentaram desvios inferiores a 5% em relação aos dados de concentração média.

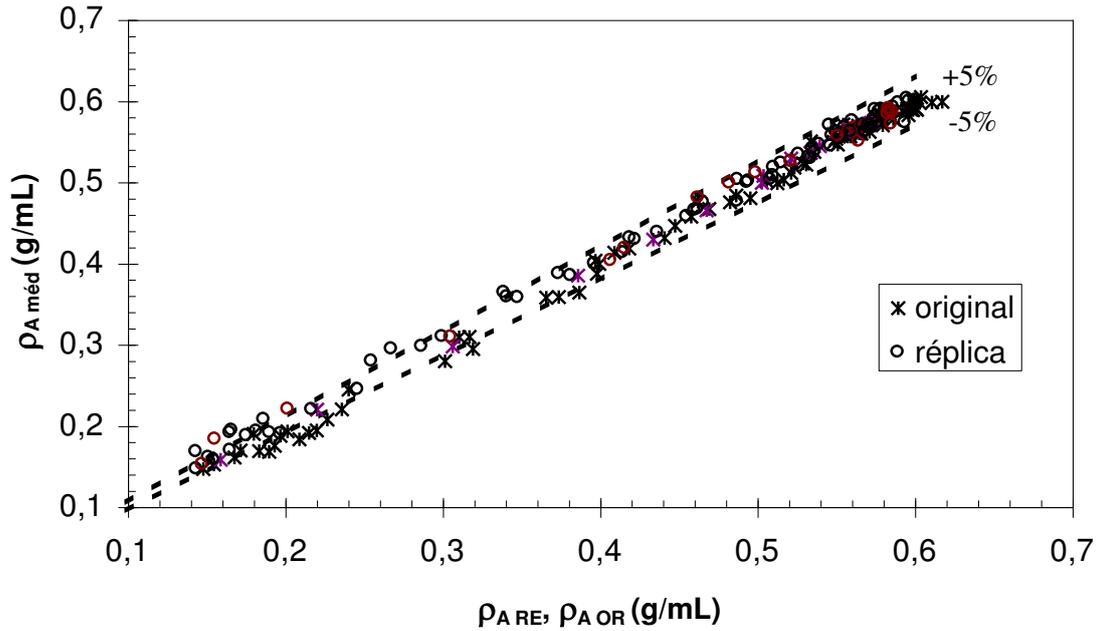


Figura 5.6: Desvios entre os valores experimentais obtidos.

Os valores das concentrações média foram calculados a partir de um conjunto de dados originais ($t \times \rho_{AOR}$) e réplicas ($t \times \rho_{ARE}$), o qual calculando-se em cada ponto de coleta, obteve-se um conjunto de dados de concentração média ao longo do tempo ($t \times \rho_{Améd}$). Utilizando-se esses dados calculou-se a soma dos resíduos quadráticos em relação aos valores médios, de acordo com a Equação 5.10, o qual define a função objetivo (ϕ^2).

$$\phi^2 = \sum_1^n (\rho^i_{Amed} - \rho^i_{AOR})^2 \quad (5.10)$$

A função objetivo foi calculada para dois intervalos de tempo, 0 - 180 minutos (ϕ_{180}), condição na qual é garantida, em todas as temperaturas, o processo de hidratação encontra-se na condição de regime transiente; e 0 - 1620 minutos (ϕ_{1620}), o tempo total em que foram hidratados os grãos em todos os ensaios. A tabela 5.1 apresenta os desvios quadráticos para cada temperatura de hidratação e o número (n) de pontos coletados. Observa-se que houve maiores erros quadráticos acumulado no intervalo de 0 - 180 minutos do que no intervalo entre 180 - 1620 minutos

Tabela 5.1: Erros quadráticos acumulados

T (°C)	ϕ_{180} ($10^3 \cdot \text{g/mL}$)	n (adm.)	ϕ_{1620} ($10^3 \cdot \text{g/mL}$)	n (adm.)
20	1,77	11	2,34	28
30	1,75	12	2,19	26
40	0,45	11	0,63	24
50	0,87	12	1,01	26
60	0,10	12	0,21	21
Total	4,94	58	6,39	125

Na Figura 5.7, está representado os dados de hidratação, original, réplica e média para temperatura de 20°C. Junto a estes dados foi ilustrado também o intervalo de erro, o qual foi estimado em +/- 0,012 g/mL em relação ao valor médio. Observou-se que a maioria dos dados (original e réplica) ficou dentro do intervalo de erro.

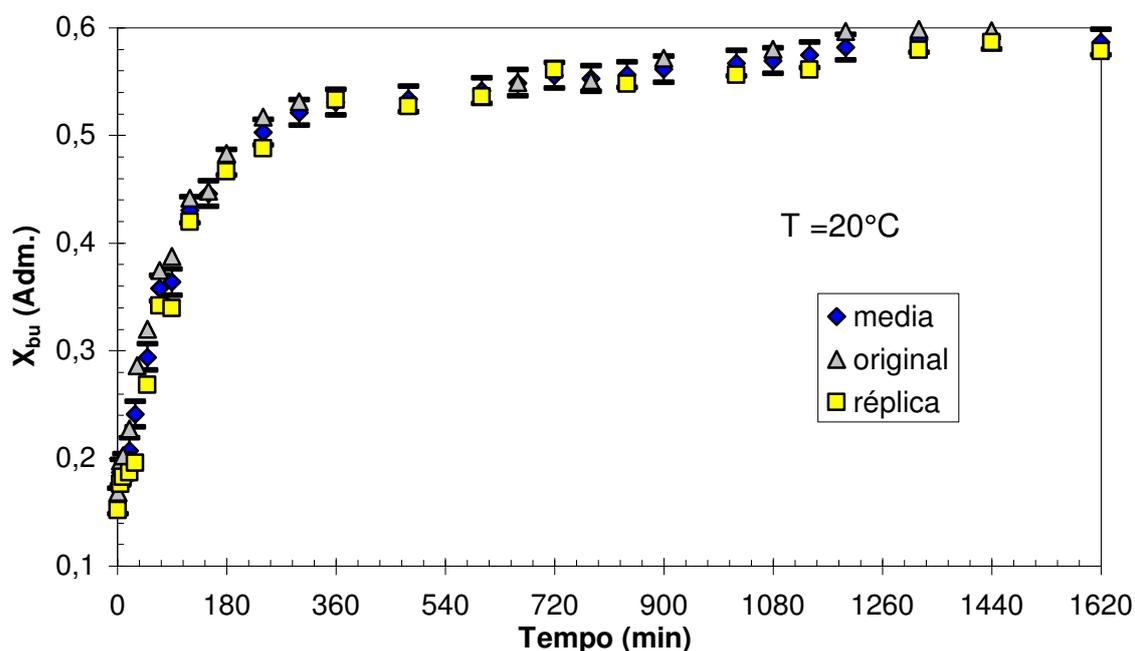


Figura 5.7: Desvios entre os valores médios, réplica e original.

5.4 Análise do regime permanente

Muitos modelos que serão apresentados neste trabalho são capazes apenas de simular dados de hidratação quando se tem a concentração de equilíbrio. Devido a este motivo, nesta etapa, foi investigada a condição de equilíbrio. A Figura 5.8 representa os dados de hidratação, obtidos em todas as temperaturas. Observa-se que em torno de 900 minutos, todas as temperaturas alcançaram a condição de equilíbrio. Por questão de uma análise mais criteriosa a Figura 5.8 foi analisada em dois intervalos 0 - 360 minutos, regime transiente, (Figura 5.9) e a partir de 900 minutos, regime permanente (Figura 5.10).

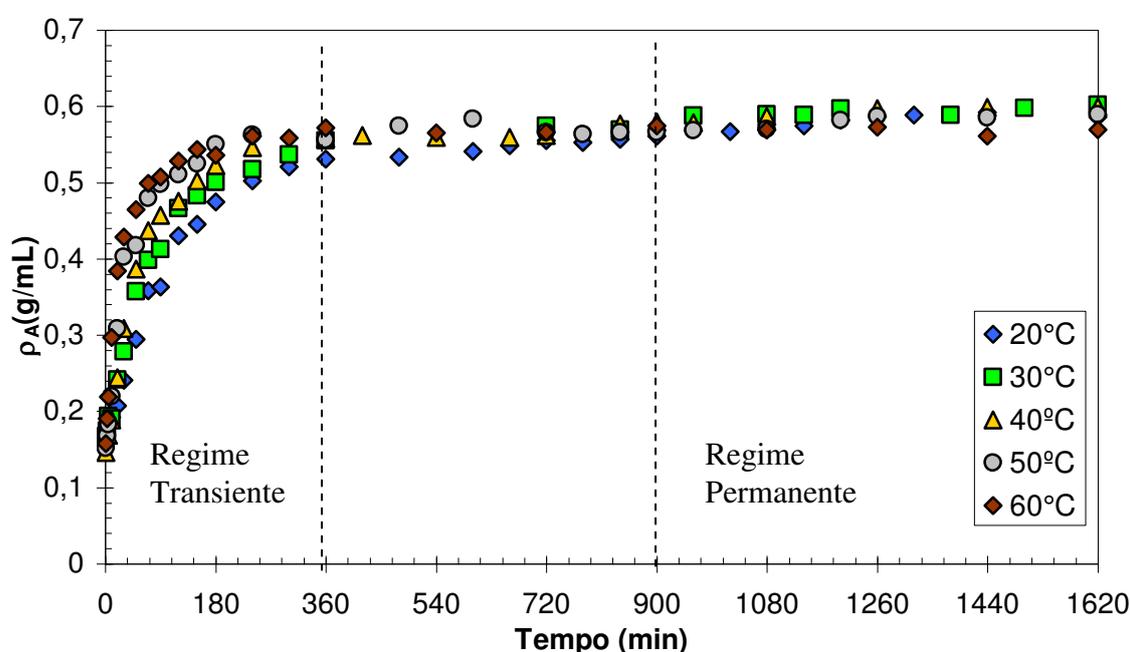


Figura 5.8: Valores experimentais de concentração em função do tempo

Na Figura 5.9 estão demonstradas dados em regime transiente, observa-se que neste intervalo de tempo os grãos já obtiveram concentrações de água acima de 0,5, após este período (360 minutos) entra em uma região de transição onde pouco se nota a variação de umidade, em algumas temperaturas, as mais elevadas, já estão em regime permanente, em outras temperaturas ainda encontra em regime transiente.

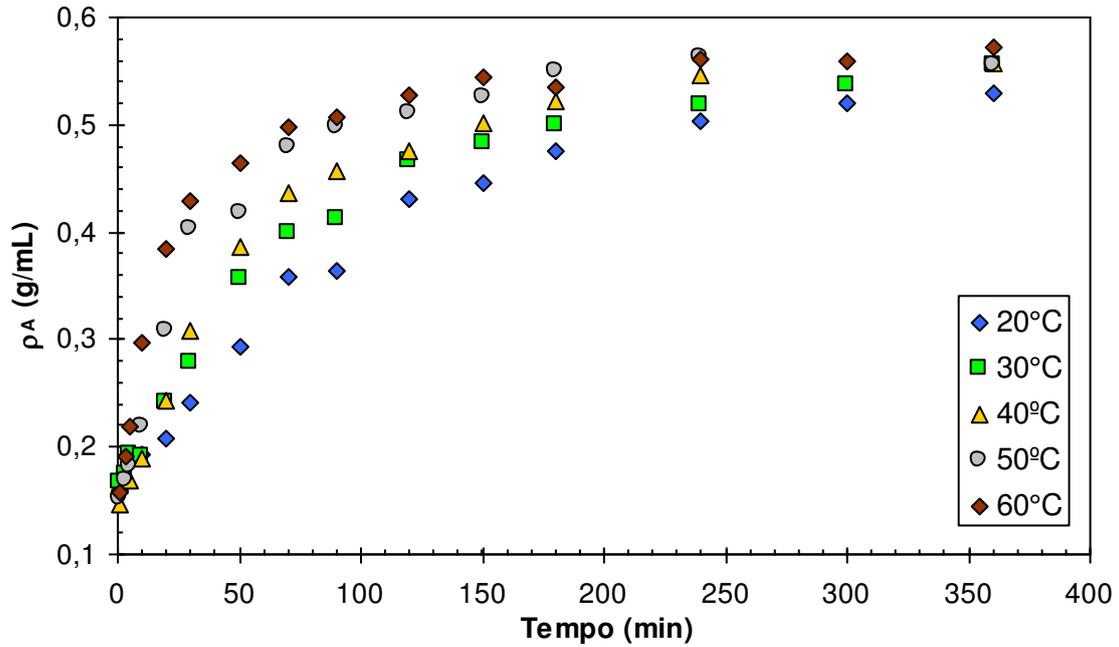


Figura 5.9: Dados de concentração regime transiente.

Conforme a Figura 5.10, observam-se dados em regime permanente, pois a concentração de equilíbrio foi alcançada num período em torno de 900 minutos de hidratação para todas as temperaturas. Observa-se que a concentração de equilíbrio ficou em torno de 0,55 e 0,6 g/mL para todas as temperaturas analisadas. Fazendo-se uma média entre os valores de concentração entre 900 a 1620 minutos para cada temperatura, encontrou-se um valor de concentração de equilíbrio para cada temperatura estudada.

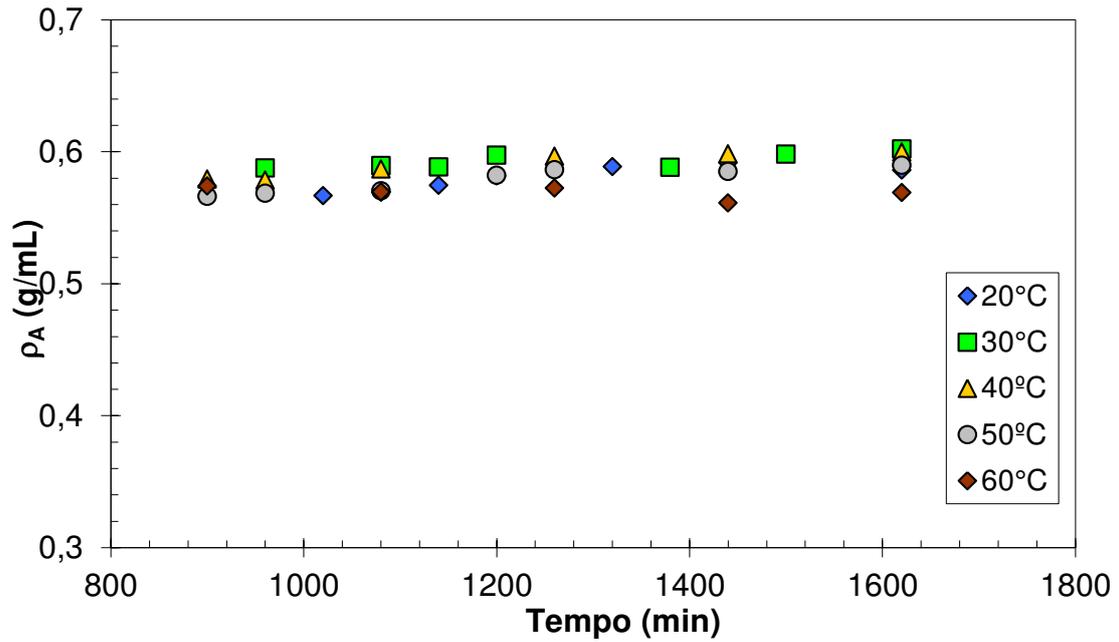


Figura 5.10: Dados de concentração em regime permanente.

Os valores obtidos da concentração de equilíbrio a cada temperatura foram apresentados na Figura 5.10, demonstrados em função da temperatura. Observou-se um comportamento praticamente constante, sendo adequadamente representados por um valor médio de 0,58 g/mL, na faixa de temperatura estudada.

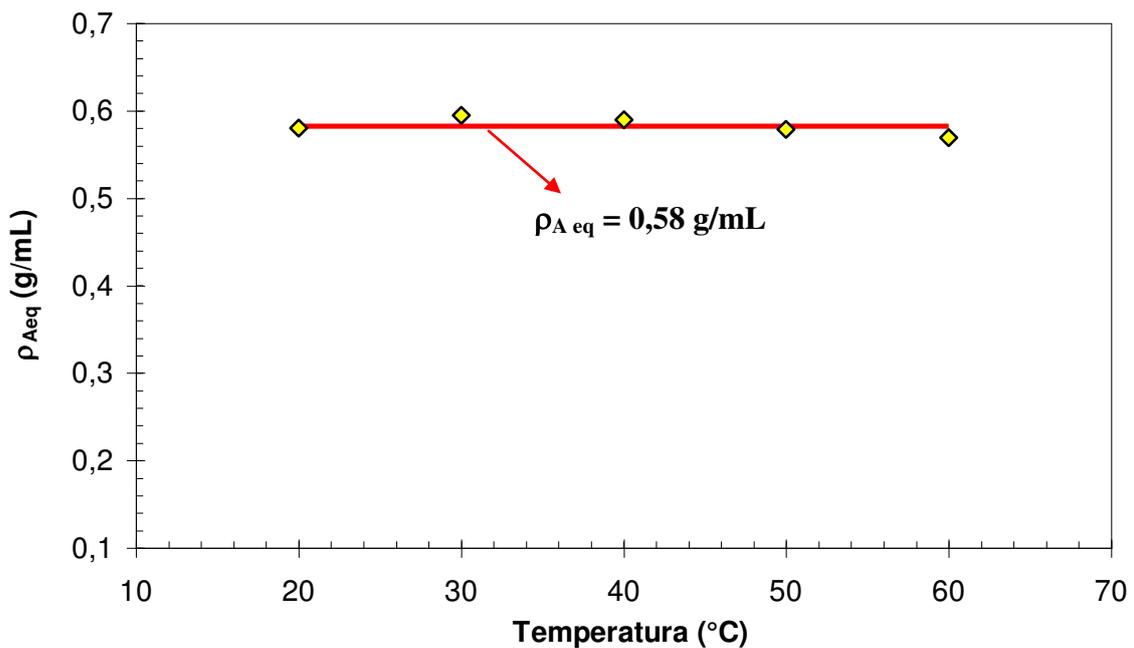


Figura 5.11: Concentração de equilíbrio em função da temperatura.

5.5 Comparação da ervilha com outros grãos

A hidratação de grãos por imersão direta em água líquida tem sido um processo de muito interesse e foco de estudo de muitos autores aos quais podem citar: Coutinho 2006 (soja) ; Saya e colaboradores, 2001 (grão de bico); Lin, 1993 (arroz branco); Maskan, 2002 (trigo). Na Figura 5.12 estão apresentadas curvas de hidratação de vários grãos, obtidas pelos autores mencionados, juntamente a esses dados também está demonstrada a curva de hidratação de ervilha obtida neste trabalho. Observaram-se diversos comportamentos no umedecimento de diferentes grãos. Em relação à curva de hidratação de ervilha: a soja hidratou numa taxa mais acelerada e apresentou uma maior umidade de equilíbrio; o trigo hidratou numa taxa mais lenta, mas tendeu a uma maior umidade de equilíbrio; o arroz branco tanto hidratou numa menor taxa quanto tendeu a uma menor umidade de equilíbrio; o grão de bico apresentou um comportamento muito similar ao da ervilha.

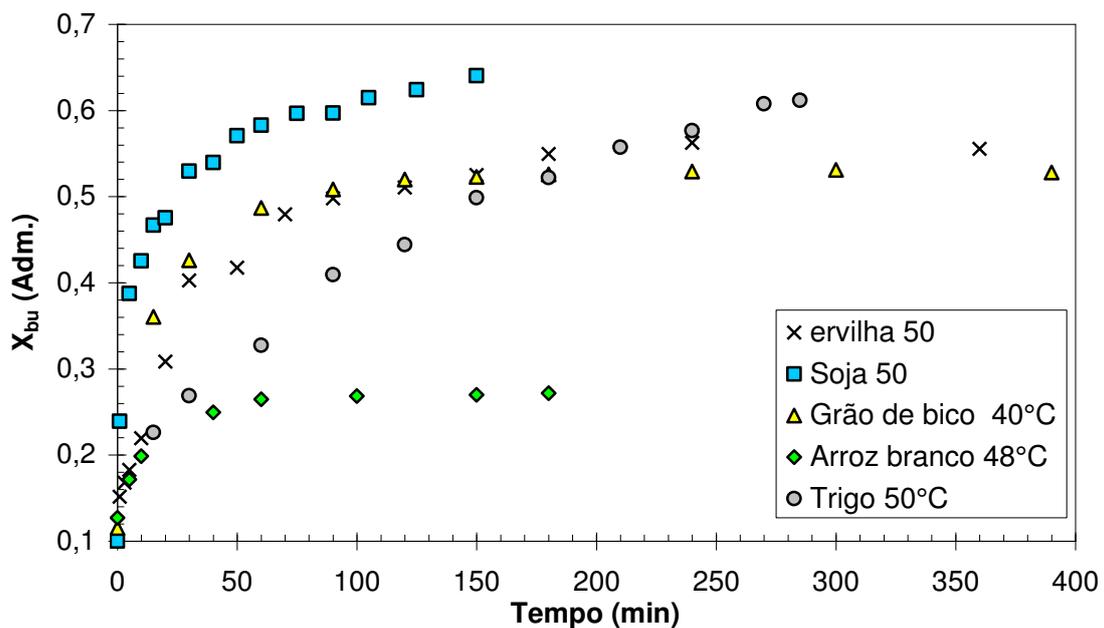


Figura 5.12: umidade em função do tempo em diversos grãos.

5.6 Comparação quanto à forma de hidratar grãos de ervilha.

Há diferentes formas de elevar o teor de umidade dos grãos dentre os quais pode-se citar imersão em água líquida e hidratação por atmosfera úmida. A forma adotada para hidratar os grãos depende dos processos posteriores em

que os grãos são submetidos, do teor de umidade que deve ser alcançado e da dinâmica requerida pelo processo. Conforme a Figura 5.13, a curva de hidratação obtida por Dadgar (2005) à temperatura de 20°C por meio do contato dos grãos em uma atmosfera com 90% de umidade relativa, apresentou uma taxa de hidratação muito menos acelerada do que a hidratação por imersão direta em água líquida. Em um dia de hidratação (1440 minutos) por atmosfera úmida atingiu um teor de umidade de apenas 30%, umidade na qual é alcançada em aproximadamente 30 minutos por imersão direta em água líquida. Outro aspecto a salientar, é que na hidratação por atmosfera úmida é alcançado o equilíbrio com um teor de umidade menor do que na hidratação por água líquida. Sendo assim, a hidratação por atmosfera úmida não é apropriada quando se deseja alcançar baixos teores de umidade, porém, tem a vantagem de ser mais preciso quando se deseja que os grãos tenham umidade em torno de 10 a 30% .

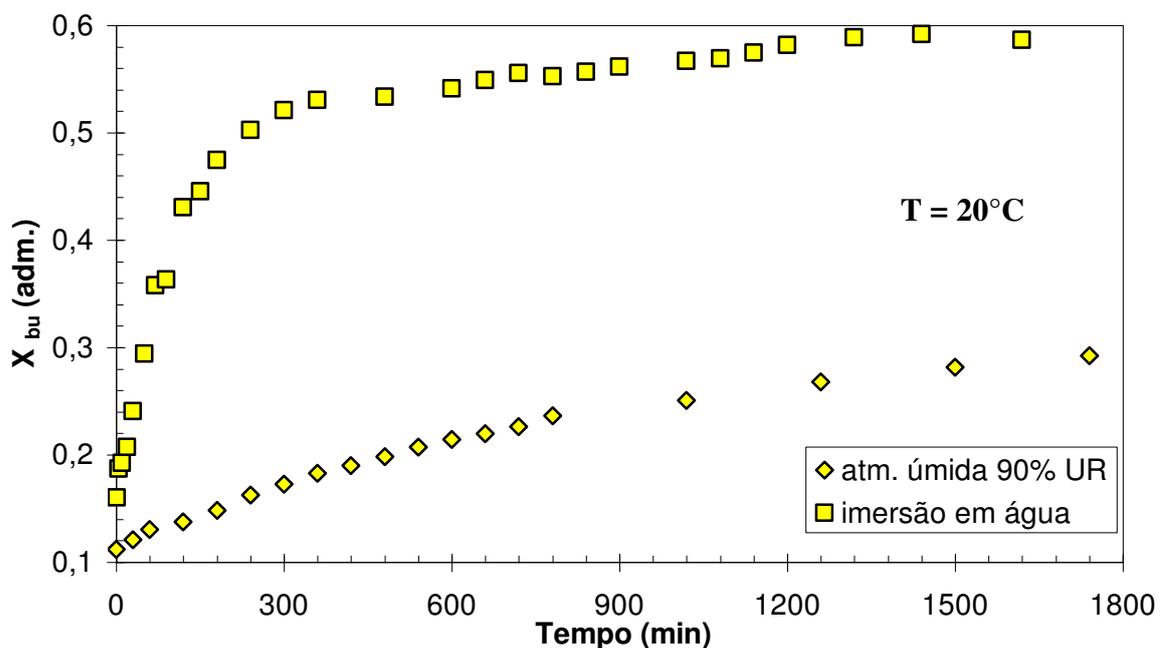


Figura 5.13: Comparação entre formas de hidratação de ervilhas.

5.7 Comparação entre hidratação e reidratação

Geralmente a ervilha após ser colhida passa por um processo de secagem a fim de preservar o grão durante o seu estoque. Porém, muitos processos requerem grãos com elevados teores de umidade, sendo necessário à devida reidratação. Krokida e Kouris (2003) fizeram primeiramente ensaios de secagem, na qual a ervilha perdia quase todo o seu teor de umidade e imediatamente reidratava os grãos. Na Figura 5.14 estão apresentados os dados obtidos por Krokida frente aos dados obtidos neste trabalho para uma temperatura de 40°C, observou-se que a taxa de umedecimento na reidratação é mais acelerada, embora em tempo maiores de hidratação os dois casos tenderam ao mesmo valor, pois a reidratação não alterou a concentração de equilíbrio.

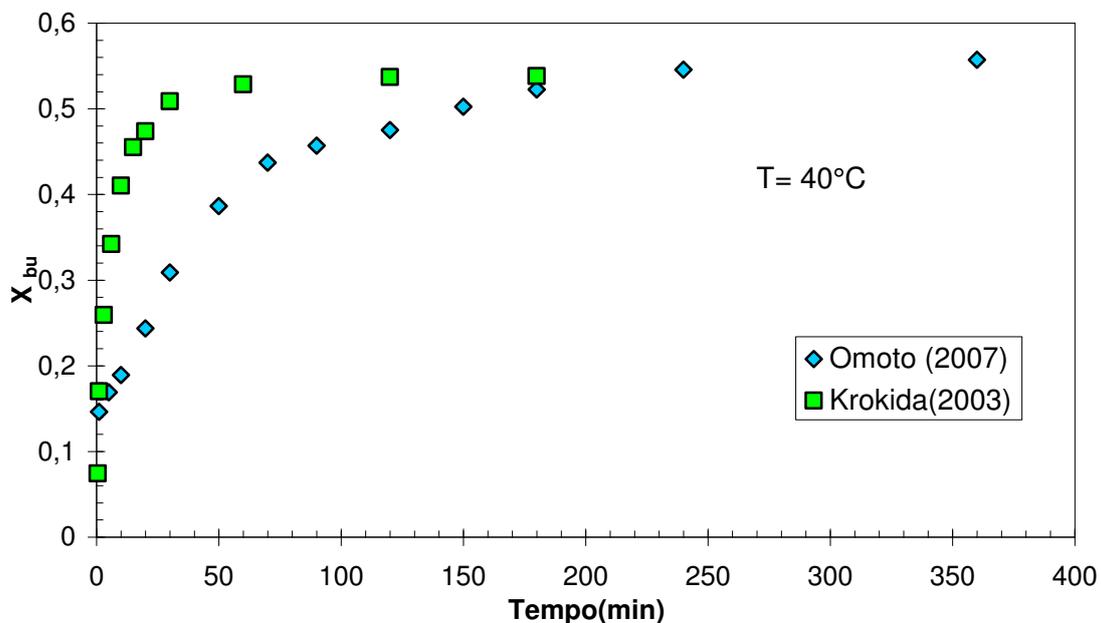


Figura 5.14: Comparação entre hidratação e reidratação de ervilhas.

5.8 Comparação dos dados obtidos com dados de literatura.

Os dados de hidratação de ervilha obtidos neste trabalho foram comparados com dados de hidratação de Klamcynska et al (2001), para uma temperatura de 20°C. Conforme a Figura 5.15 observa-se que há grande similaridade entre os dois dados de hidratação. Nos dados de literatura obteve concentração em função do tempo equivalente aos valores obtidos neste trabalho tanto durante a hidratação quanto no equilíbrio. Esta equivalência

entre os resultados obtidos neste trabalho e por outro autor reforça ainda mais que o método experimental é adequado e os dados obtidos são precisos e confiáveis.

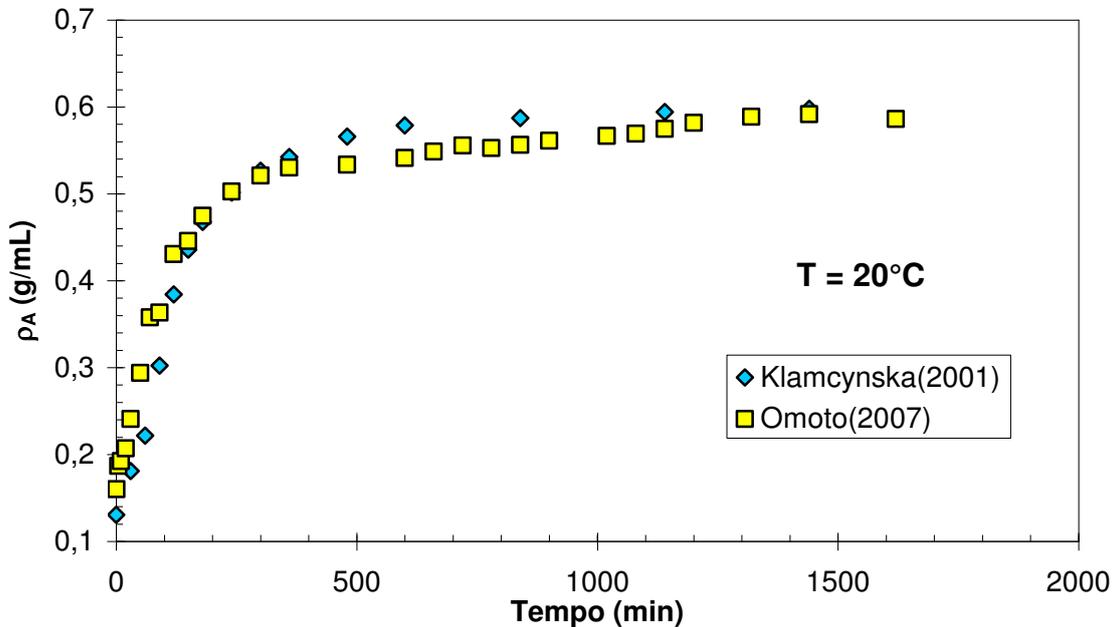


Figura 5.15: Comparação dos dados obtidos com a literatura.

5.9. Perdas de sólidos na hidratação

Os sólidos perdidos decorrentes da dissolução da massa de ervilha para a solução onde os grãos estavam de molho, foram acompanhados por medidas de massa conforme descrito no capítulo 4. Observou-se que a solução que os grãos ficaram imersos, após a hidratação, tinha um aspecto gelatinoso. Este aspecto foi mais aparente nos recipientes em que os grãos ficaram imersos por um maior tempo e também nas temperaturas mais elevada.

A perda de sólidos solúveis (PS) foi calculada em relação à massa inicial da ervilha conforme representado na Equação 5.11.

$$PR = \frac{PS}{m_0} \quad (5.11)$$

Na Figura 5.16 está demonstrada a perda de massa relativa (PR) em função do tempo de hidratação para temperatura de 50°C. A perda de sólido teve um comportamento não linear com o tempo e pode ser correlacionada por

uma equação de 2º grau ($PR = -8.10^{-5} \cdot t^2 + 0,0046t + 0,0019$) com um coeficiente de correlação de 0,98. Observou-se que a perda de sólidos totais, nesta temperatura, foi de em torno de 7% da massa inicial do grão. Apesar de constatar a perda de massa no grão isto pouco influi no valor da umidade do grão, pois quando massa de sólido é deslocada do grão carrega junto consigo umidade provavelmente no mesmo teor que encontrado no grão, porém nas temperaturas mais elevadas, em que a perda de sólidos é maior observou-se uma pequena influência na concentração de equilíbrio.

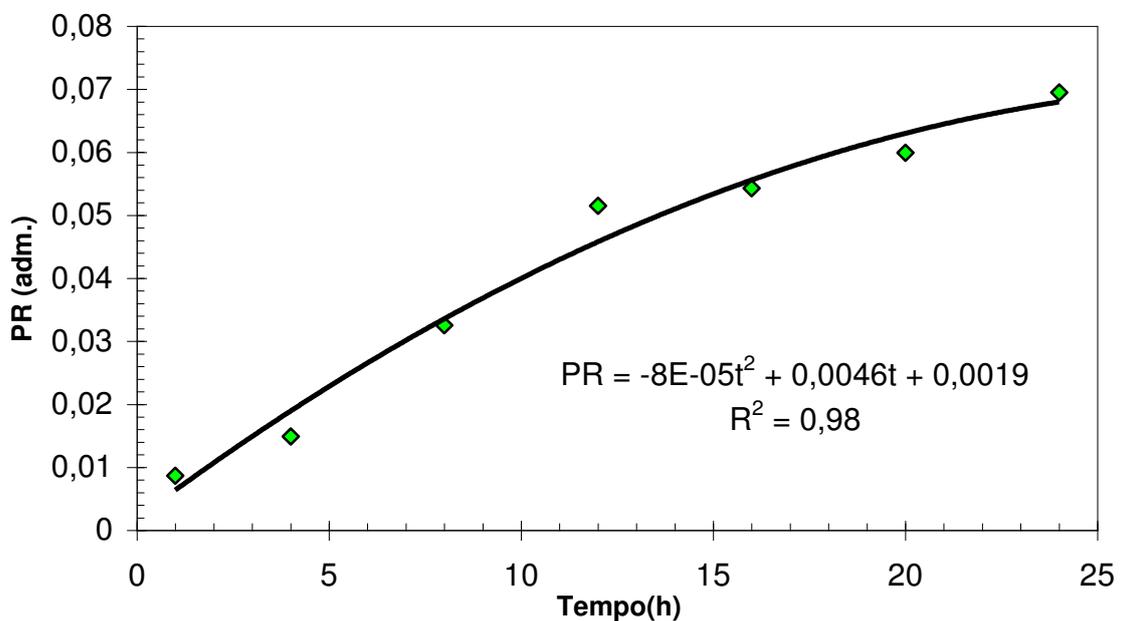


Figura 5.16: Perda relativa de massa no grão.

A perda de massa foi identificada apenas nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, e foi em torno de 3% para 40°C e 9% para 60°C. Para as temperaturas de 20 e 30°C a perda de massa foi inferior a 1% concordando com o que foi observado por Gurtas e colaboradores (2000) em seu estudo de hidratação com grão de bico e feijão, o qual constatou que os sólidos solúveis perdidos é inferior a 1% da matéria seca para baixas temperaturas.

5.10. Análise da variação do volume do grão.

Alguns modelos de hidratação que serão demonstrados neste trabalho, necessitam de uma relação funcional do volume com a concentração ou tempo.

Desta forma foi admitido que o volume (V) variasse proporcionalmente a massa do grão (M) segundo a Equação 5.12.

$$\begin{aligned} \Delta V &= \alpha \Delta M \\ V - V_{ss} &= \alpha(M_E - M_{SS}) = \alpha M_{H_2O} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Em que: V_{ss} é o volume do grão seco e α é uma constante de proporcionalidade, M_E a massa do grão de ervilha hidratado. A Equação 5.12 também pode ser reescrita de outra maneira, conforme a Equação 5.13.

$$V = \frac{M_{SS}}{\rho_{erv}} + \alpha M_{SS} X_{BS} \quad (5.13)$$

O volume medido como discutido no Capítulo 4, foi relacionado como função da umidade em base seca. Conforme a Figura 5.17, o volume do grão possui um comportamento segundo uma equação de uma reta ($V = 0,180X_{BS} + 0,182$) frente à umidade com um coeficiente de correlação de 0,98. Partindo-se da Equação 5.13 e tomando-se os valores de densidade de ervilha ($\rho_{erv} = 1,00$ g/mL) e dos coeficiente linear e angular da Figura 5.17 encontrou-se os valores de $M_{SS} = 0,180$ g e $\alpha = 1,01$ mL/g.

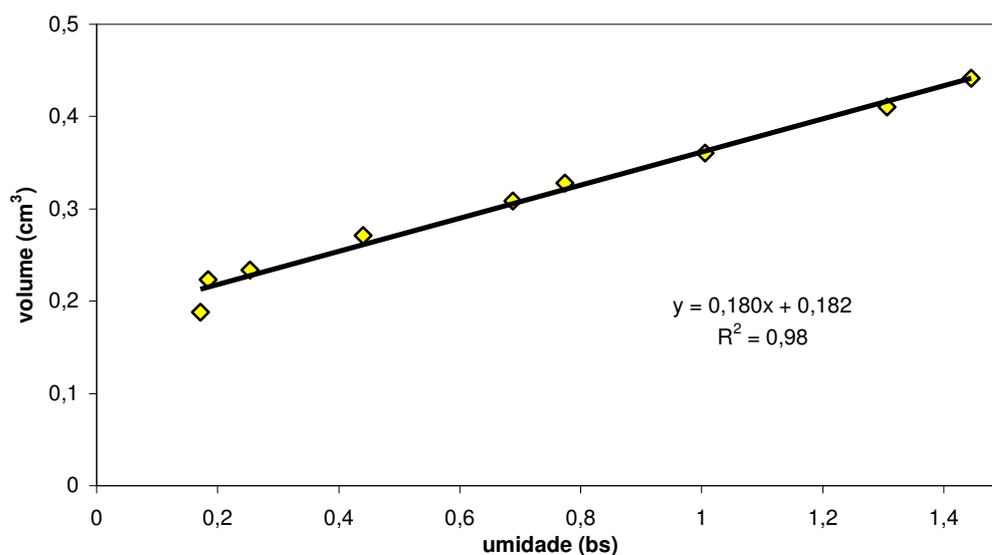


Figura 5.17: Variação do volume do grão.

5.11. Conclusões

A densidade do grão de ervilha não variou com o teor de umidade, o qual foi calculado um valor próximo à massa específica da água (1g/cm^3).

Foi observado que a coleta de dados de umidade em função do tempo por pesagem direta dos grãos hidratados (método2) obteve resultados equivalentes ao método clássico de secagem na estufa por 24h (metodo1).

Constatou-se que a água adsorvida na superfície da ervilha tem um valor máximo de 7% em relação ao peso do grão nos instantes iniciais, porém em intervalos de tempos maiores este valor máximo não passa de 3%.

Os dados de concentração em função do tempo, obtidos neste trabalho, são precisos e adequados. Apresentou resultados equivalentes entre ensaios preliminares e réplicas, com desvios inferiores a 5% entre os dois ensaios.

Observou-se que a concentração de água na ervilha na condição de equilíbrio sofreu pequena influência com a temperatura. Calculou-se um valor médio para a concentração de equilíbrio de $0,58\text{ g/mL}$.

Observou diferentes comportamentos da curva de hidratação obtida por diferentes autores, para diferentes tipos de grãos, inclusive grãos de ervilha por diferentes métodos de hidratação. Porém, os dados obtidos neste trabalho foram equivalentes aos encontrados por Klamcyska e colaboradores (2001), mostrando ainda mais, que método experimental foi adequado.

Conclui-se que a perda de sólidos durante a hidratação é significativa apenas nas temperaturas mais elevadas (acima de 7% para temperaturas superiores a 50°C). Para temperaturas inferiores a 30°C a perda de sólidos é desprezível.

6. MODELOS EMPÍRICOS

Os modelos empíricos são geralmente desenvolvidos a partir de simples correlações matemáticas dos dados experimentais. Na prática, é altamente empregada devido a sua simplicidade, fácil resolução matemática e por muitas vezes representarem bem o processo de hidratação. Porém, não se baseiam em fundamentos físicos ou em teorias de transferência de massa. Neste trabalho os modelos empíricos foram aplicados e validados para a hidratação de grão de ervilha.

6.1 Modelo de Singh e Kulshrestha (1987)

Singh e Kulshrestha (1987) desenvolveram um modelo com apenas um parâmetro para descrever o comportamento da curva de absorção de água em grãos de soja e guandu (*Cajanus cajan*). A Equação 6.1 representa o modelo de Singh em termos de concentração em função do tempo.

$$\rho_A^* = \frac{\rho_{Aeq} - \rho_A(t)}{\rho_{Aeq} - \rho_{A_0}} = \frac{1}{K_{ES}t + 1} \quad (6.1)$$

Em que ρ_A a concentração de água (g/mL), t é o tempo de hidratação, K_{ES} , é um parâmetro de ajuste da Equação 6.1, os subscritos eq e 0 são referentes ao equilíbrio e ao início da hidratação, respectivamente. Neste trabalho este modelo será chamado simplesmente como modelo de SINGH por fim de simplificação.

6.2 Modelo de Peleg (1988)

Peleg (1988) propôs um modelo para sorção de água com dois parâmetros, o qual está apresentado na forma de concentração em função do tempo a partir da Equação 6.2.

$$\rho_A(t) = \rho_0 + \frac{t}{(K_{EP1} + K_{EP2}t)} \quad (6.2)$$

Em que: ρ_A é a concentração de água, K_{EP1} e K_{EP2} são as constantes do modelo de Peleg. Neste trabalho este modelo será chamado simplesmente como modelo de PELEG por fim de simplificação.

6.3 Ajuste dos parâmetros dos modelos empíricos

O modelo de Singh e Kulshrestha (1987) pode ser rearranjado na forma linear, invertendo-se ambos os membros da Equação 6.1, obtendo-se a Equação 6.3.

$$\frac{1}{\rho_A^*} = \frac{\rho_{Aeq} - \rho_{A0}}{\rho_{Aeq} - \rho_A(t)} = K_{ES}t + 1 \quad (6.3)$$

O parâmetro K_{ES} do modelo de Singh pode ser facilmente obtido pelo coeficiente angular da reta $1/\rho_A^*$ versus t . O valor da concentração de equilíbrio (ρ_{Aeq}) foi admitido com sendo a encontrada experimentalmente para todas as temperaturas ($\rho_{Aeq} = 0,58$ g/mL), como discutido no capítulo 5.

Na Figura 6.1 está representado o ajuste do parâmetro K_{ES} , tomado como um exemplo na temperatura de 30°C, com um intervalo de tempo de hidratação de 180 minutos (3 horas). Nestas condições o valor encontrado foi para K_{ES} de $0,0213 \text{ min}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,98. Em todas as temperaturas estudadas pode-se ajustar K_{ES} utilizando-se o mesmo método, produzindo coeficientes de correlações na ordem de 0,96 a 0,99. Os valores de K_{ES} ajustados em todas as temperaturas estão demonstrados na Tabela 6.2.

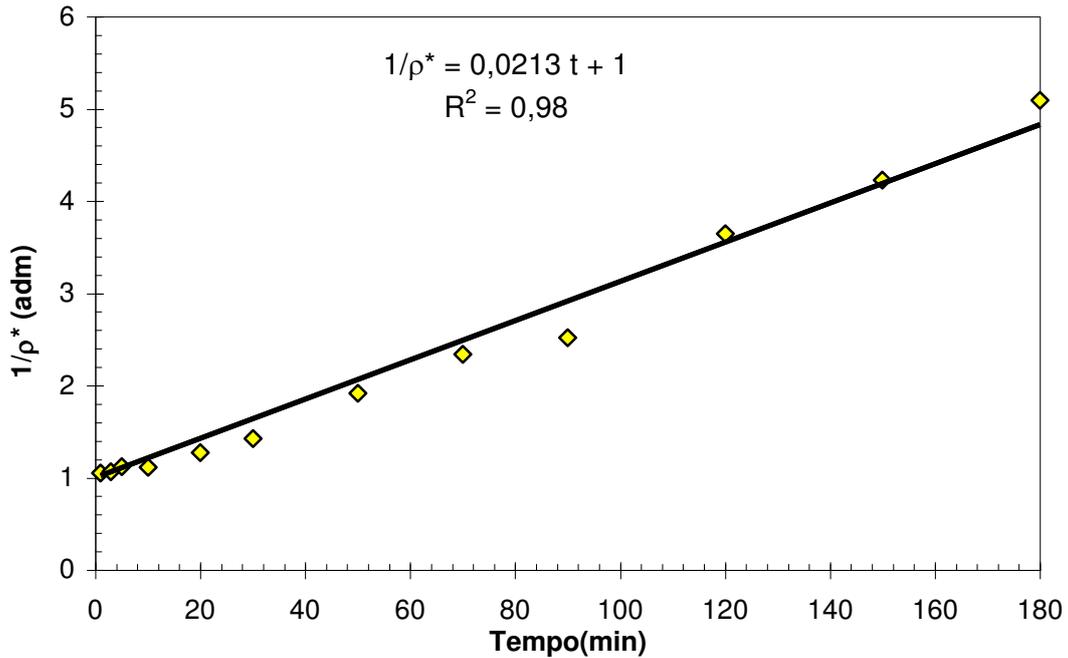


Figura 6.1: SINGH - Ajuste do parâmetro K_{ES}

Uma limitação verificada no ajuste de parâmetros da equação de Singh é o fato de haver instabilidade matemática no cálculo de ρ_A^* próximo do valor da concentração de equilíbrio, neste caso foram utilizados apenas dados em regime transiente para avaliar K_{ES} . Por esse motivo, os ajustes foram feitos em tempos inferiores a 180 minutos.

O modelo de Peleg (Equação 6.2) também foi linearizado, obtendo-se a Equação 6.4, desta forma os parâmetros K_{EP1} e K_{EP2} podem ser determinados, respectivamente, por meio do coeficiente angular e linear da reta $1/(\rho - \rho_o)$ versus $1/t$.

$$\frac{1}{\rho_A - \rho_{Ao}} = K_{EP2} + \frac{K_{EP1}}{t} \quad (6.4)$$

Os parâmetros K_{EP1} e K_{EP2} da Equação 6.4 foram ajustados num intervalo de tempo entre 30 min e 1620 min (27horas). Os valores de 0 a 30 minutos não foram utilizados no ajuste devido à instabilidade matemática causada no cálculo de $1/(\rho_A - \rho_{Ao})$, expressão que tende ao infinito quando a concentração de água na ervilha é próxima da concentração inicial (ρ_{Ao}).

A Figura 6.2 apresenta o ajuste dos parâmetros de Peleg na temperatura de 60°C. Como é possível observar, obtiveram-se valores de 37,76 min⁻¹ para K_{EP1} e 2,32 mL/g para K_{EP2} com um coeficiente de correlação de 0,98. Em todas as temperaturas estudadas foram ajustados os parâmetros seguindo a mesma metodologia utilizada na temperatura de 60°C e obtiveram-se coeficientes de correlação entre 0,95 e 0,99. Os valores encontrados de K_{EP1} e K_{EP2} no ajuste em todas as temperaturas estudadas estão demonstrados na Tabela 6.1

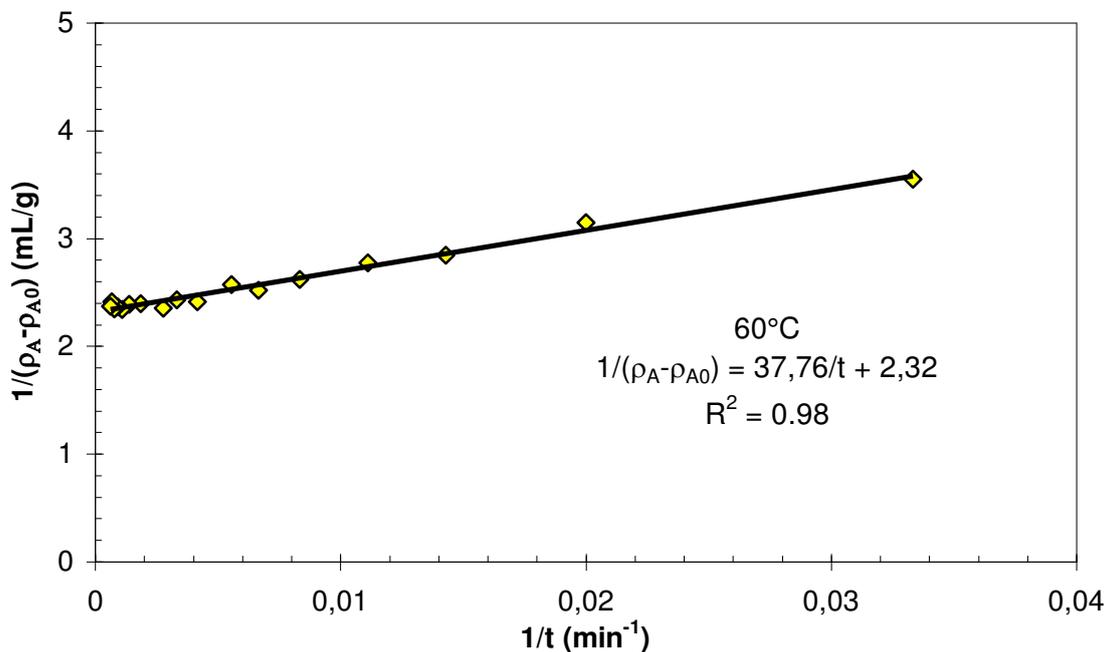


Figura 6.2: PELEG - Ajuste dos parâmetros K_{EP1} e K_{EP2} .

Tabela 6.1: Valores dos parâmetros dos modelos empíricos

T (°C)	Peleg				Singh			
	K_{EP1} (mL/g.min)	K_{EP2} (mL/g)	ϕ^2_{180} (g ² /mL ² .10 ³)	ϕ^2_{1620} (g ² /mL ² .10 ³)	K_{ES} (min ⁻¹ .10 ³)	ϕ^2_{180} (g ² /mL ² .10 ³)	ϕ^2_{1620} (g ² /mL ² .10 ³)	
20	241,66	2,00	3,99	12,29	14,50	3,51	9,43	
30	153,12	2,06	1,96	3,95	21,30	5,17	10,28	
40	111,72	2,13	3,64	5,57	28,60	10,67	12,90	
50	53,71	2,28	8,65	9,78	40,80	7,70	8,85	
60	37,76	2,32	1,95	2,42	51,00	1,29	2,26	
Soma dos desvios quadráticos			20,19	34,01	28,33			43,73
n			58	125	58			125

Os valores dos parâmetros ajustados nos modelos empíricos em diferentes temperaturas de hidratação estão demonstrados na Tabela 6.1. Em que os subscritos 180 e 1620 são os desvios quadráticos acumulados entre os valores preditos pelo modelo e dados experimentais em 180 minutos e 1620 minutos respectivamente e n é o número total de pontos que foram utilizados no calculado os desvios quadráticos. Observa-se que em ambos os intervalos de tempo, o modelo de Peleg apresentou menores desvios quadráticos em relação ao modelo de Singh: 0,0202 contra 0,0283 em 180 min e 0,0340 contra 0,0431 em 1620 min. Pode-se perceber que tanto no modelo de Singh quanto o de Peleg acumulou-se maiores desvios em tempos inferiores a 180 minutos.

Na Figura 6.3 estão sendo representadas às simulações dos modelos de Sing e Peleg no intervalo de tempo de 180 min para as temperaturas de 20, 40 e 60°C. Observou-se que ambos os modelos representaram as principais tendências experimentais da hidratação de grãos de ervilha. Porém, o modelo de Peleg ($\phi^2 = 2,02 \cdot 10^4 \text{ Kg}^2/\text{m}^6$) teve melhor ajuste em relação ao modelo de Singh ($\phi^2 = 2,83 \cdot 10^4 \text{ Kg}^2/\text{m}^6$). Esta diferença no ajuste pode ser justificada pelo fato do modelo de Peleg (Equação 6.2) ter dois parâmetros de ajuste enquanto o modelo de Singh (Equação 6.1) ter apenas um.

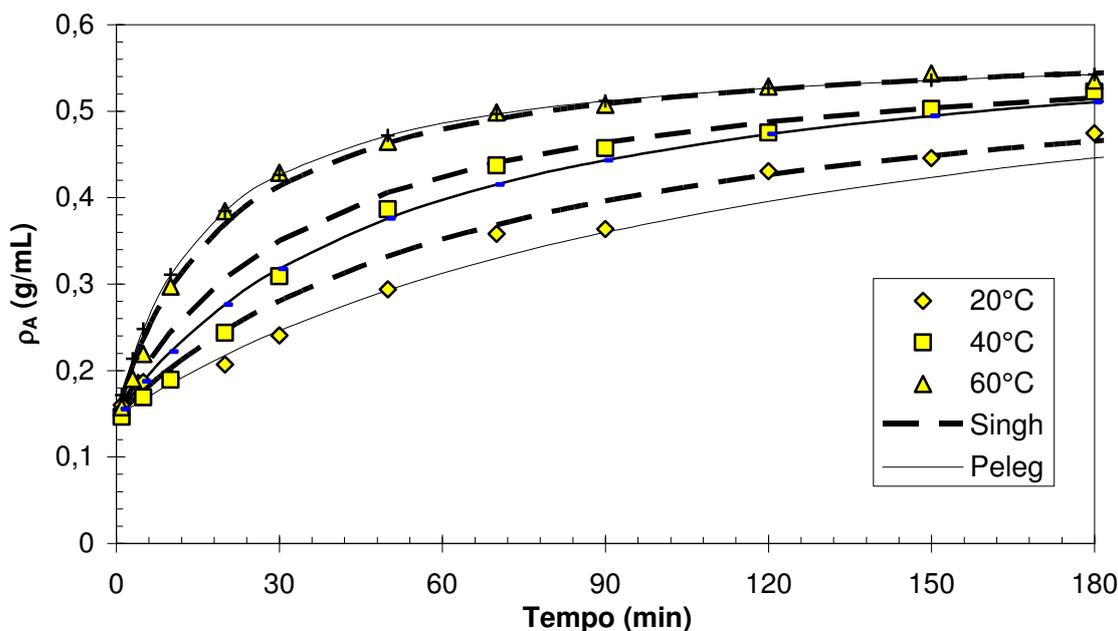


Figura 6.3: Simulação dos modelos empíricos em 180 min.

6.4 Influência da temperatura no modelo de Singh

O parâmetro K_{ES} , o qual está apresentado os seus valores na Tabela 6.1, foi ajustado por uma função da temperatura de acordo com a Equação 6.5. Conforme pode verificar na Figura 6.4, obtiveram-se valores de B_{ES}^* e E' de 571 min^{-1} e 3097 K^{-1} respectivamente, resultando em um coeficiente de correlação de 0,99.

$$\ln(K_{ES}) = \ln(B_{ES}^*) - \frac{E'}{T} \quad (6.5)$$

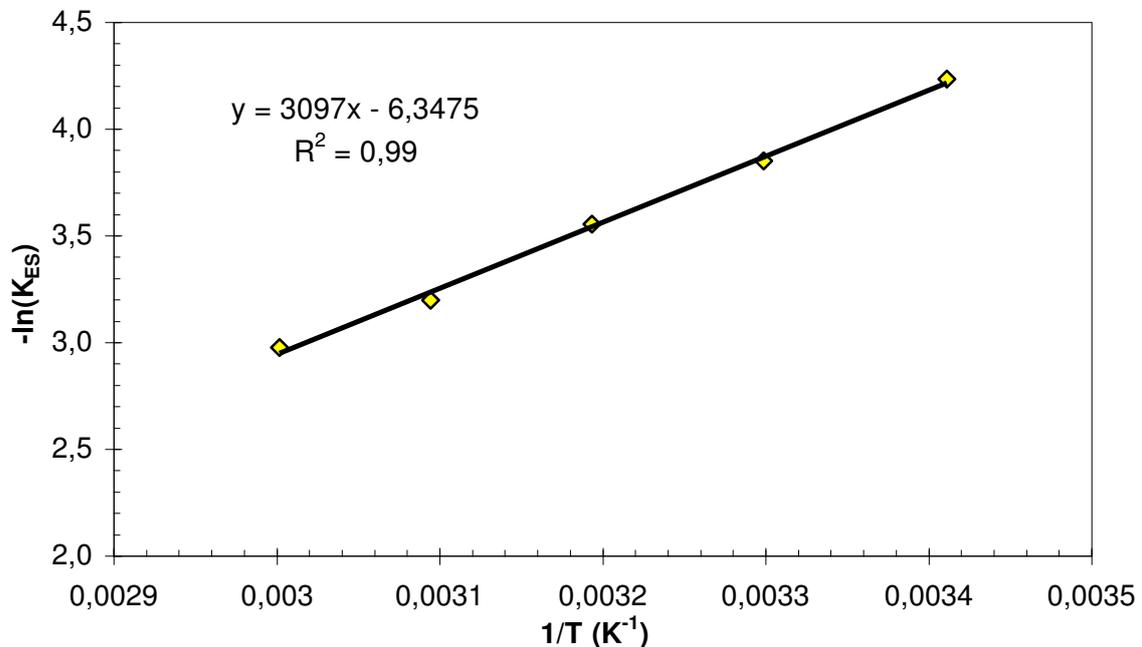


Figura 6.4: SINGH – Ajuste K_{ES} com a temperatura

Na Figura 6.5 está apresentada a simulação da Equação 6.5 admitido que $B_{ES}^* = 571 \text{ min}^{-1}$ e $E' = 3097 \text{ K}^{-1}$, frente os dados ajustados, observa-se que o parâmetro K_{ES} teve um comportamento exponencial em função da temperatura e a Equação 6.5 foi capaz de descrever o parâmetro K_{ES} em função da temperatura.

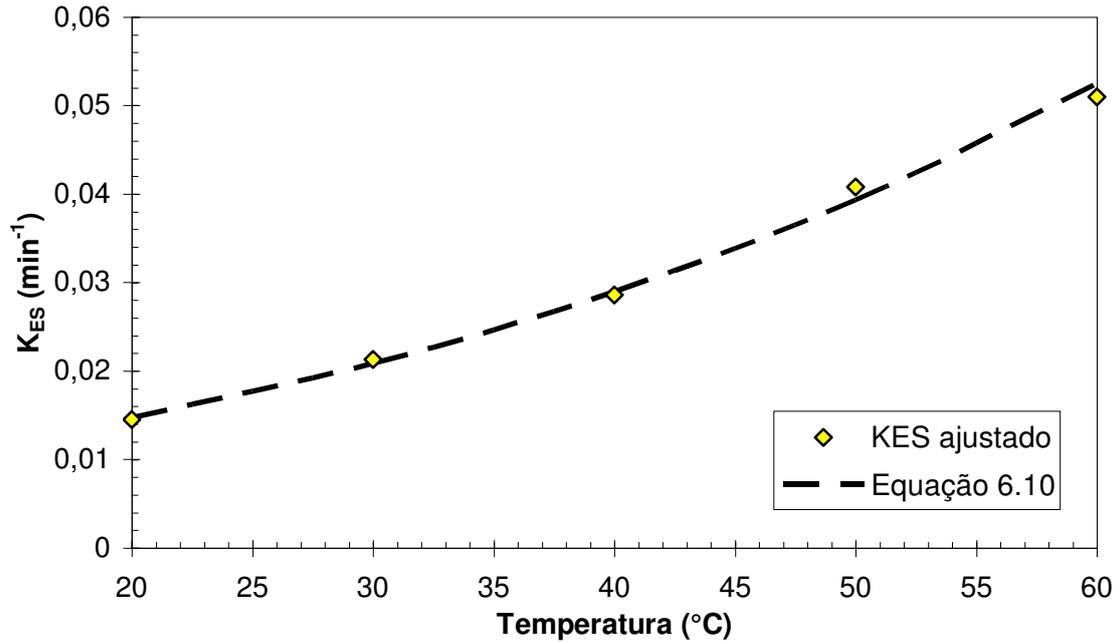


Figura 6.5: SINGH – Simulação de K_{ES} com a temperatura

O tempo em que a ervilha alcança a condição de equilíbrio (t_{eq}) pode ser calculado admitindo-se na Equação 6.1 que t_{eq} é alcançado quando $\rho_A = 0,99 \rho_{Aeq}$ chegando-se na Equação 6.6.

$$t_{eq} = \frac{1}{K_{ES}} \left(99 - 100 \frac{\rho_{Ao}}{\rho_{Aeq}} \right) \quad (6.6)$$

Na Figura 6.6 é apresentado o comportamento de t_{eq} com a temperatura, calculado a partir da Equação 6.6 e da correlação de K_{ES} . O tempo de equilíbrio variou inversamente com a temperatura num intervalo de 2500 minutos (42h) a 600 minutos (10h) para temperaturas entre 20 e 60°C.

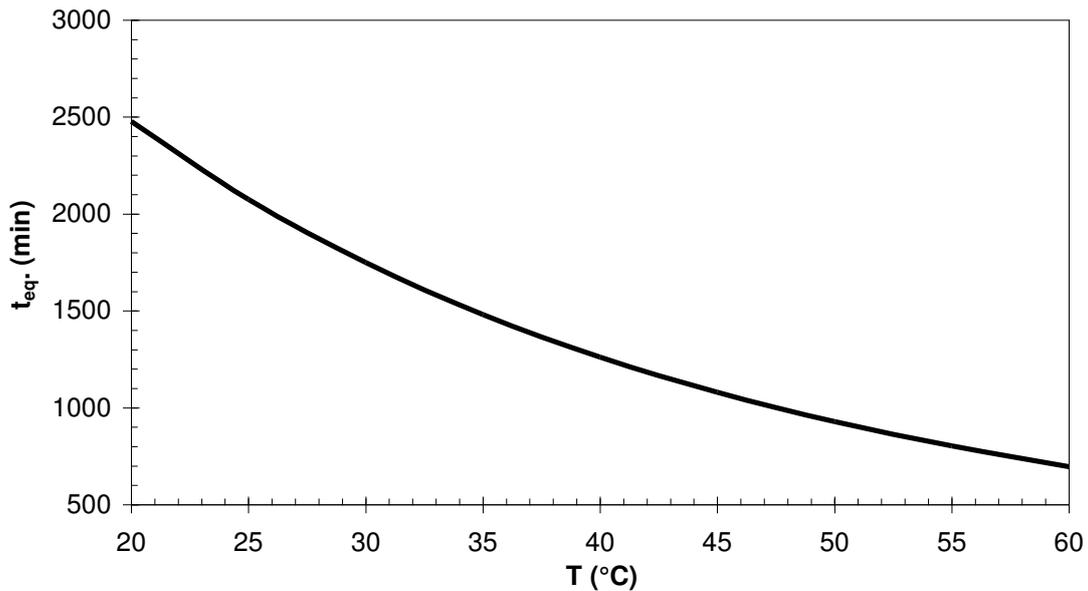


Figura 6.6: SINGH - t_{eq} em função da temperatura

6.6 Influência da temperatura no modelo de Peleg

O parâmetro K_{EP2} apresentou um comportamento de uma reta frente à variação de temperatura de hidratação ($K_{EP2} = 8,58 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,81$) com um coeficiente de correlação de 0,97, conforme pode verificar a partir da Figura 6.7.

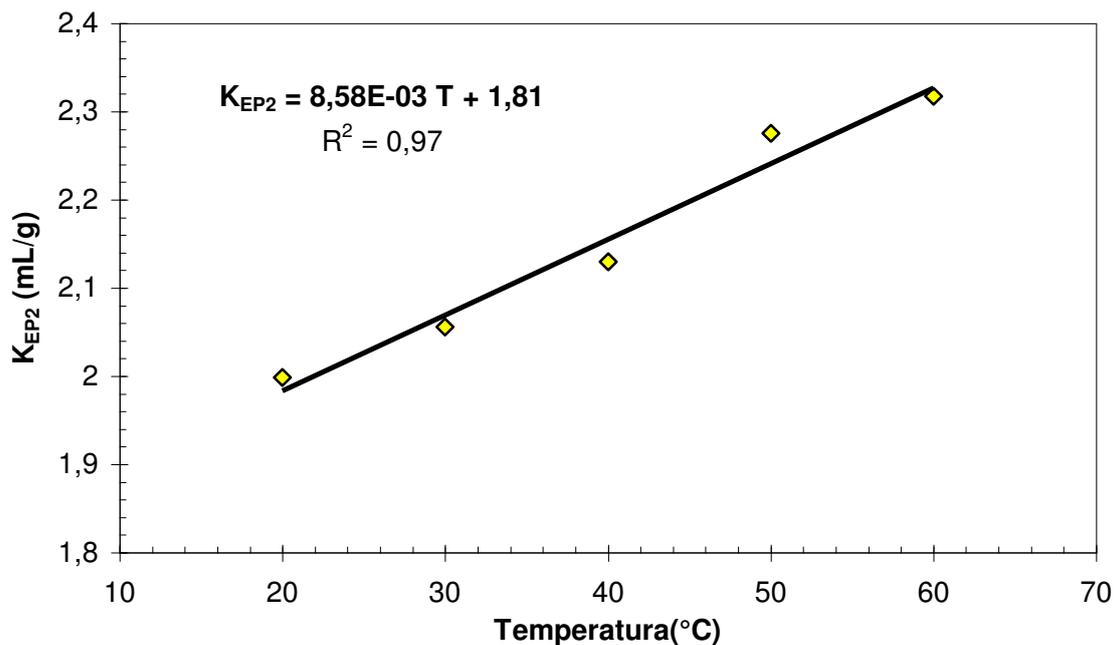


Figura 6.7: PELEG – Ajuste de K_{EP2} com a temperatura

O parâmetro K_{EP1} foi ajustado a partir da Equação 6.7. Conforme pode observar na Figura 6.7, obtiveram-se valores de B_{EP}^* e E' de $3,46 \cdot 10^{-5}$ mL.min/g e $4638,3 \text{ K}^{-1}$ respectivamente. Constatando-se que o parâmetro K_{EP1} é adequadamente correlacionado pela equação 6.7.

$$\ln(K_{EP1}) = \ln(B_{EP}^*) + \frac{E'}{T} \quad (6.7)$$

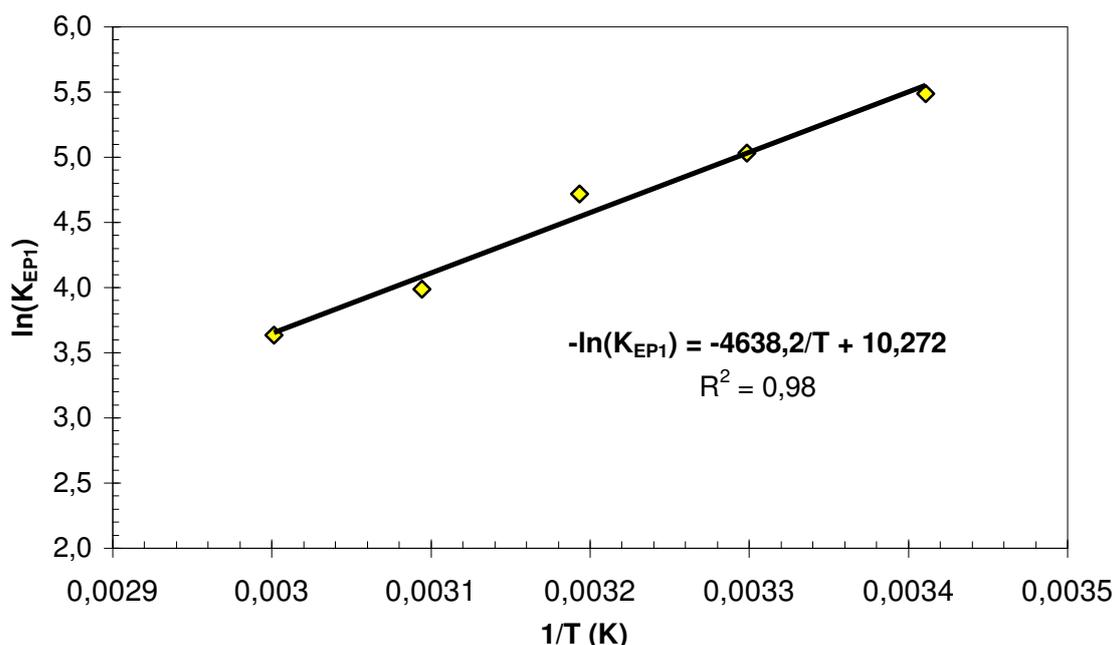


Figura 6.8: PELEG – ajuste de K_{EP1} com a temperatura

6.7 Modelos empíricos generalizados.

Os modelos empíricos generalizados de Singh e de Peleg correspondem as Equações 6.1 e 6.2 com os seus parâmetros (K_{ES} , K_{EP2} e K_{EP1}) calculados a partir das Equações 6.6 e 6.7 e os devidos parâmetros ajustados com a temperatura. A Figura 6.8 apresenta as simulações dos modelos empíricos generalizados nas temperaturas de 20, 40 e 60°C num intervalo de tempo de 1620 min (27h). Observou-se que os dois modelos foram capazes de estimar dados de concentração de água na ervilha ao longo do tempo na faixa de temperatura estudada, porém o modelo de Peleg ($\phi^2 = 0,0362 \text{ g}^2/\text{mL}^3$) representou melhor os dados experimentais em relação ao modelo de Sing ($\phi^2 = 0,0451 \text{ g}^2/\text{mL}^3$).

Os desvios dos modelos empíricos generalizados foram representados na Figura 6.10. Pode-se constatar que ambos os modelos têm maiores erros nas menores concentrações e ambos os modelos puderam representar o processo de hidratação com um desvio de 15% em relação à maioria dos dados experimentais.

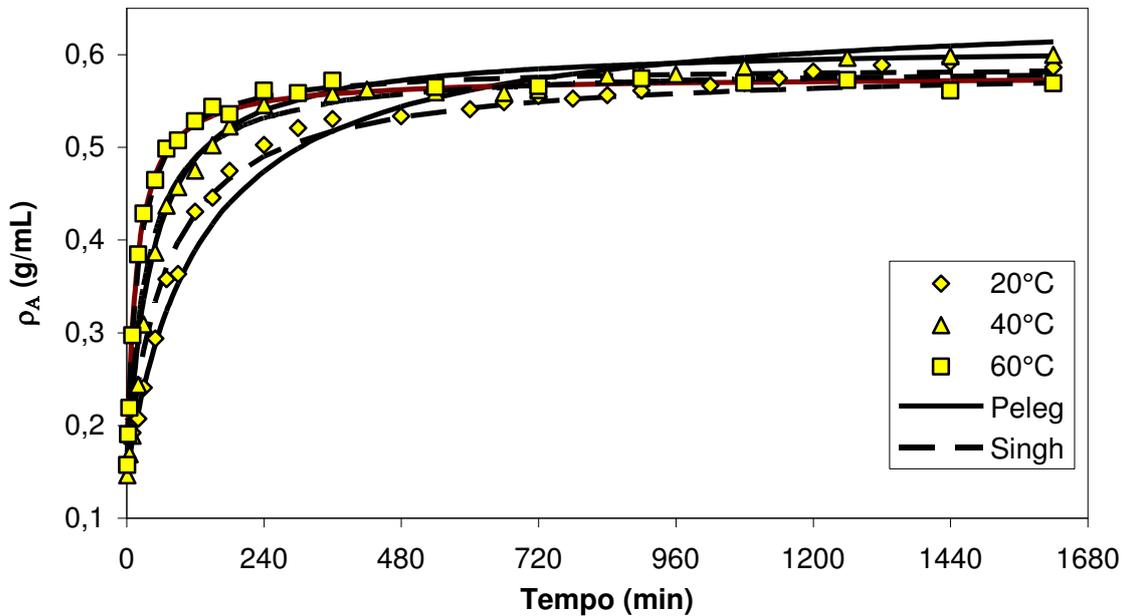


Figura 6.9: Simulação de modelos empíricos generalizados

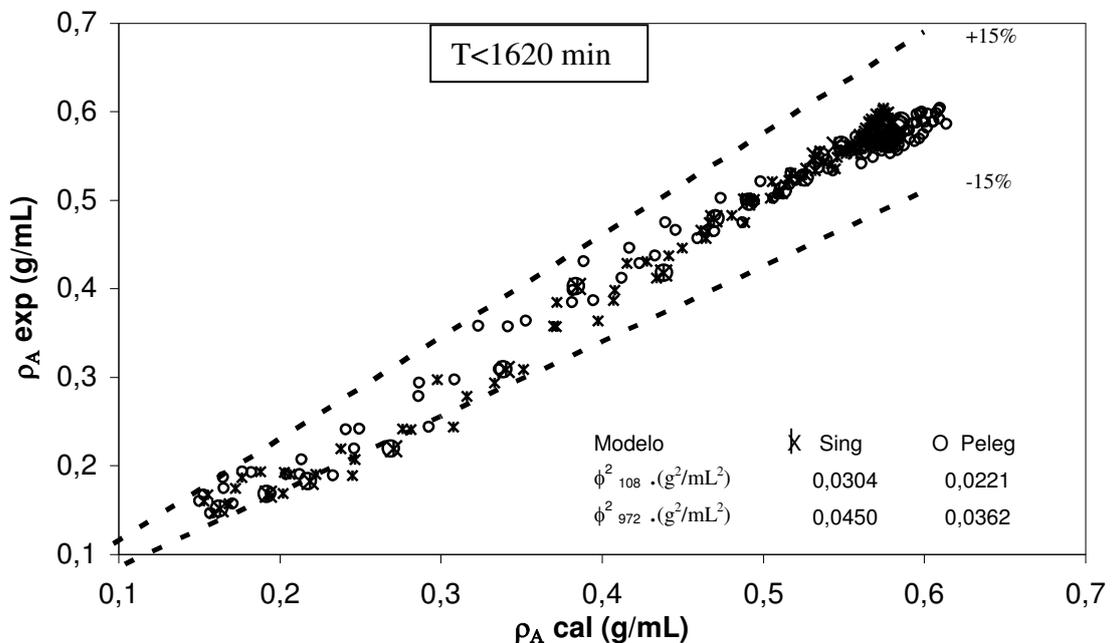


Figura 6.10: Desvios dos modelos empíricos generalizados em relação a dados experimentais

Um breve resumo dos resultados obtidos a partir dos modelos empíricos está apresentado na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Resumo dos modelos Empíricos

	Singh	Peleg
Parâmetros	K_{ES}	$K_{EP1} ; K_{EP2}$
ϕ^2_{180} (ajuste ind.)	0,0283 g ² /mL ²	0,0202 g ² /mL ²
ϕ^2_{972} (ajuste ind.)	0,0437 g ² /mL ²	0,0340 g ² /mL ²
ϕ^2_{180} (generalizado)	0,0304 g ² /mL ²	0,0222 g ² /mL ²
ϕ^2_{972} (generalizado)	0,0451 g ² /mL ²	0,0362 g ² /mL ²
Vantagem:	É possível determinar t_{eq}	Não é necessário conhecer $\rho_{A\ eq}$ para ajustar o modelo
Desvantagem:	É preciso conhecer $\rho_{A\ eq}$ para ajustar o modelo	Não descreve o equilíbrio
Equivalência entre os dois modelos	O modelo de Peleg é semelhante ao de Singh quando os parâmetros são ajustados aos dados experimentais para valores próximos à concentração de equilíbrio	

6.8 Conclusões

Tanto o modelo de Peleg quanto o modelo de Singh representaram satisfatoriamente o processo de hidratação entre as temperaturas de 20 e 60°C, utilizando-se ajustes individuais de parâmetros.

O modelo de Singh foi representado a partir de ajuste de apenas um parâmetro (K_{ES}), o qual variou entre 0,0145 e 0,0510 min^{-1} . Correlacionou-se K_{ES} com a temperatura utilizando-se uma Equação exponencial com dois parâmetros que foram ajustados $B_{ES} = 571 \text{ min}^{-1}$ e $E' = 3097 \text{ K}^{-1}$.

No modelo de Peleg, foram ajustados dois parâmetros K_{EP1} e K_{EP2} . O segundo parâmetro apresentou um comportamento da equação da reta ($K_{EP2} = 8,58 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,81$) com a variação da temperatura. Enquanto K_{EP1} foi correlacionado com a temperatura a partir do ajuste de uma equação similar à de Arrhenius, obtendo-se $B^*_{EP} = 3,46 \cdot 10^{-5} \text{ mL} \cdot \text{min}/\text{g}$ e $E' = 4638,3 \text{ K}^{-1}$

O tempo para o qual os grãos de ervilha atingem a condição de equilíbrio, t_{eq} , calculado a partir do modelo de Singh decai acentuadamente com o aumento da temperatura, variando entre 2500 e 600 minutos na faixa de temperaturas de 20 e 60°C, respectivamente.

Os modelos generalizados obtidos em ambos os modelo empíricos representaram às principais tendências do processo de hidratação com um desvio máximo de 15%.

7.0 MODELOS DE PARÂMETROS CONCENTRADOS E VOLUME CONSTANTE.

No Capítulo 6, foram apresentados modelos empíricos, os quais são obtidos a partir de simples correlações matemáticas, não se baseando em leis físicas. Neste capítulo, foram desenvolvidos modelos fenomenológicos aplicados à hidratação considerando-se as etapas elementares de transferência de massa por convecção em sistema de parâmetros concentrados. A grande vantagem destes modelos é que geralmente representam as principais tendências do processo até mesmo quando estão fora das condições experimentais em que foram validados.

Foram estudados quatro diferentes modelos de parâmetros concentrados e volume constante, mas cada modelo foi desenvolvido por diferentes hipóteses ou ajustados em diferentes condições, sendo que dois utilizaram o valor da concentração de equilíbrio obtida experimentalmente. Porém, o que todos estes modelos têm em comum é que partem de um mesmo modelo fundamental.

7.1 Modelo fundamental de parâmetros concentrados

Partindo-se de um balanço de massa em regime transiente para a água contida na ervilha, pode-se igualar o fluxo mássico (N_A), na superfície do grão, com o acúmulo de água no grão, segundo a Equação 7.1.1:

$$\frac{d(\rho_A V)}{dt} = N_A \cdot A \quad (7.1.1)$$

$$\text{Cl: } t=0 ; \rho_A = \rho_{A0}$$

Em que, V é o volume do grão (cm^3), ρ_A é a concentração de água na ervilha (g/cm^3), A é a área superficial do grão (cm^2).

Admitindo-se que a concentração de água no grão seja uniforme em cada instante de tempo e considerando-se que o fluxo mássico é proporcional à diferença de concentração entre duas fases (potencial hídrico), surgem duas maneiras distintas para o cálculo do fluxo mássico:

a) Considerando-se que o potencial hídrico dado pela diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração média interna ao grão ($\rho_{Aeq} - \rho_A$), desta forma o fluxo mássico é definido pela Equação 7.2.

$$N_A = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (7.1.2)$$

Sendo K_s o coeficiente de transferência de massa (cm/min) e ρ_{Aeq} é a concentração de equilíbrio alcançada no equilíbrio após um período de hidratação (quando $t \rightarrow \infty$).

b) Considerou-se que a força motriz da hidratação é a diferença entre a concentração da água que está externa ao grão e a concentração média dentro do grão com ($\rho_{H_2O} - \rho_A$), Em que ρ_{H_2O} pode ser visto como uma concentração na

qual é alcançada quando ocorre à diluição dos grãos na água, com isso o fluxo mássico fica representado a partir da Equação 7.1.3.

$$N_A = K'_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (7.1.3)$$

K'_s é o coeficiente efetivo de transferência de massa (cm/min).

Desta forma os modelos concentrados de volume constante foram desenvolvidos de acordo a tabela 7.1.1

Tabela 7.1.1 – modelos de parâmetros concentrados e volume constante.

Modelo	Fluxo mássico
MPC-CE1 (modelo de parâmetros concentrados com concentração de equilíbrio -1)	$N_A = K_S (\rho_{Aeq} - \rho_A)$ ρ_{Aeq} ajustado
MPC-CE2 (modelo de parâmetros concentrados com concentração de equilíbrio -2)	$N_A = K_S (\rho_{Aeq} - \rho_A)$ ρ_{Aeq} experimental
MPC-CA1 (modelo de parâmetros concentrados com concentração da água -1)	$N_A = K'_S (1 - \rho_A)$ K'_S constante
MPC-CA2 (modelo de parâmetros concentrados com concentração da água -2)	$N_A = K'_S (1 - \rho_A)$ K'_S variável

7.1.2 Solução Numérica e Ajuste dos Parâmetros dos Modelos.

Os modelos de parâmetros concentrados, composto pela Equação 7.1.1, possuem dois parâmetros (K_s ou K'_s e ρ_{eq}), que foram ajustados, de acordo com a particularidade de cada modelo aos dados de umidade obtidos numa dada temperatura: 20, 30, 40, 50, 60°C. Em quase todos os modelos utilizou-se o software MATLAB 7.0. para o ajuste de parâmetros.

Os diagramas detalhados mostrando as operações realizadas nos ajustes de parâmetros dos modelos estão apresentados individualmente em cada item, com as particularidades de cada modelo. De uma maneira geral, a solução e o ajuste de parâmetros dos modelos foram realizados simultaneamente por um algoritmo desenvolvido no MatLab. Inicialmente obteve-se um conjunto de valores calculados de concentração da água na ervilha ao longo do tempo ($t \times \rho_{cal}$), a partir da integração numérica do modelo, empregando-se a rotina ode45 do MatLab. Juntamente a estes valores calculados, utilizou-se um conjunto de dados experimentais ($t \times \rho_{exp}$) para calcular a soma dos resíduos quadráticos, conforme dado a Equação 7.1.4, o qual define a função objetivo (ϕ^2) a ser minimizada.

$$\phi^2 = \sum_1^n (\rho^i_{Acalc} - \rho^i_{Aexp})^2 \quad (7.1.4)$$

Na maioria dos modelos utilizados neste trabalho, o critério de ajuste de parâmetro foi estabelecido como aquele que a função ajustada obteve o valor mínimo calculado da função objetivo, para isso foi empregado à rotina fminsearch do MatLab.

7.2. Modelo de parâmetros concentrados com concentração de equilíbrio 1 (MPC-CE1)

O modelo MPC-CE é obtido derivando a Equação 7.1.1, admitindo-se volume do grão constante, dado pela Equação 7.2.1.

$$\frac{d(\rho)}{dt} = \frac{3K_S}{r_o} (\rho_{eq} - \rho) \quad (7.2.1)$$

O modelo apresentado pela Equação 7.2.1 foi resolvido neste trabalho por duas maneiras distintas:

a) *com ajuste* ρ_{eq} - (MPC – CE1), que é apresentada no item 7.2. Foi ajustado simultaneamente dois parâmetros K_S e ρ_{eq} .

b) ρ_{eq} *médio experimental* - (MPC-CE2), que será apresentado no item 7.4, ajustou-se apenas um único parâmetro (K_S), sendo que ρ_{eq} foi admitido um valor experimental, calculado por meio de uma média entre todas as concentrações de equilíbrios obtidas em todas as temperaturas.

7.2.1 Sensibilidade paramétrica do modelo MPC-CE

O modelo MPC-CE é representado pela Equação 7.2.1 e pela condição inicial ($t = 0, \rho_A = \rho_{A0}$), possui dois parâmetros K_S e ρ_{Aeq} . A sensibilidade dos parâmetros foi analisada a partir das Figuras 7.2.1 e 7.2.2. Na Figura 7.2.1, fixou um valor de concentração de equilíbrio de 0,55 g/mL e simulou as curvas de hidratação para diferentes valores de K_S (entre $8,3 \cdot 10^{-8}$ e $1 \cdot 10^{-6}$ m/s). É possível observar que nos menores valores de K_S , o modelo MPC-CE apresenta uma mudança mais sensível no comportamento da concentração em função do tempo quando é dada uma pequena variação em K_S .

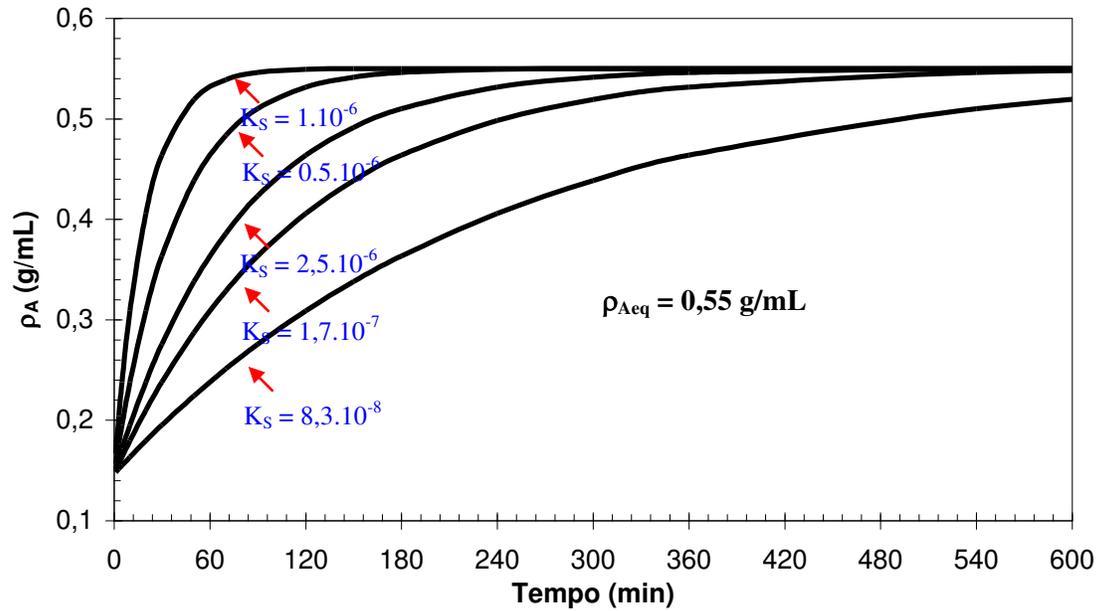


Figura 7.2.1: Sensibilidade do parâmetro K_S (m/s)

Na Figura 7.2.2, utilizou-se um valor de K_S de $2,5 \cdot 10^{-6}$ m/s e variaram-se valores de ρ_{Aeq} ente 0,45 e 0,65 g/mL, observou-se que a variação de concentração de equilíbrio afeta proporcionalmente a resposta do modelo variando tanto na concentração final como na taxa de hidratação ao longo do tempo.

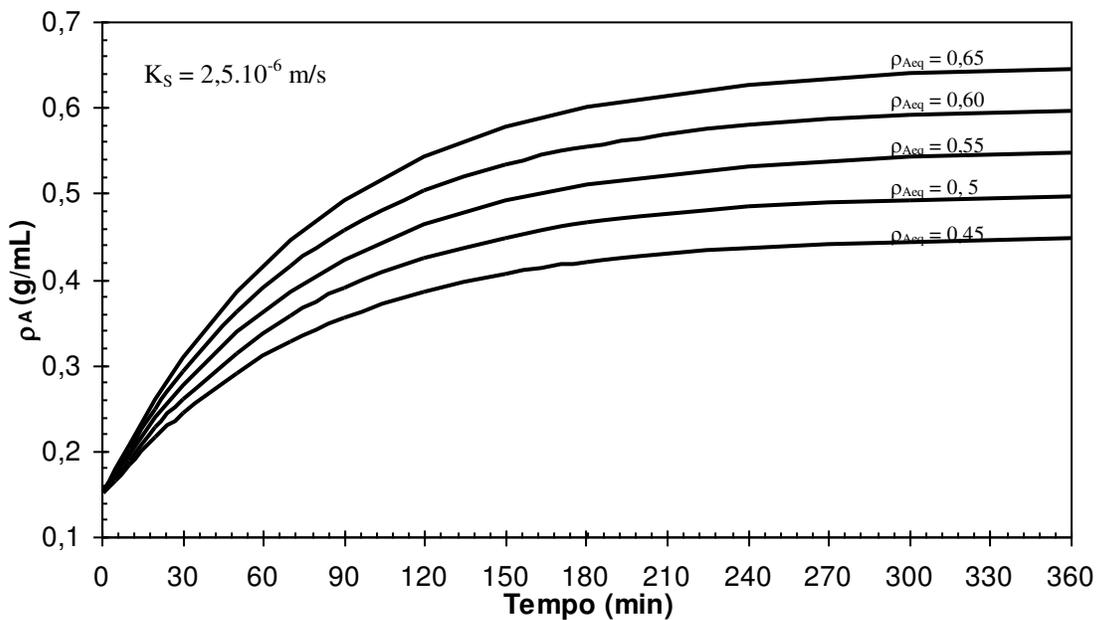


Figura 7.2.2: Sensibilidade do parâmetro ρ_{Aeq} (g/mL)

7.2.2 ajuste do modelo MPC – CE1

Depois de verificada a sensibilidade paramétrica, os dois parâmetros (K_s e ρ_{eq}) do modelo MPC-CE1, foram ajustados simultaneamente aos dados experimentais de concentração obtidos numa dada temperatura: 20, 30, 40, 50, 60°C. O diagrama detalhado mostrando as operações realizadas nos ajustes de parâmetros deste modelo está apresentado na Figura 7.2.1

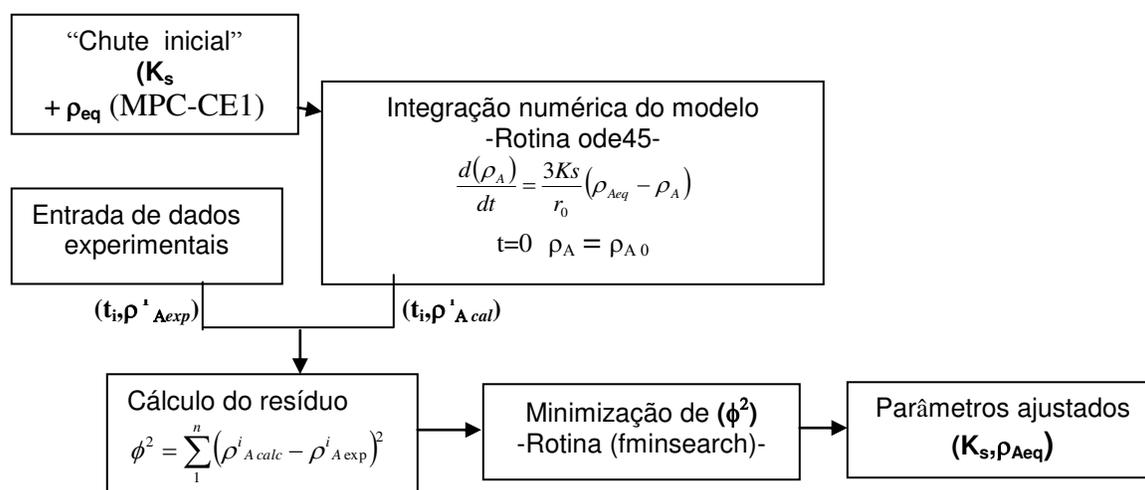


Figura 7.2.3; MPC-CE1 - Esquema da técnica de ajuste utilizada.

7.2.3 Resultados e discussão

Neste item serão analisados tanto aspectos experimentais como teóricos referentes aos modelos de hidratação de grãos de ervilha, os quais foram separados em sub-tópicos para uma melhor compreensão.

7.2.3.1. Simulação e Ajuste dos Parâmetros do Modelo

Os resultados das simulações do modelo frente aos dados experimentais estão apresentados na Figura 7.2.4, indicando que tanto o modelo proposto como as técnicas utilizadas na solução numérica e ajuste dos parâmetros são adequados.

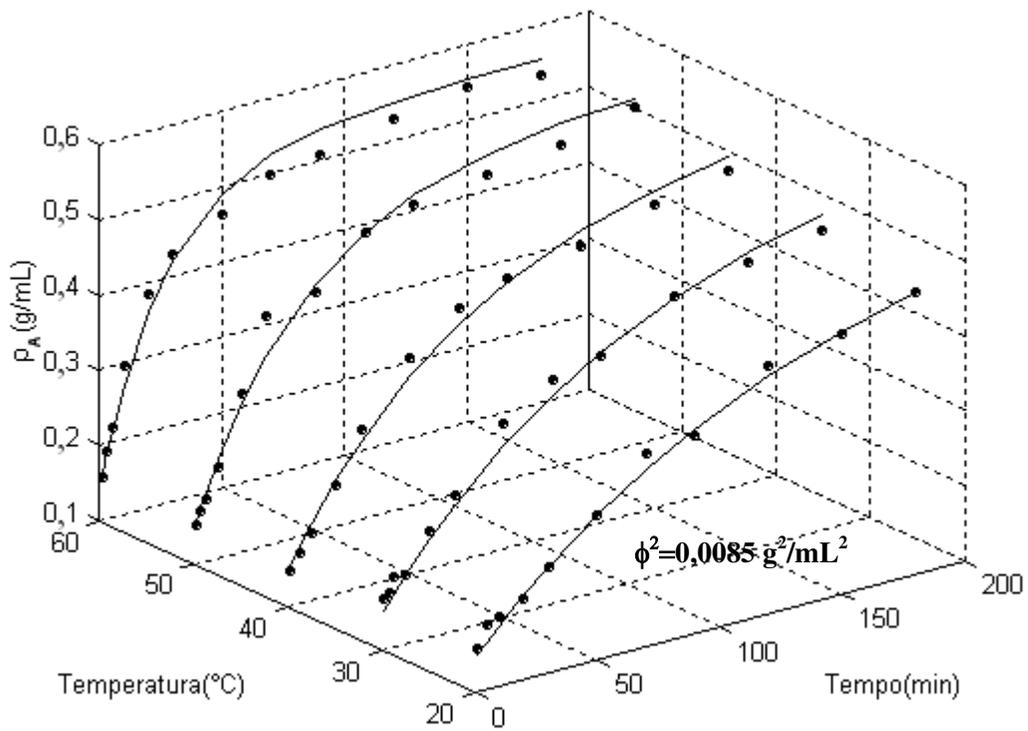


Figura 7.2.4: MPC-CE1 - Simulação do modelo frente aos dados experimentais

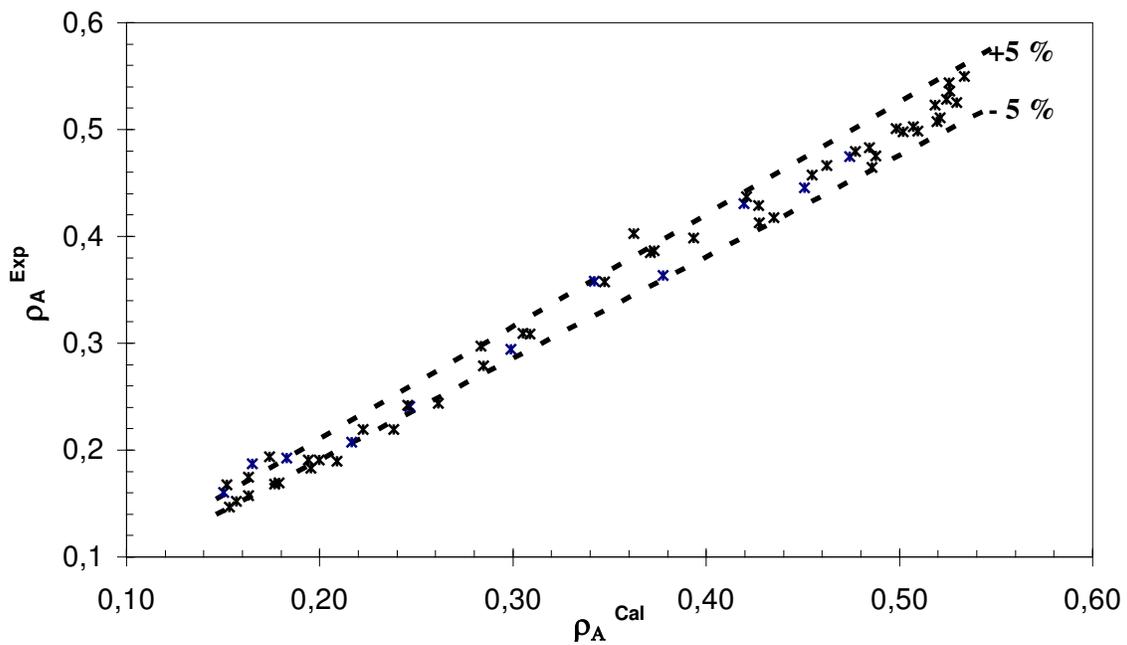


Figura 7.2.5: MPC-CE1 - Desvios do modelo frente aos dados experimentais

Inspecionando-se a Figura 7.2.5 pode-se obter uma visão global dos desvios do modelo frente aos dados experimentais para todas as temperaturas de hidratação. Constata-se que o modelo apresentou um bom ajuste, sendo capaz de descrever o processo de hidratação com um desvio máximo de $\pm 5\%$.

Os valores dos parâmetros do modelo, ajustados individualmente para cada temperatura de hidratação, juntamente com o seu erro quadrático reproduzido nas simulações, estão demonstrados na Tabela 7.2.1. Obteve-se valores de K_s entre 1×10^{-3} e 6×10^{-3} cm/min e ρ_{Aeq} em torno de 0,53 g/mL. Krokida e Marinos-Kouris (2002) obtiveram valores análogos de ρ_{Aeq} , em torno de 0,55 g/ml para reidratação de ervilha na faixa de temperatura entre 60 e 80°C.

Tabela 7.2.1: Parâmetros ajustados do modelo

T (°C)	$K_s \times 10^7$ (m/s)	ρ_{Aeq} (g/mL)	$\phi^2 \times 10^3$ (g ² /mL ²)	n
20	1,89	0,544	1,40	11
30	2,98	0,522	1,20	12
40	3,40	0,535	1,50	11
50	5,23	0,537	2,90	12
60	8,71	0,526	1,50	12
		Total	8,50	58

7.2.3.2. Influência da Temperatura Sobre os Parâmetros do Modelo

Os valores dos parâmetros ajustados, representados na Tabela 7.2.1 e os seus comportamentos frente à temperatura podem ser observados nas Figuras 7.2.6 e 7.2.7. Pode-se constatar que K_s apresenta um comportamento crescente em função da temperatura, o qual pôde ser bem correlacionado a partir do ajuste de uma equação matemática similar à de Arrhenius, Equação (7.1.1).

$$K_s = G \cdot \exp\left(-\frac{E'}{T}\right) \quad (7.2.2)$$

Os parâmetros G e E' foram ajustados por simples regressão linear da Equação 7.2.3, que corresponde à forma linearizada da Equação 7.2.2, obtendo-se assim valores de G e E' correspondentes a $3,05 \cdot 10^{-2}$ (m/s) e 3521 (K^{-1}), respectivamente, com um coeficiente de correlação de 0,96, conforme apresentado na Figura 7.2.6.

$$\ln(K_s) = \ln(G) - \frac{E'}{T} \quad (7.2.3)$$

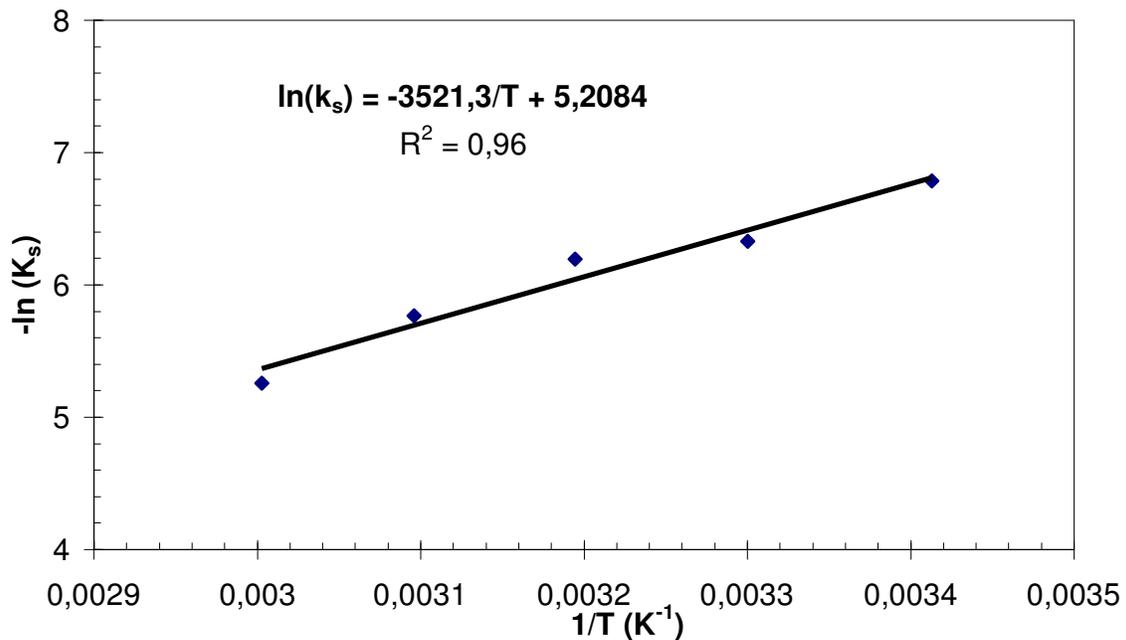


Figura 7.2.6: MPC-CE1 - Ajuste de K_s com a temperatura

Na Figura 7.2.7, pode-se observar o comportamento de K_s em função da temperatura e reafirmar que o modelo utilizado para representar K_s em função da temperatura é adequado.

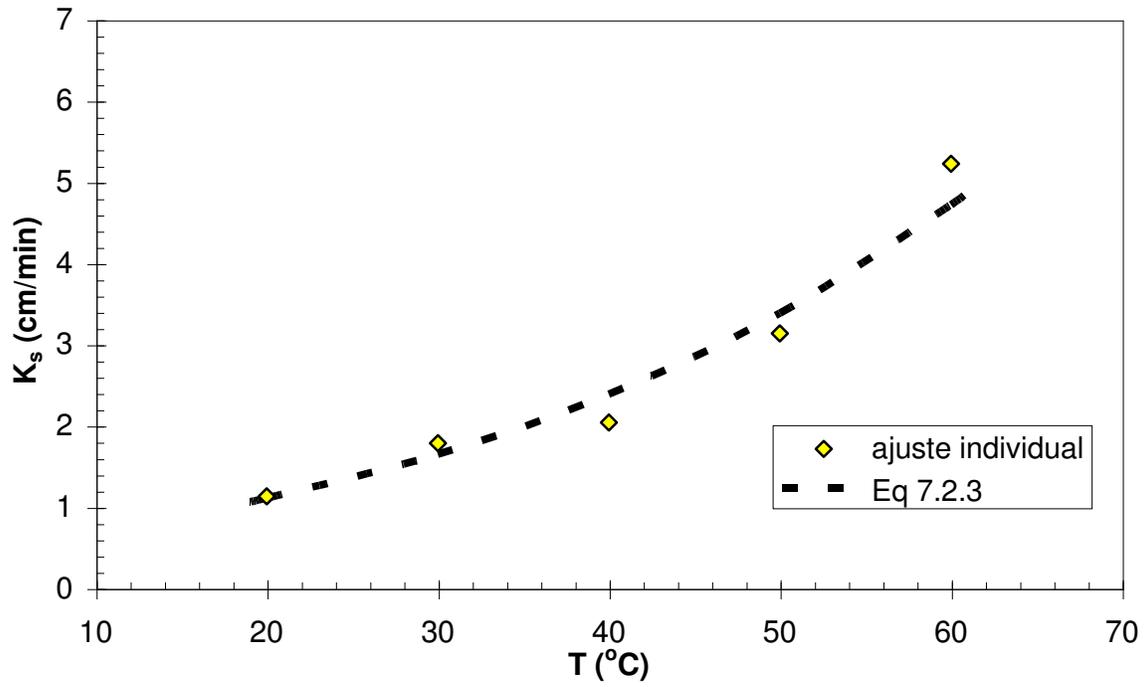


Figura 7.2.7: MPC-CE1 - Influência da temperatura sobre K_s

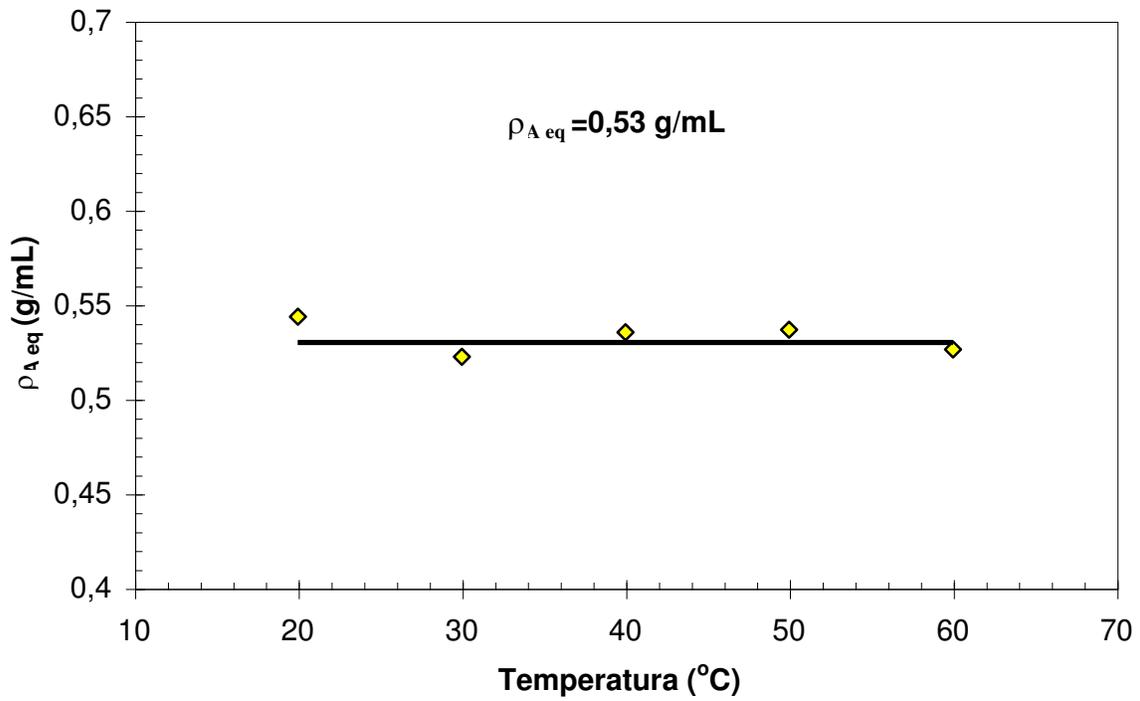


Figura 7.2.8: MPC-CE1 - Influência da temperatura sobre ρ_{Aeq}

Conforme pode observar pela inspeção da Figura 7.2.8, a temperatura não exerceu nenhuma influência significativa sobre a concentração de equilíbrio, ρ_{Aeq} . Desta forma, admitiu-se um valor constante para este parâmetro igual a 0,53 g/cm³, obtido a partir da média aritmética dos valores encontrados na faixa das temperaturas exploradas.

7.2.3.3. Influência da Temperatura Sobre t_{eq}

Considerando que tanto ρ_{Aeq} como K_s sejam constantes para uma dada temperatura de hidratação, pode-se integrar a Equação 7.2.1, obtendo-se a Equação 7.2.4.

$$\ln\left(\frac{\rho_{Aeq} - \rho_A}{\rho_{Aeq} - \rho_{AO}}\right) = -\frac{3K_s}{r_o} t \quad (7.2.4)$$

Definindo o intervalo para os grãos de ervilha alcançar a condição de equilíbrio (t_{eq}) como sendo aquele para o qual a umidade dos grãos atingem 99% da umidade de equilíbrio ($\rho_A = 0,99 \rho_{Aeq}$), pode-se reescrever a Equação 7.2.4 na forma da Equação 7.2.5.

$$t_{eq} = \frac{r_o}{3K_s} \ln\left(\frac{100(\rho_{Aeq} - \rho_{Ao})}{\rho_{Aeq}}\right) \quad (7.2.5)$$

Na Figura 7.2.8, pode-se observar o comportamento de t_{eq} em função da temperatura, obtido a partir da Equação 7.2.4, admitindo-se $\rho_{Aeq} = 0,53$ e $K_s = 0,0305 \cdot \exp(-3521/T)$. Observa-se que o aumento da temperatura provoca uma queda exponencial no intervalo de equilíbrio, o qual varia de 450 a 150 minutos para temperaturas entre 20 e 60°C.

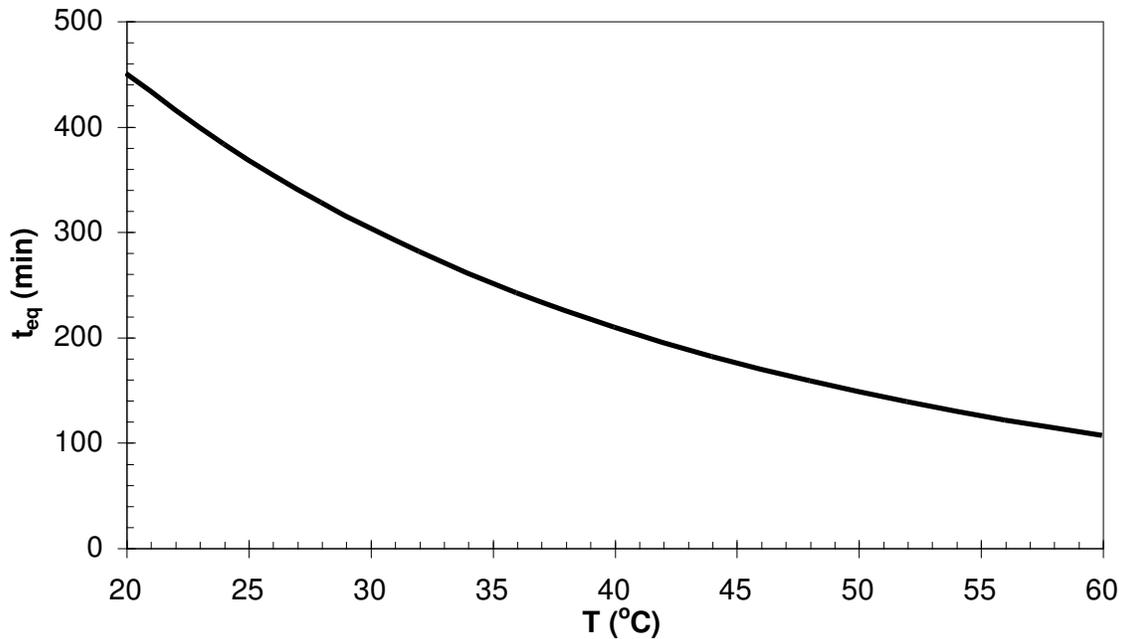


Figura 7.2.9: MPC-CE1 - Tempo de equilíbrio em função da temperatura.

7.2.3.4. Modelo Generalizado Para Hidratação

O modelo generalizado corresponde à Equação 7.2.1, a correlação de K_s em função da temperatura (Equação 7.2.2) e um valor médio para ρ_{Aeq} (0,53 g/mL). A simulação deste modelo é capaz de estimar a concentração de água na ervilha em diferentes condições de temperatura e de tempo da hidratação. A Figura 7.2.10 apresenta os resultados das simulações do modelo generalizado em função do tempo e da temperatura, sendo que a superfície esboçada na figura representa o campo de simulação do modelo, enquanto os pontos discretos correspondem aos valores experimentais obtidos neste trabalho. Observa-se que o modelo generalizado representou satisfatoriamente as principais tendências do processo de hidratação, apresentando um resíduo quadrático acumulado (ϕ^2) para todas as temperaturas de $0,0119 \text{ g}^2/\text{mL}^2$.

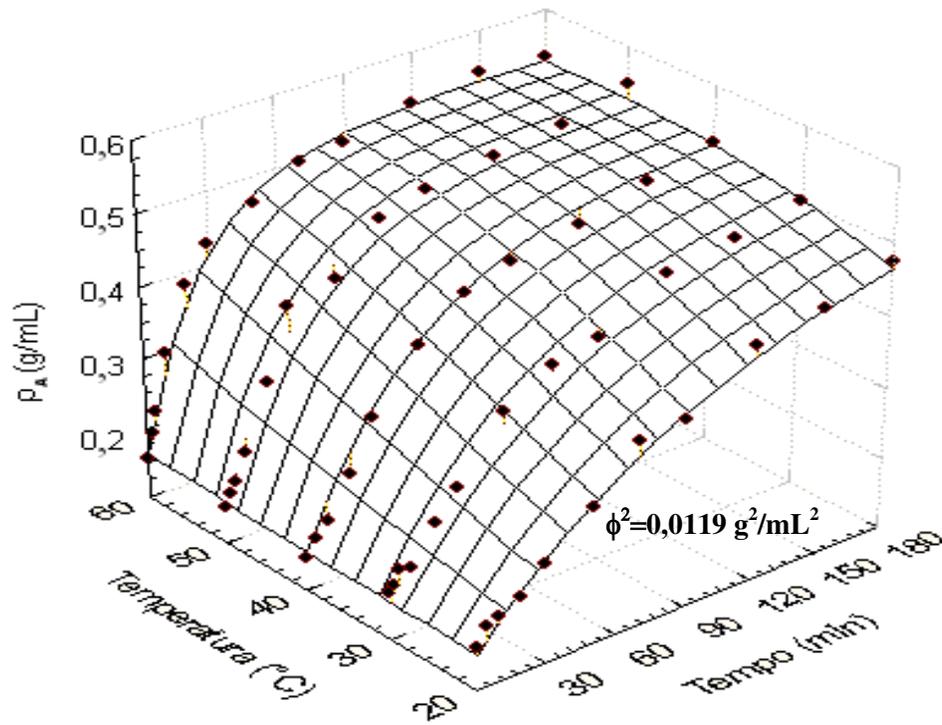


Figura 7.2.10: MPC-CE1 - Simulação do modelo generalizado frente a dados experimentais

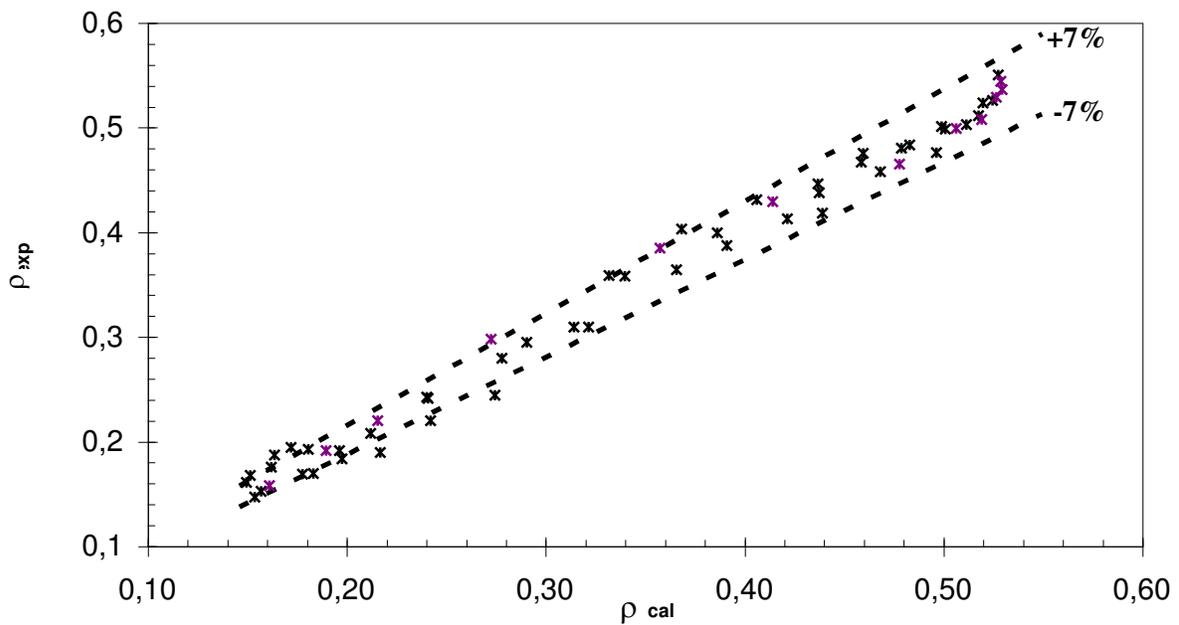


Figura 7.2.11: MPC-CE1 - esquematização dos desvios do modelo generalizado

A qualidade das previsões do modelo generalizado também pode ser observada na Figura 7.2.11, revelando que os desvios do modelo generalizado frente a todos os dados experimentais, foram de no máximo 7%. Este valor é um pouco superior àquele obtido a partir dos ajustes individuais do modelo (5%), justificando a utilização do modelo generalizado como ferramenta preliminar para a estimativa de tempos de hidratação necessários para alcançar certo teor de umidade numa dada temperatura, na faixa de condições experimentais explorada.

7.2.4. Conclusões

O processo de hidratação foi representado satisfatoriamente pelo modelo matemático desenvolvido, apresentando um desvio máximo de 5%.

Os valores do coeficiente de transferência de massa por convecção, K_s , variaram entre $1,67 \times 10^{-7}$ e $1 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ na faixa de temperaturas de hidratação entre 20 e 60°C.

O parâmetro K_s pôde ser correlacionado com a temperatura a partir do ajuste de uma equação similar à de Arrhenius, $K_s = G \cdot \exp(-E'/T)$, obtendo-se $G = 0,00305 \text{ cm.min}^{-1}$ e $E' = 3521 \text{ K}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,96.

A temperatura não exerce influência significativa sobre a concentração de equilíbrio da água nos grãos de ervilha, ρ_{Aeq} , na faixa de temperaturas explorada, obtendo-se um valor médio de $0,53 \text{ g/cm}^3$.

O tempo para o qual os grãos de ervilha atingem a condição de equilíbrio, t_{eq} , decai acentuadamente com o aumento da temperatura, variando entre 450 e 150 min na faixa de temperaturas de 20 e 60°C, respectivamente.

O modelo generalizado representou satisfatoriamente as principais tendências do processo de hidratação com um desvio máximo de 7%, podendo ser utilizado como ferramenta preliminar para a estimativa de tempos de hidratação necessários para alcançar um teor de umidade numa dada temperatura, na faixa de condições experimentais explorada, sem a necessidade de ajuste de nenhum parâmetro.

7.3 modelo com ρ_{eq} médio experimental (MPC – CE2)

O modelo MPC – CE2 é representado pela Equação 7.1.1 e possui dois parâmetros: K_S e ρ_{eq} . Sendo que a concentração de equilíbrio foi estimada por meio da média entre as concentrações de equilíbrio em todas as temperaturas, como discutido no capítulo 5, obteve-se uma concentração de equilíbrio de 0,58 g/mL. O fluxograma com as etapas realizadas no ajuste de K_S está demonstrado na Figura 7.3.1. A Equação 7.1.1 foi resolvida individualmente para cada temperatura, com as condições iniciais: $t = 0$; $\rho = \rho_0$.

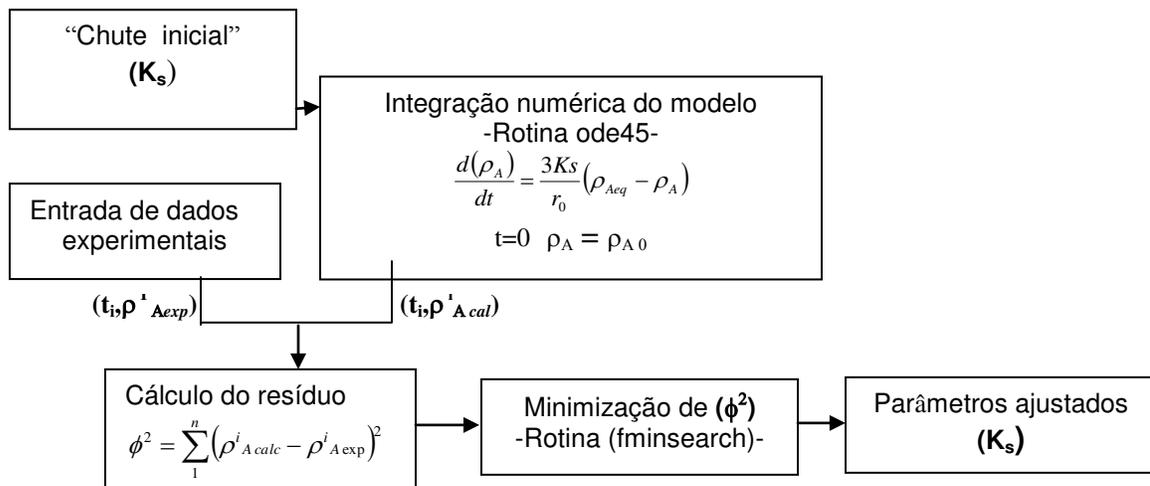


Figura 7.3.1 Esquema da técnica de ajuste utilizada.

Para validar os métodos numéricos empregados, o parâmetro K_S também foi ajustado, a partir da solução analítica da Equação 7.1.1 admitindo-se como condição inicial ($t=0$) a concentração de água no grão é conhecida ($\rho_A = \rho_{A0}$), a qual é representada a partir da Equação 7.2.1.

$$\ln(\rho^*) = -\frac{3K_s}{r_0}t$$

$$e \rho^* = \left(\frac{\rho_{Aeq} - \rho_A}{\rho_{Aeq} - \rho_{Ao}} \right) \quad (7.2.1)$$

Em que,

K_s – coeficiente de transferência de massa.

r_0 – raio médio de um grão de ervilha.

O ajuste do coeficiente de transferência de massa foi obtido a partir da regressão linear da reta $\ln(\rho^*)$ versus t utilizando-se dados experimentais de concentração de água nos grãos de ervilha ao longo do tempo de hidratação para uma dada temperatura: 20, 30, 40, 50 ou 60°C.

7.3.1. Resultados e discussão

Neste item, serão apresentados a solução e ajuste de parâmetros do modelo aos dados experimentais e o comportamento de K_s e t_{eq} com a variação da temperatura. Adicionalmente foi feito a simulação do modelo generalizado.

7.3.1.1. Simulação e Ajuste dos Parâmetros do Modelo

As simulações do modelo ajustado a partir da minimização do desvio quadrático acumulado, juntamente com os dados experimentais estão demonstradas na Figura 7.3.2. Observa-se que o modelo representou adequadamente aos dados experimentais apresentando um mínimo quadrático global de $0,0515 \text{ g}^2/\text{mL}^2$.

Na Figura 7.3.3, foram apresentados os desvios do modelo frente aos dados experimentais obtidos em todas as temperaturas de hidratação. Constata-se que o modelo apresentou um bom ajuste, sendo capaz de descrever o processo de hidratação com um desvio máximo de $\pm 7\%$.

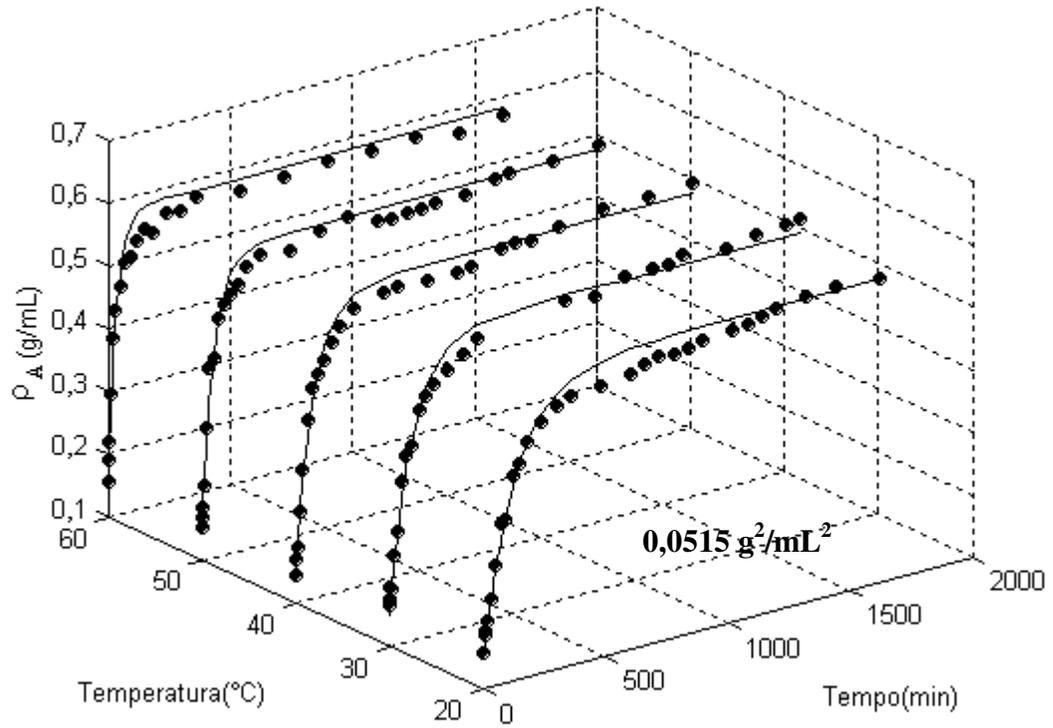


Figura 7.3.2: MPC-CE2 - Simulação do modelo frente a dados experimentais

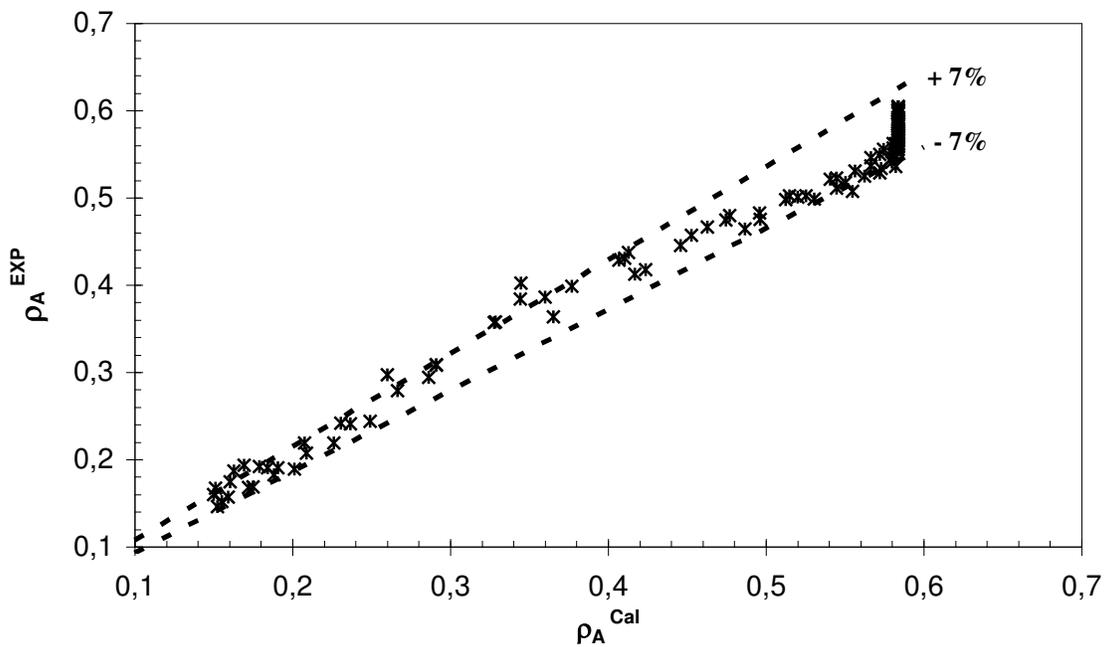


Figura 7.3.3: MPC-CE2 - Desvios do modelo frente aos dados experimentais

Na Tabela 7.3.1, estão apresentados os valores do parâmetro do modelo obtidos em cada temperatura de hidratação, juntamente com o seu erro quadrático acumulado reproduzido nas simulações em 180 e 1620 minutos (ϕ^2_{180} e ϕ^2_{1620}). Observa-se que ϕ^2_{180} obtido no modelo MPC-CE2, foi maior do que o encontrado quando se ajustou K_s e ρ_{eq} simultaneamente (modelo MPC-CE1), $28,62 \cdot 10^{-3}$ contra $8,50 \cdot 10^{-3}$. Pode se perceber também, com exceção à temperatura de 20°C, os maiores desvios quadráticos foram acumulados entre 0 e 180 minutos.

Tabela 7.3.1: Parâmetros ajustados do modelo

T (°C)	$K_s \times 10^7$ (cm/min)	$\phi^2_{180} \times 10^3$ (g ² /mL ²)	N_{180}	$\phi^2_{1620} \times 10^3$ (g ² /mL ²)	n_{1620}
20	1,50	2,16	11	11,12	28
30	2,08	3,22	12	7,08	25
40	2,61	3,34	11	7,18	24
50	3,91	7,10	12	10,19	26
60	5,85	12,80	12	16,00	22
Total		28,62	58	51,56	125

7.3.1.2. Ajuste do parâmetro K_s utilizando regressão linear

Com o propósito de validar o método que vem sendo utilizado para ajuste de parâmetros do modelo (minimização da função objetivo), ajustou-se o modelo MPC-CE2 utilizando-se regressão linear. A Figura 7.3.4 apresenta dados de $-\ln(\rho^*)$ em função do tempo para uma temperatura de hidratação de 30°C, observa-se um comportamento linear ($R^2 = 0,97$) com um coeficiente angular de 0,010. De acordo com a Equação 7.1.1, o coeficiente angular da reta representa $3K_s/r_0$. Com esta medida foi calculado um valor de $2,00 \cdot 10^{-7}$ cm/min para o coeficiente de transferência de massa. Os resultados obtidos nos ajustes de K_s em todas as temperaturas, juntamente com os coeficientes de correlação obtidos está apresentado na Tabela 7.3.2.

Também estão demonstrados os desvios calculados entre os valores de K_S obtidos pelo método da minimização dos erros quadráticos acumulados (met1) e método da correlação linear (met2). Na prática não houve diferença entre os valores dos parâmetros ajustados pelos dois métodos, sendo que foram observados, na maioria das temperaturas, desvios inferiores a 0,5%, o que valida ambos os métodos de ajuste de parâmetros.

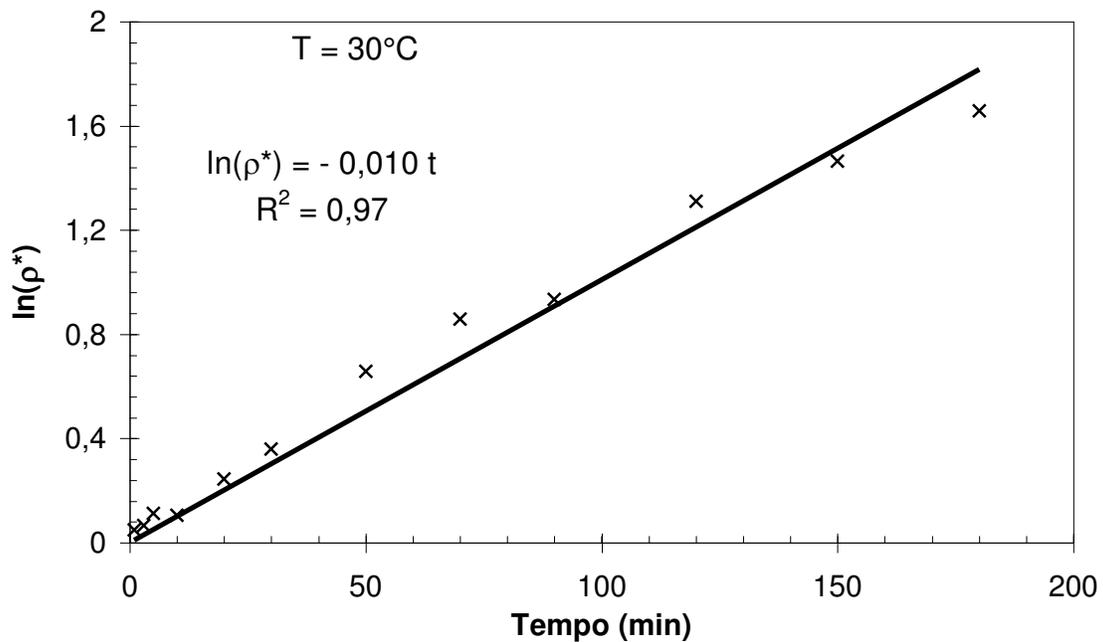


Figura 7.3.4: MPC-CE2 - Ajuste do parâmetro K_S .

Tabela 7.3.2: MPC-CE2 - K_S ajustado por correlação linear.

T (°C)	$K_S \times 10^7$ (cm/min)	R^2	$\% \frac{K_{S(met1)} - K_{S(met2)}}{0,01K_{S(met1)}}$
20	1,55	0,99	3,56
30	2,00	0,98	1,67
40	2,60	0,96	0,19
50	3,90	0,96	0,21
60	5,85	0,96	0,057

7.3.1.3 Influência da temperatura sobre os parâmetros do modelo

O parâmetro K_s apresentado na Tabela 7.2.1, foi correlacionado com a temperatura, conforme estão demonstrados nas Figuras 7.3.5 e 7.3.6. Primeiramente o parâmetro K_s foi ajustado por uma expressão matemática similar a equação de Arrhenius, no qual também pode ser representado pela Equação 7.3.2.

$$\ln(K_s) = \ln(K_{s0}) - E' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (7.3.2)$$

Em que K_{s0} é o coeficiente de convecção numa temperatura de referência T^0 . Conforme pode perceber na Figura 7.3.5, com a Equação 7.3.2, pode-se estimar K_s mediante ajuste de dois parâmetros: K_{s0} e E' com valores de $2,92 \cdot 10^{-7}$ (m/s) e 3263 (K^{-1}) respectivamente, e um coeficiente de correlação de 0,98.

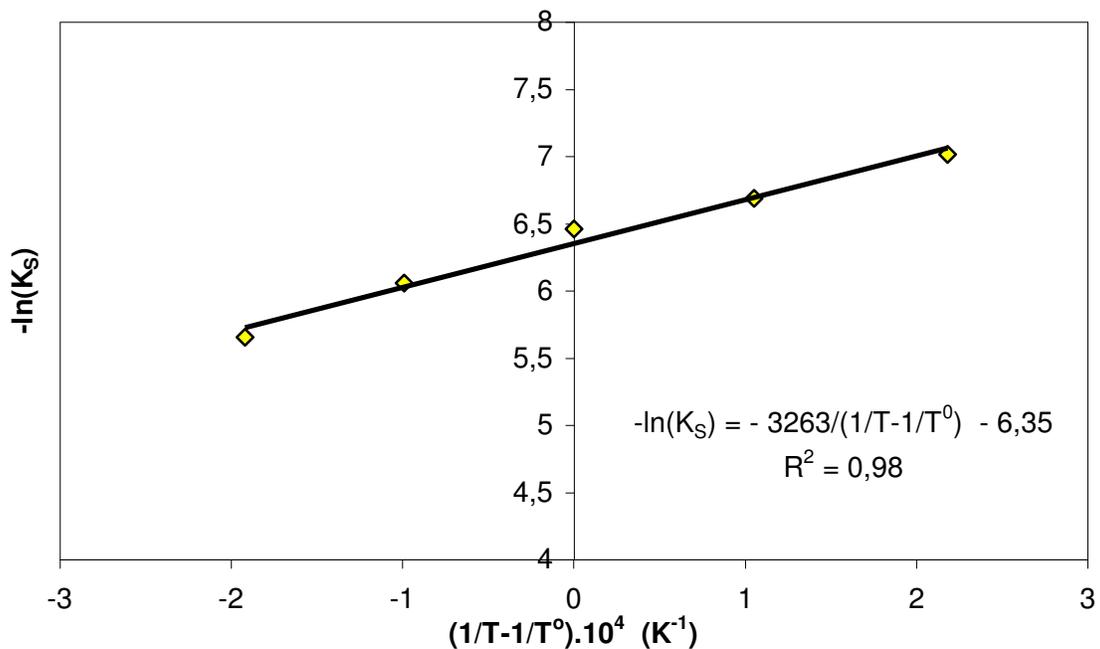


Figura 7.3.5: MPC-C2 - Ajuste de K_s pela equação 7.2.2.

Pode-se observar, na Figura 7.3.6, que o coeficiente de transferência de massa pôde ser estimado por meio da Equação 7.3.2 com os valores de E' e K_{S0} ajustados. A linha tracejada representou a equação de ajuste e os pontos discretos representaram os valores ajustados individualmente numa faixa de temperatura entre 20 e 60°C.

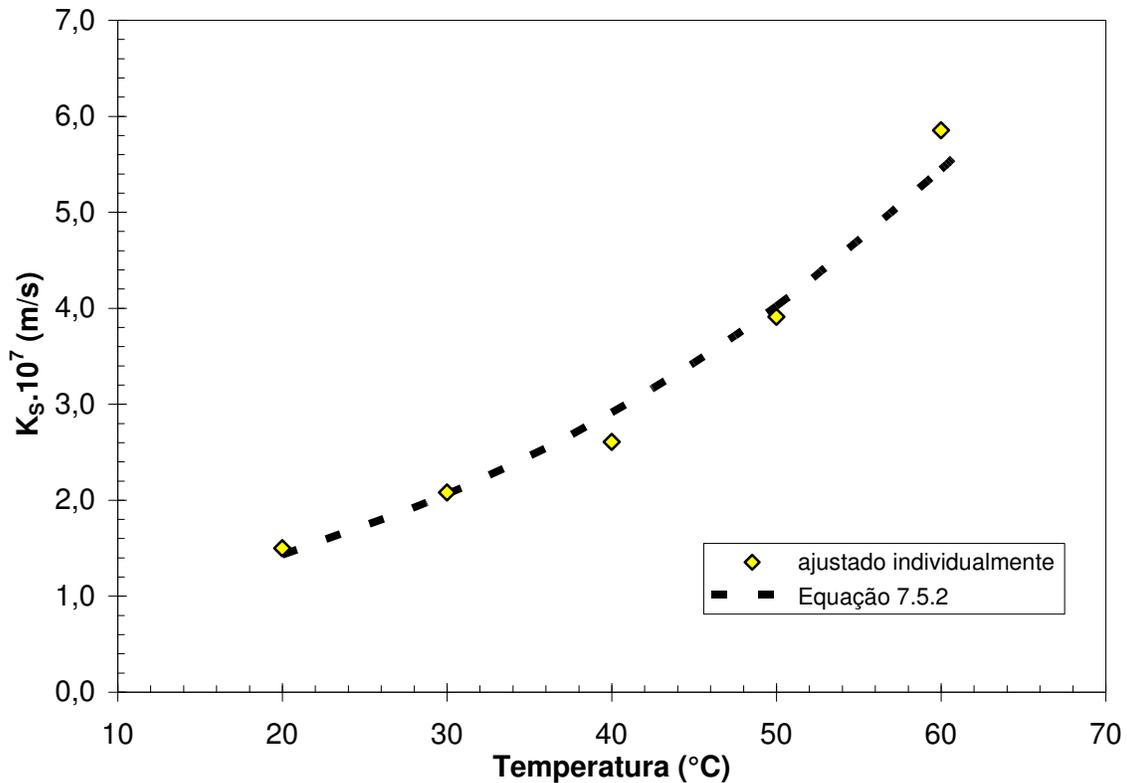


Figura 7.3.6: MPC-CE2 - Influência da temperatura sobre K_s

7.3.1.4 Influência da Temperatura Sobre t_{eq}

O tempo em que os grãos de ervilha hidratados alcançam à condição de equilíbrio (t_{eq}) pode ser definido como sendo aquele para o qual a umidade dos grãos atinge 99% da umidade de equilíbrio ($\rho_A = 0,99 \rho_{Aeq}$), sendo expressa pela Equação 7.3.4.

$$t_{eq} = \frac{r_o}{3K_s} \ln \left(\frac{100(\rho_{Aeq} - \rho_{Ao})}{\rho_{Aeq}} \right) \quad (7.3.4)$$

Pode-se escrever t_{eq} em função da temperatura, partindo-se da Equação 7.3.4, admitindo-se $K_s = 0,00175 \exp[-3263(1/T-1/313)]$. Na Figura 7.3.7, estão apresentados os tempos de equilíbrio dos modelos MPC-CE1 e MPC-CE2 em função da temperatura. Observa-se que o modelo MPC-CE2 estimou um tempo de equilíbrio em torno de 40% maior do que o modelo MPC-CE1, resultando em tempos de equilíbrio de 600 a 200 minutos para temperaturas entre 20 e 60°C.

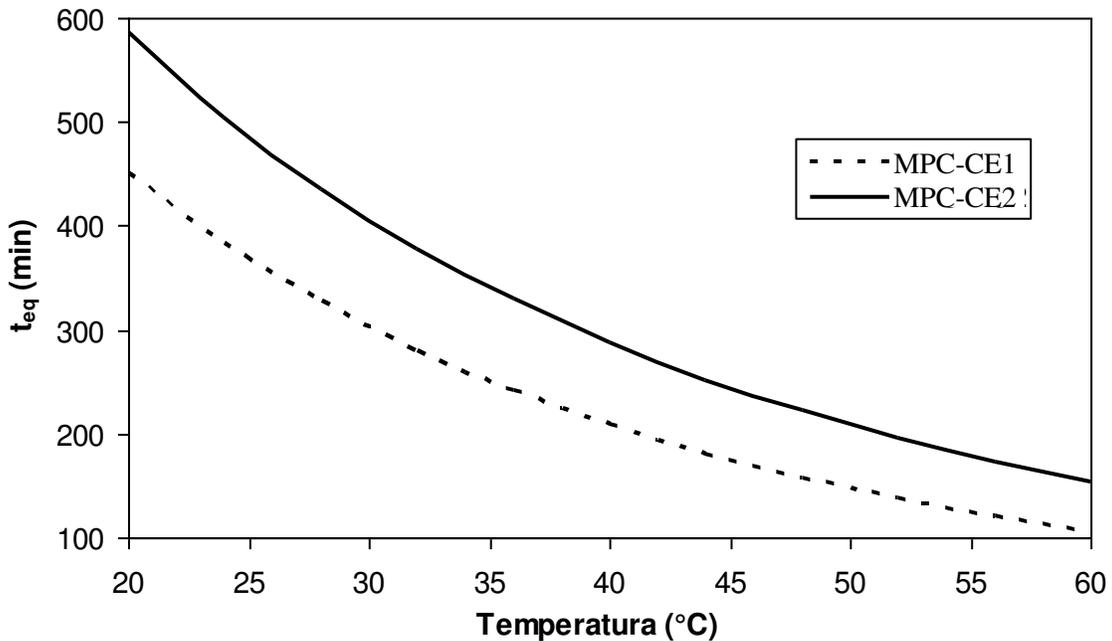


Figura 7.3.7: MPC-CE2 - Tempo de equilíbrio em função da temperatura.

7.3.1.6. Modelo generalizado para hidratação

O modelo MPC-CE2 generalizado é composto da Equação 7.3.1 com a correlação de K_s (Equação 7.3.2). A simulação do modelo generalizado frente aos dados experimentais está apresentada na Figura 7.3.8. Observa-se que o

modelo MPC-CE2 representou adequadamente os dados experimentais de hidratação, podendo ser utilizado na estimativa de dados de concentração em um dado tempo e temperatura.

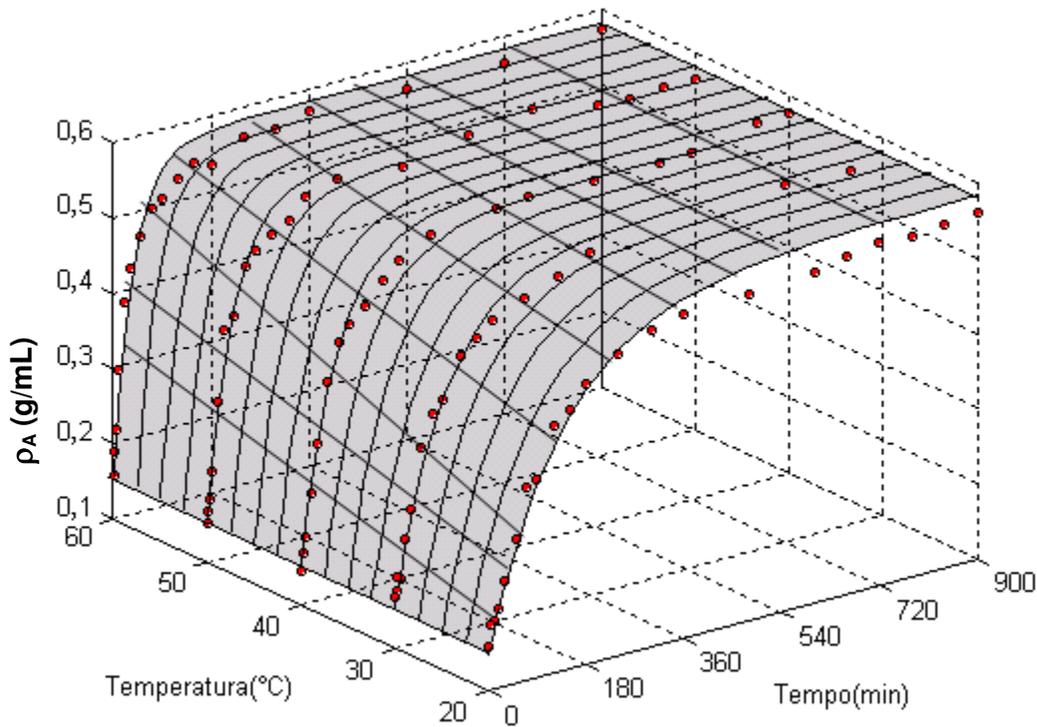


Figura 7.3.8: MPC-CE2: Simulação do modelo generalizado frente aos dados experimentais

As simulações conjuntas dos modelos MPC-CE1 e MPC-CE2 estão apresentadas na Figura 7.3.9, por duas curvas de hidratação de ambos os modelos frente aos dados experimentais na temperatura de 40°C, utilizando-se dados de hidratação numa faixa de tempo de 1620 minutos. A partir desta figura, observa-se que o modelo MPC-CE2 foi capaz de prever as principais tendências experimentais em toda a faixa de tempo de hidratação, já o modelo MPC-CE1 não representou os dados de hidratação próximos ao equilíbrio, sendo capaz apenas de estimar dados de hidratação até 90% da concentração de equilíbrio, embora, numa faixa de tempo menor do que 180 minutos, o modelo MPC-CE1 obteve melhores resultados. Observou-se também que o

modelo MPC-CE2 ajustou-se melhor aos dados experimentais nas menores temperaturas.

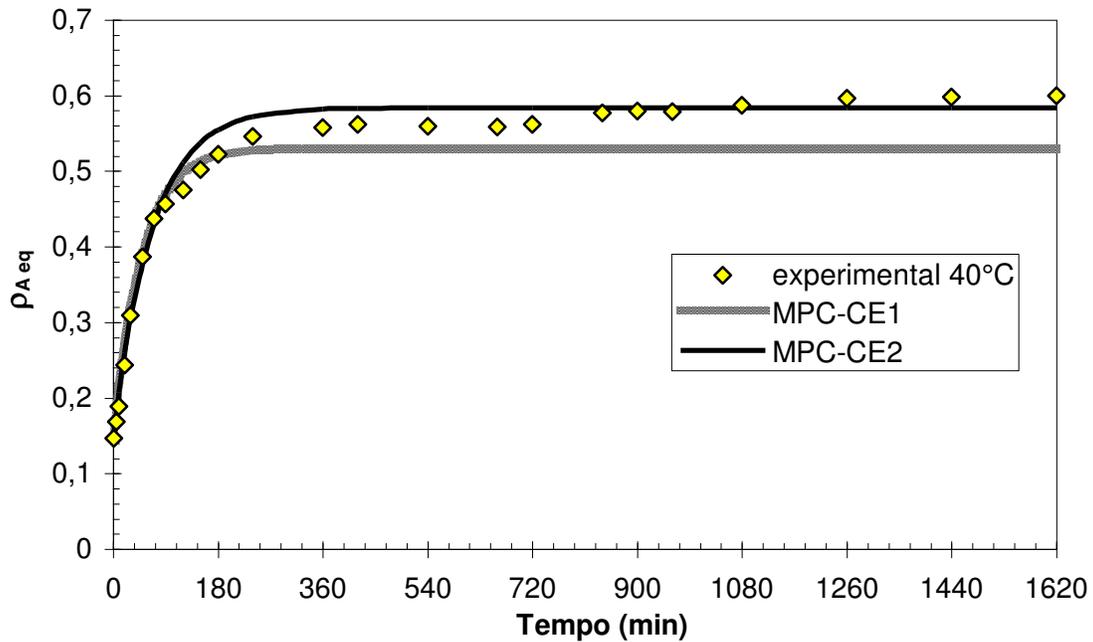


Figura 7.3.9: Simulação dos modelos MPC-CE1 e MPC-CE2 generalizados frente a dados experimentais na temperatura de 40°C

Os valores dos erros quadráticos totais acumulados estão apresentados na Tabela 7.3.3. Observa-se que o Modelo MPC-CE2 obteve maiores resíduos quadráticos nos primeiros 180 minutos de hidratação, já o modelo MPC-CE1 observou-se justamente o contrário. Isso se deve fundamentalmente ao fato do ajuste do modelo MPC-CE1 ser realizado apenas com dados em regime transiente, num intervalo de tempo de 180 minutos.

Tabela 7.3.3: Valores de erros quadráticos acumulados.

	MPC-CE1	MPC-CE2
$\phi^2_{180} \text{ (g}^2\text{/mL}^2\text{)}$	0,0119	0,0316
$\phi^2_{1620} \text{ (g}^2\text{/mL}^2\text{)}$	0,1418	0,0540

Na Figura 7.3.10, está apresentado os desvios do modelo MPC-CE2 generalizado em relação a todos os dados experimentais. Observou-se que o

modelo MPC-CE2 representou os dados de hidratação em toda a faixa de tempo, com um erro em torno de $\pm 10\%$.

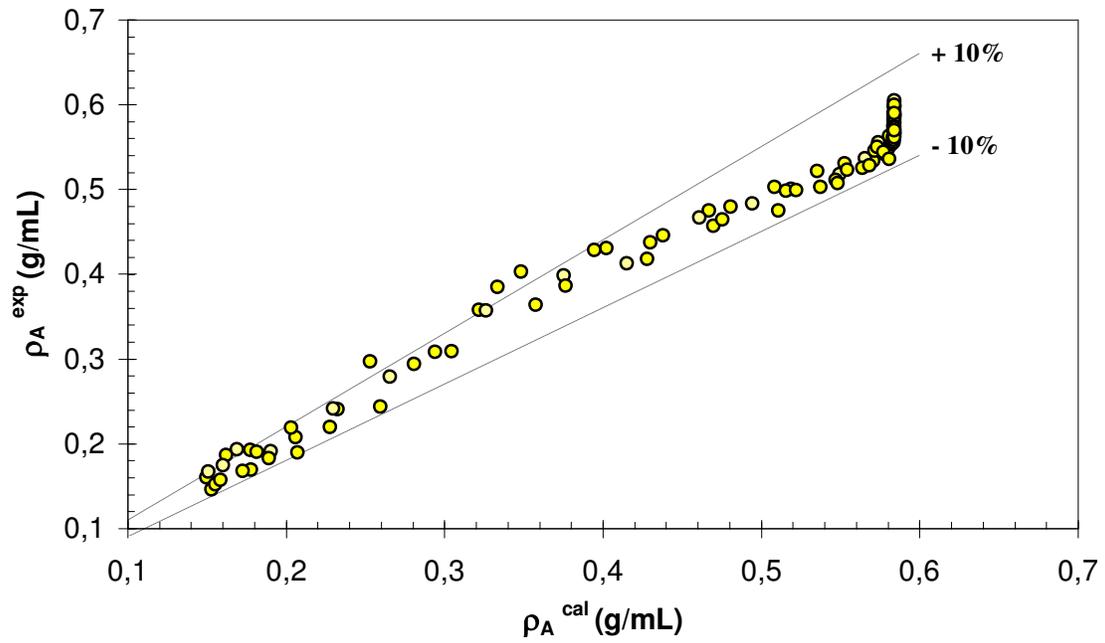


Figura 7.3.10: MPC-CE2 - Desvios do modelo generalizado

7.3.2. Conclusões

Constatou-se que a regressão linear e a minimização dos resíduos quadráticos são duas formas adequadas e provem resultados análogos no ajuste do modelo MPC-CE2.

O processo de hidratação foi representado satisfatoriamente pelo modelo MPC-CE2 com um desvio máximo de 7%.

O coeficiente de convecção encontrado foi entre $0,9 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ para temperaturas de hidratação entre 20 e 60°C.

Correlacionou-se K_s em função da temperatura por uma equação similar a de Arrhenius, ajustando-se dois parâmetros $K_{SO} = 0,00175 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ e $E' = 3263 \text{ K}^{-1}$.

O tempo na qual a ervilha atinge a condição de equilíbrio calculada pelo MPC-CE2 foi 40% maior do que no modelo MPC-CE1, variando entre 600 e 200 minutos para intervalos de temperatura de 20 e 60°C.

Observou-se que a razão de fluxo mássico (N_A/N_{A0}) decresce não linearmente com o tempo de hidratação.

O modelo MPC-CE1 não foi capaz de representar dados de hidratação próximos ao equilíbrio, embora este modelo foi o que melhor representou os instantes iniciais de hidratação (até 180 minutos)

O modelo MPC-CE2 generalizado representou as principais tendências do processo de hidratação, tanto na condição regime transiente quanto na de regime permanente com um desvio máximo de 10%.

7.4 Modelo com ρ_{H_2O} e K'_s constante (MPC-CA1)

A expressão matemática do modelo MPC-CA1 (modelo de parâmetros concentrados com concentração da água) é obtida substituindo a Equação 7.1.3 no modelo geral de parâmetros concentrados, Equação 7.1.1, obtendo-se a Equação 7.4.1.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3K'_s}{r_o} (\rho_{H_2O} - \rho) \quad (7.4.1)$$

Em que: K'_s é o coeficiente efetivo de transferência de massa (cm/min), ρ_{H_2O} é a densidade da água.

O modelo MPC-CA1 considera que os grãos tenham hidratação infinita (diluição), ou em outras palavras, supõe que os grãos tendem a atingir concentrações de forma que água torna-se o único constituinte.

Admitindo-se que $\rho_{H_2O} = 1$ g/mL, obtém, sobre estas condições, a Equação 7.4.2.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3K'_s}{r_o} (1 - \rho_A) \quad (7.4.2)$$

Integrando a Equação 7.4.2 com as condições iniciais: $t = 0$; $\rho = \rho_o$, obtém-se a Equação 7.4.3, a qual é a forma analítica da expressão matemática do modelo MPC-CA1.

$$\rho_A = 1 - (1 - \rho_{A0}) \cdot \exp\left(-\frac{3K'_s}{r_o} t\right) \quad (7.4.3)$$

7.4.1. Ajuste de parâmetros do modelo MPC-CA1.

A Equação 7.4.3 foi rearranjada na forma linear, representada pela Equação 7.4.4. O modelo MPC-CA1 possui apenas um parâmetro (K'_s), o qual foi ajustado por meio de regressão linear, a partir da reta obtida dos dados experimentais calculados de $\ln(\rho')$ versus tempo, em que o coeficiente angular representa $3K'_s/r_o$. O ajuste foi feito individualmente em cada temperatura: 20, 30, 40, 50 ou 60°C em um intervalo de tempo de 120 minutos. Após o ajuste, foi feito à simulação do modelo em 180 minutos assim como foi feito no modelo MPC-CE1.

$$\ln(\rho') = -\frac{3K'_s}{r_o}t \quad (7.4.4)$$

Em que, $\rho' = \frac{1 - \rho_A}{1 - \rho_{A0}}$

7.3.2. Resultados e discussão

Na Figura 7.3.1 está apresentado dados de $\ln(\rho'_A)$ versus tempo na temperatura de 20°C, o qual representa o ajuste do parâmetro de K'_s . Observou um comportamento linear de $\ln(\rho'_A)$ em função do tempo, com um coeficiente de correlação de 0,97. Obteve-se um coeficiente angular de 0,0035 min^{-1} , o qual calculou um valor de $6,83 \cdot 10^{-8}$ cm/min para K'_s . Os resultados obtidos no ajuste de parâmetros em outras temperaturas juntamente com os seus respectivos coeficiente de correlação estão apresentados na Tabela 7.4.1.

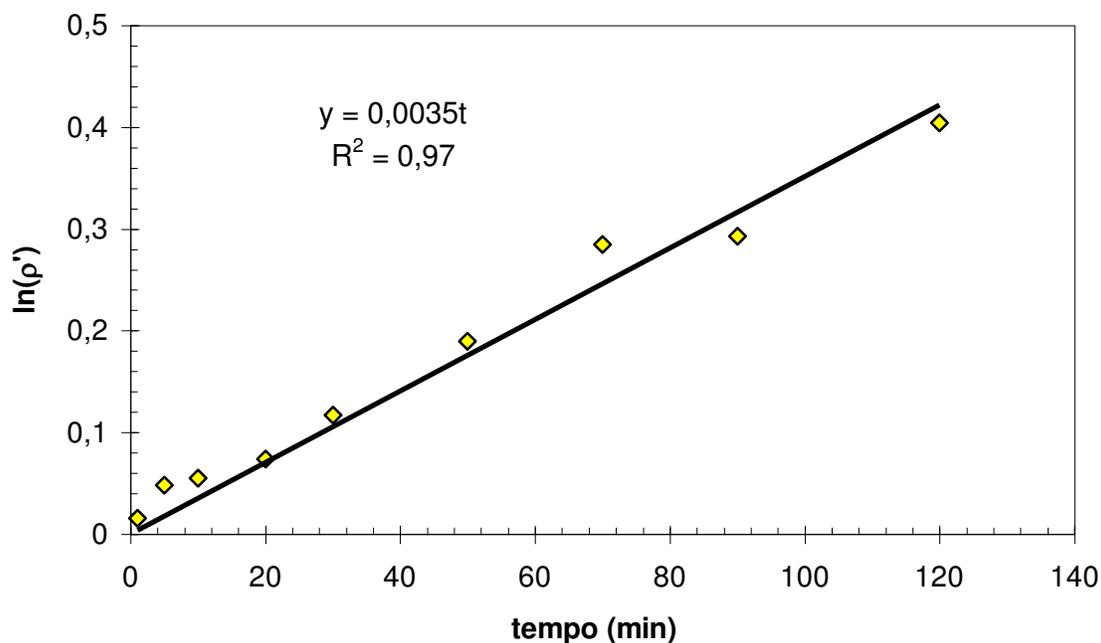


Figura 7.4.1: MPC-CA1 - Ajuste do parâmetro K'_s .

Tabela 7.4.1: MPC-CA1 – Valores ajustados de K'_s

Temperatura (°C)	Coeficiente angular. 10^3	$K'_s \cdot 10^8$ (cm/min)	R^2
20	3,51	6,83	0,97
30	4,37	8,50	0,94
40	5,65	11,00	0,96
50	6,94	13,50	0,89
60	7,74	15,05	0,7

Utilizando-se os valores de K'_s da Tabela 7.4.1 em cada temperatura e aplicando na Equação 7.4.3, simulou-se o modelo MPC-CA1 em um intervalo de tempo de 180 minutos. Conforme observado na Figura 7.4.2, o modelo MPC-CA1 não representa os dados experimentais de hidratação, para um parâmetro K'_s constante. Devido à abordagem de concentração infinita não corresponder com aspectos físicos do processo que requer a hidratação até um limite.

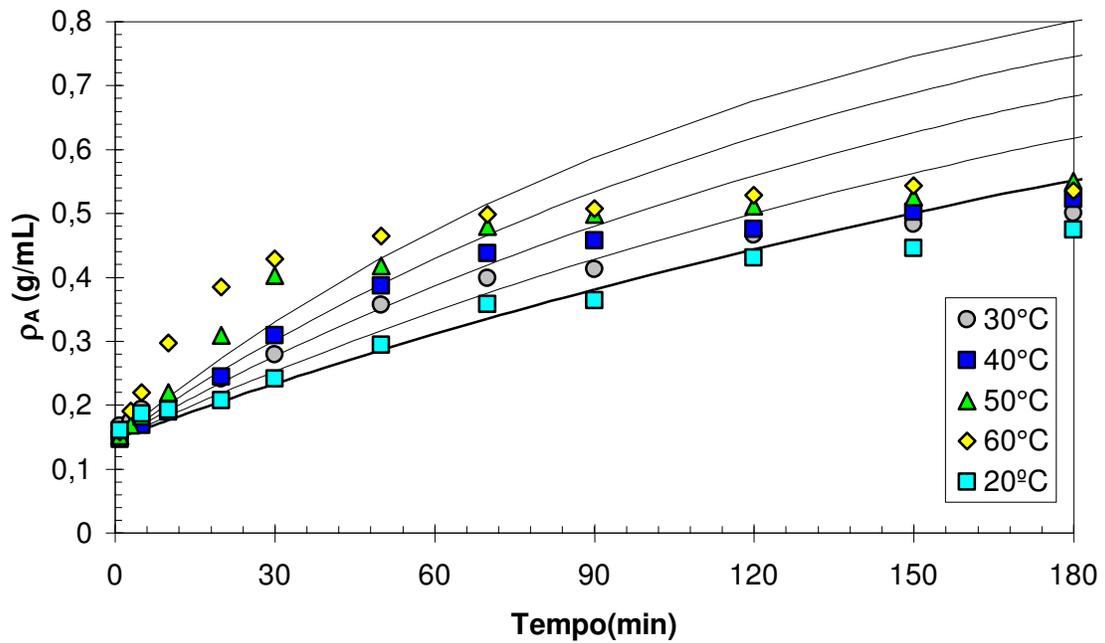


Figura 7.4.2: MPC-CA1 - Simulação do modelo frente a dados experimentais.

7.4.3. Conclusões

O modelo MPC-CA1 não foi capaz de representar os dados experimentais de hidratação em nenhuma das temperaturas analisadas, pois os valores de concentração prevista no modelo tendem a um limite acima do equilíbrio.

7.5 modelo com ρ_{H_2O} e K'_S linear (MPC-CA2)

O modelo MPC-CA2 é fundamentado sobre as mesmas hipóteses do modelo MPC-CA1 e também representado matematicamente a partir da Equação 7.4.2.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3K'_S}{r_o} \cdot (1 - \rho_A) \quad (7.4.2)$$

A única implementação do modelo MPC-CA2 em relação ao modelo MPC-CA1 é a admissão de um comportamento linear do coeficiente efetivo de transferência de massa com a concentração ($K'_S = B \cdot (\rho_\alpha - \rho_A)$). Substituindo esta condição na Equação 7.4.2 obtém-se a Equação 7.5.1, o qual é a base matemática do modelo MPC-CA2.

$$(7.5.1)$$

7.5.1 simulação e ajuste de parâmetros do modelo MPC-CA2

O modelo MPC-CA2 é representado pela Equação 7.5.1 e possui dois parâmetros: ρ_α e B, ambos foram ajustados, a partir da solução numérica da Equação 7.5.1 com as condições iniciais: $t = 0$; $\rho = \rho_o$ e utilizando-se os dados de concentração obtidos numa dada temperatura: 20, 30, 40, 50, 60°C num intervalo de tempo de 1620 minutos. O diagrama detalhado mostrando as operações realizadas nos ajustes de parâmetros deste modelo está apresentado na Figura 7.5.1.

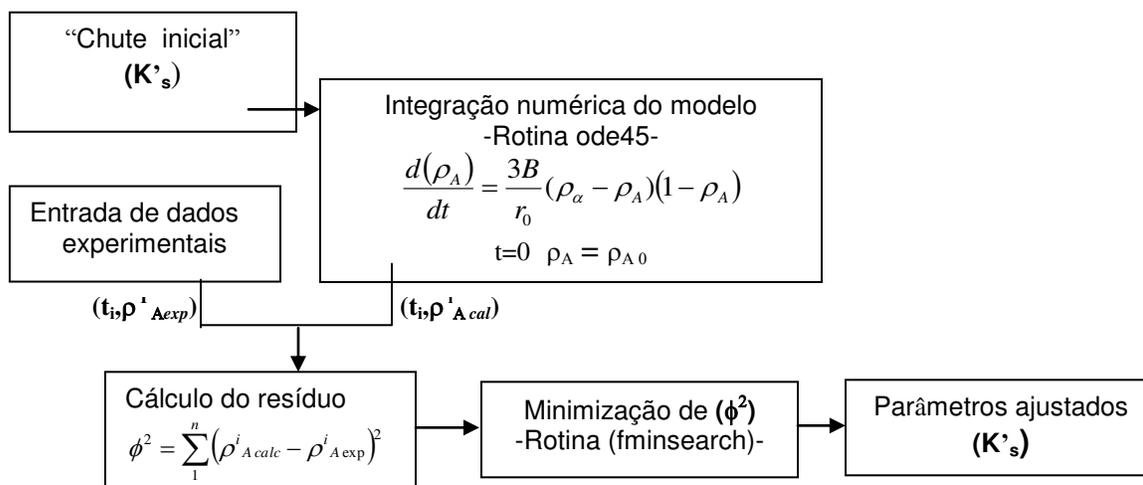


Figura 7.5.1. MPC-CA2 - Esquema da técnica de ajuste utilizada.

7.5.2. Resultados e discussão

Neste item serão apresentados a solução e ajuste de parâmetros do modelo aos dados experimentais e o comportamento de K'_s e t_{eq} com a variação da temperatura. Adicionalmente foi feito à simulação do modelo generalizado.

7.5.2.1. Simulação e Ajuste dos Parâmetros do Modelo

As simulações do modelo frente aos dados experimentais em todas as temperaturas utilizando-se um intervalo no tempo de 900 minutos estão demonstradas na Figura 7.5.2. Observa-se que o modelo representou adequadamente os dados experimentais resultando num valor calculado do mínimo quadrático global acumulado de $0,0138 \text{ g}^2/\text{mL}^2$.

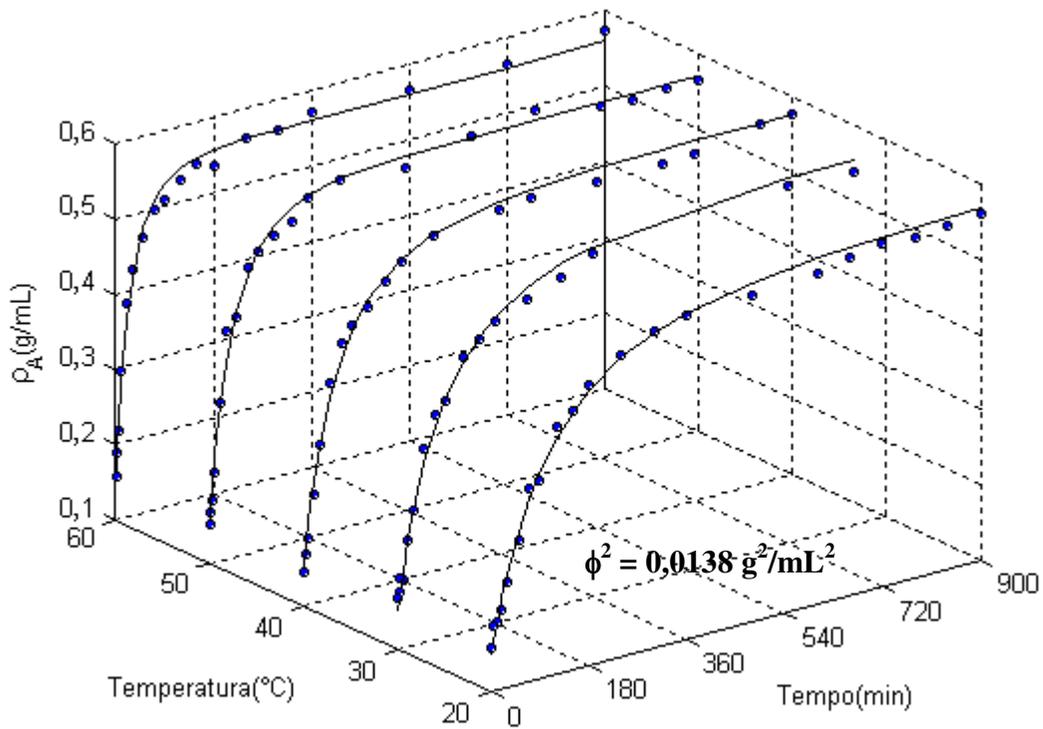


Figura 7.5.2: MPC-CA2 - Simulação do modelo frente a dados experimentais

Na Figura 7.5.3, estão apresentados os desvios do modelo frente aos dados experimentais obtidos em todas as temperaturas de hidratação. Constata-se que o modelo apresentou adequadamente aos dados experimentais com um desvio máximo de $\pm 5\%$, o que valida tanto o modelo quanto o método adotado no ajuste de parâmetros.

Na Tabela 7.5.1, estão esquematizados os valores dos parâmetros do modelo obtidos em cada temperatura de hidratação, juntamente com os seus desvios quadráticos acumulados reproduzidos nas simulações em 180 e 1620 minutos ($\phi^2_{180/n}$ e $\phi^2_{1620/n}$). Observa-se que $\phi^2_{180/n}$ global foi maior do que $\phi^2_{1620/n}$ global, o que demonstra que há maiores desvios entre os dados experimentais no início da hidratação. Esta diferença é acentuada nas maiores temperaturas.

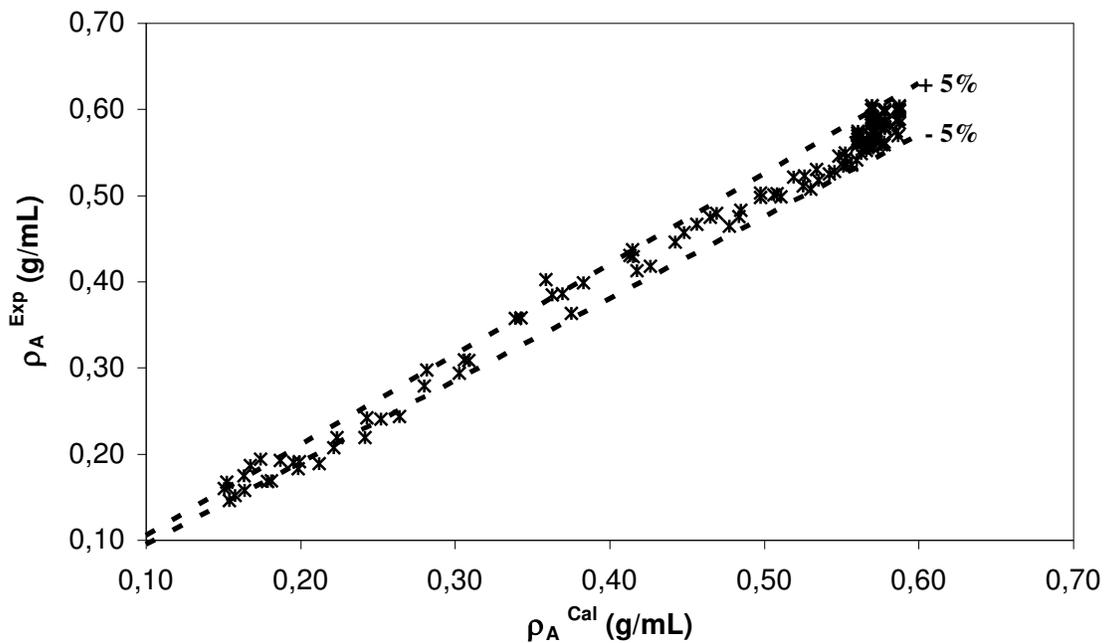


Figura 7.5.3: MPC-CA2 - Desvios do modelo frente aos dados experimentais

Tabela 7.5.1: MPC – CA2 – Parâmetros ajustados do modelo

T (°C)	Bx10 ⁷ (cm/min)	ρ_{α} (g/mL)	$\phi^2_{180,n} \times 10^4$ (g ² /mL ²)	$\phi^2_{1620,n} \times 10^4$ (g ² /mL ²)
20	2,33	0,570	1,52	1,54
30	3,00	0,588	1,27	1,33
40	3,92	0,578	1,97	1,90
50	6,13	0,572	2,93	1,87
60	9,88	0,561	2,20	1,50
Média		0,574	1,98	1,63

7.5.2.2 Influência da Temperatura Sobre os Parâmetros do Modelo.

Na Figura 7.5.4 está demonstrado o comportamento do coeficiente de transferência de massa ajustado pelo modelo em função da concentração, calculados a partir dos valores de ρ_{α} e B apresentados na Tabela 7.5.1. Observa-se que K'_s decresce mais acentuadamente nas maiores temperaturas e também que para todas as temperaturas K'_s tende a zero à medida que a concentração de água no grão se aproxima do equilíbrio.

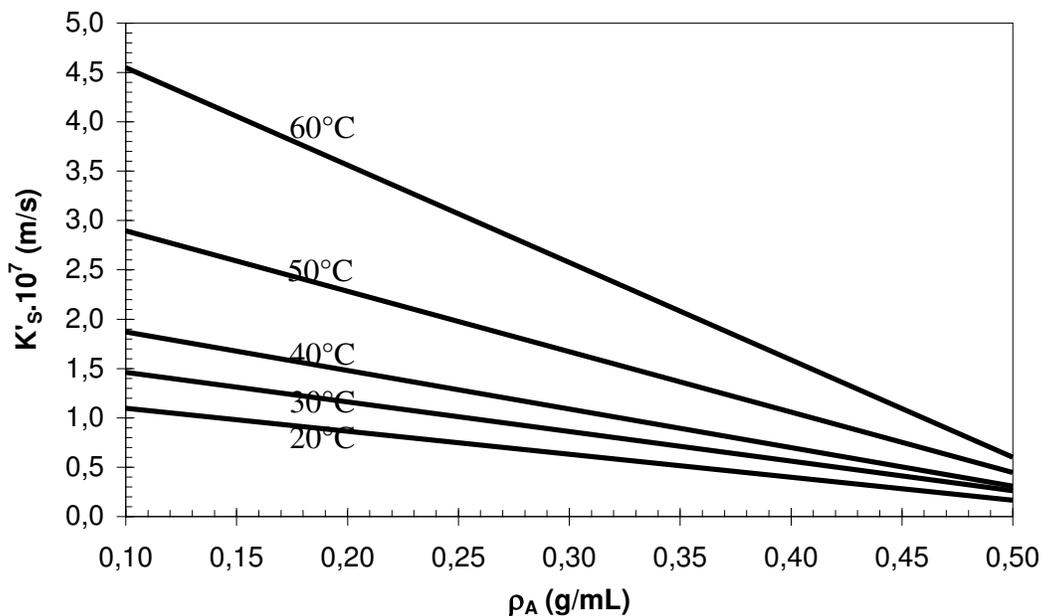


Figura 7.5.4: MPC-CA2 - K'_s em função da concentração.

O parâmetro B, cujos valores ajustados estão apresentados na Tabela 7.5.1, foi correlacionado com a temperatura. O parâmetro K_s foi ajustado por uma expressão matemática utilizada por Krokida e Marinos (2003) em seu estudo de hidratação de alimentos, o qual é representado pela Equação 7.5.2.

$$\ln(B) = \ln(B_0) - E' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (7.5.2)$$

Em que, B_0 é o parâmetro B numa temperatura de referência $T^0 = 40^\circ\text{C}$.

Conforme pode perceber na Figura 7.4.5, que representa o ajuste do parâmetro B a partir da Equação 7.5.2, obteve-se valores de B_0 e E' de $4,57 \cdot 10^{-7}$ (m/s) e $3491,2$ (K^{-1}) respectivamente, com um coeficiente de correlação de 0,97.

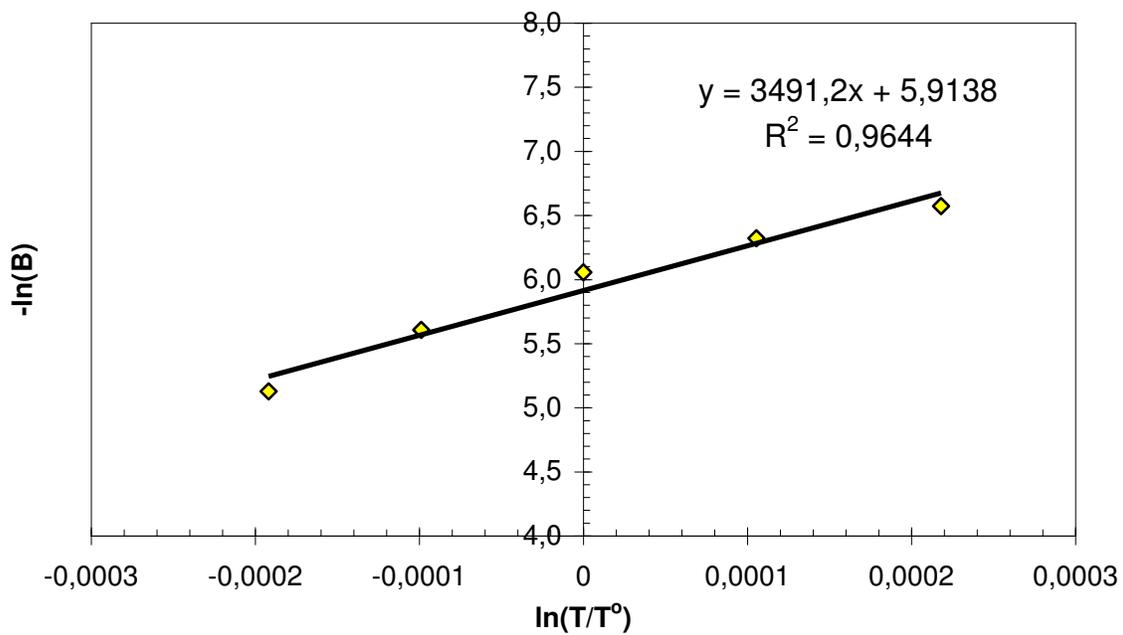


Figura 7.5.5: MPC-CA2 - Ajuste de B na Equação de Krokida e Marinos (2003).

Observa-se, a partir da Figura 7.4.6, que o parâmetro B pôde ser estimado por meio da Equação 7.5.2 com os valores de B_0 e E' ajustados em toda a faixa de temperatura simulada, a equação de ajuste foi representada pela linha tracejada e os pontos discretos representaram os valores ajustados individualmente numa faixa de temperatura entre 20 e 60°C.

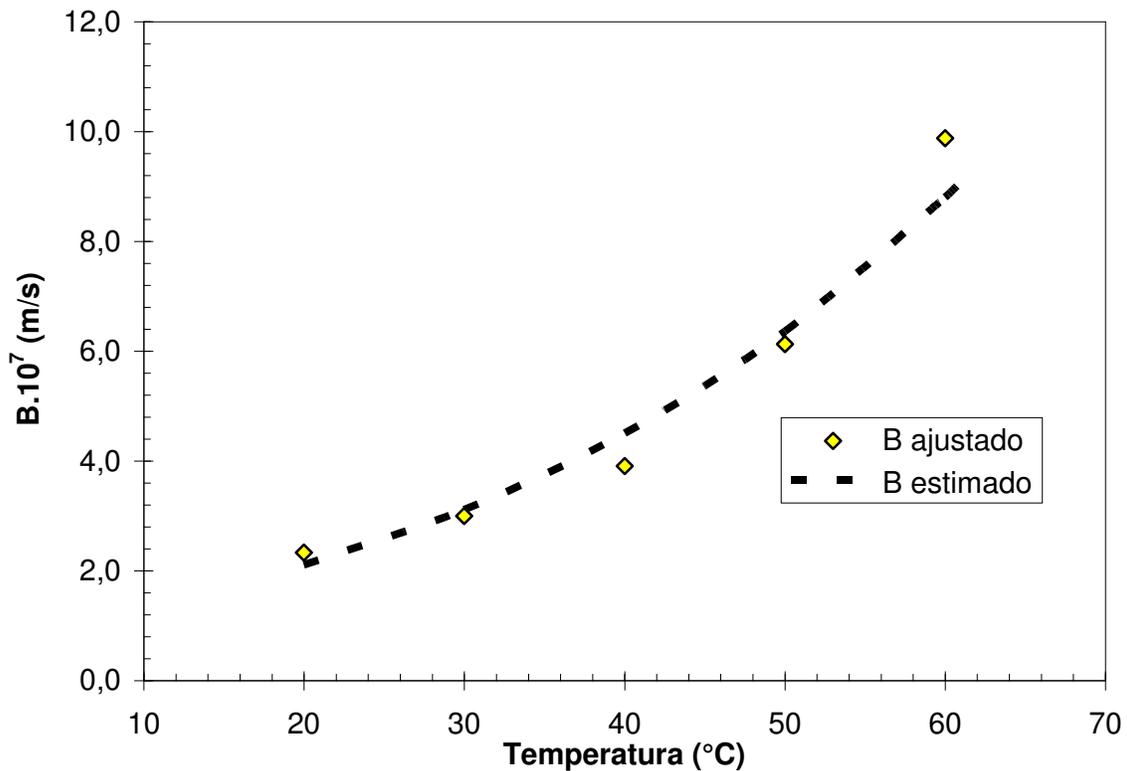


Figura 7.5.6: MPC-CA2 - Influência da temperatura sobre B

Na Figura 7.5.7 observa-se que o parâmetro ρ_α apresentou um comportamento praticamente constante frente a diferentes temperaturas, devido a isso, calculou-se um valor médio de 0,575 g/mL utilizando os valores de ρ_α ajustados em diferentes temperaturas. Pela análise da Figura 7.5.7, nota-se ainda, que este valor médio calculado foi muito próximo da concentração de equilíbrio obtido experimentalmente, o qual foi de 0,58 g/mL.

Esta constatação é coerente, pois partindo da Equação 7.5.1, o termo de acúmulo $d\rho_A/dt$ é zero na condição em que a ervilha atinge a concentração de equilíbrio ($\rho_A = \rho_{Aeq}$), para que esta condição, a Equação 7.5.1 toma a forma expressa pela Equação 7.5.4.

$$0 = \frac{3B}{r_o} (\rho_A - \rho_{Aeq}) (1 - \rho_{Aeq}) \quad (7.5.4)$$

Resolvendo-se a Equação 7.5.4, resulta que para a condição particular de regime permanente $\rho_\alpha = \rho_{Aeq}$, fato que reafirma a constatação observada na Figura 7.5.7.

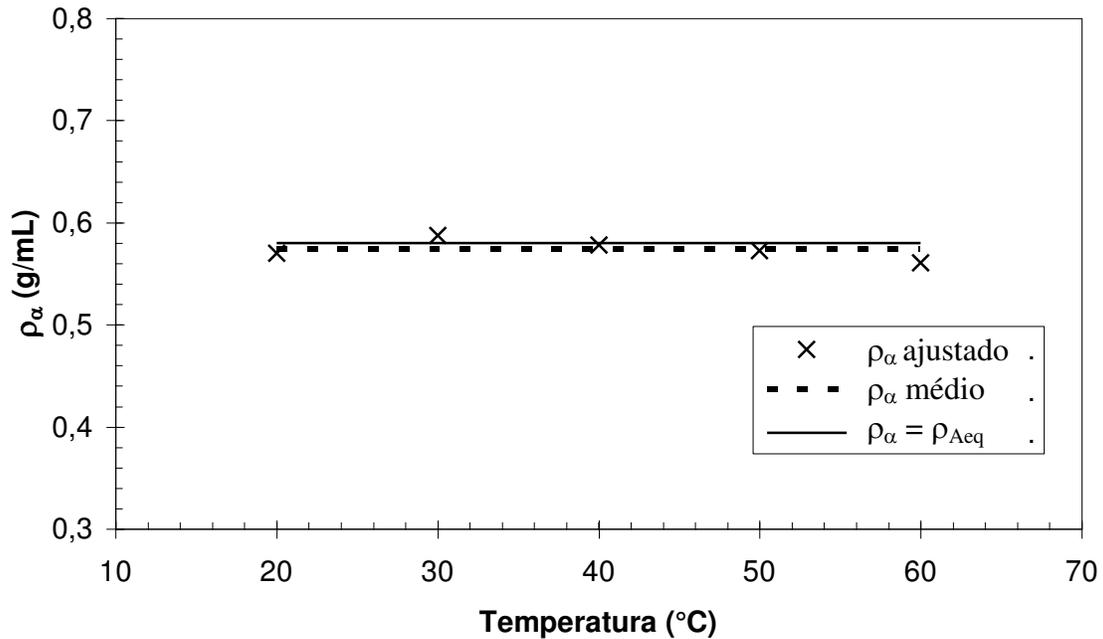


Figura 7.5.7: MPC-CA2 - Influência da temperatura sobre ρ_α

Admitindo-se ρ_α médio como sendo igual à concentração de equilíbrio e substituindo-se na Equação 7.4.1, obtém-se a Equação 7.5.5.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3B}{r_o} (\rho_{Aeq} - \rho_A) (1 - \rho_A) \quad (7.5.5)$$

Com as modificações discutidas o modelo MPC-CA2 pode ser alterado, tornando-se como sua base matemática a Equação 7.5.5, que agora pode ser vista e obtida a partir de duas hipóteses distintas:

a) A força motriz como sendo a diferença de concentração de equilíbrio e a interna ao grão resultando:

Para o fluxo mássico

$$N_A = K_S(\rho_{Aeq} - \rho_A)$$

E o coeficiente de transferência de massa variando seguindo a relação

$$K_S = B(1 - \rho_A)$$

b) A força motriz sendo a diferença de concentração da água e a concentração de água interna ao grão, neste caso tem-se:

Para o fluxo mássico

$$N_A = K'_S(1 - \rho_A)$$

E o coeficiente de transferência de massa variando seguindo a relação

$$K'_S = B(\rho_{Aeq} - \rho_A)$$

A Equação 7.5.5 possui solução analítica, a qual é obtida após ser integrada, admitindo que a concentração inicial da água no grão ser conhecida ($t = 0$, $\rho_A = \rho_{A0}$), e representada pela Equação 7.5.6

$$\ln\left(\frac{\rho^*}{\rho'}\right) = -\frac{3B}{r_o} \cdot (1 - \rho_{Aeq}) \cdot t \quad (7.5.6)$$

Em que, $\rho^* = \frac{(\rho_{Aeq} - \rho_A)}{(\rho_{Aeq} - \rho_{A0})}$ e $\rho' = \frac{(1 - \rho_A)}{(1 - \rho_{A0})}$

7.5.2.3 Influência da Temperatura Sobre t_{eq}

O tempo em que os grãos de ervilha hidratados alcançam à condição de equilíbrio (t_{eq}) foi definido como sendo aquele para o qual a umidade dos grãos atinge 99% da umidade de equilíbrio ($\rho_A = 0,99 \rho_{Aeq}$), desta forma, a partir da Equação 7.5.6, obtém-se a Equação 7.5.7.

$$t_{eq} = \frac{r_o}{3B(1-\rho_{eq})} \ln\left(\frac{\rho'_{eq}}{\rho^*_{eq}}\right) \quad (7.5.7)$$

Em que, $\rho^*_{eq} = \frac{(\rho_{Aeq} - 0,99\rho_{Aeq})}{(\rho_{Aeq} - \rho_{A0})}$ e $\rho'_{eq} = \frac{(1 - 0,99\rho_{Aeq})}{(1 - \rho_{A0})}$

Pode-se escrever t_{eq} em função da temperatura, partindo-se da Equação 7.5.7 utilizando-se a correlação encontrada para B. Na Figura 7.5.8, estão apresentados os tempos de equilíbrio estimados pelo modelo em função da temperatura. Observa-se que o tempo de equilíbrio decresce não linearmente à medida que aumenta a temperatura, variando entre 800 a 200 minutos para temperaturas entre 20 e 60°C.

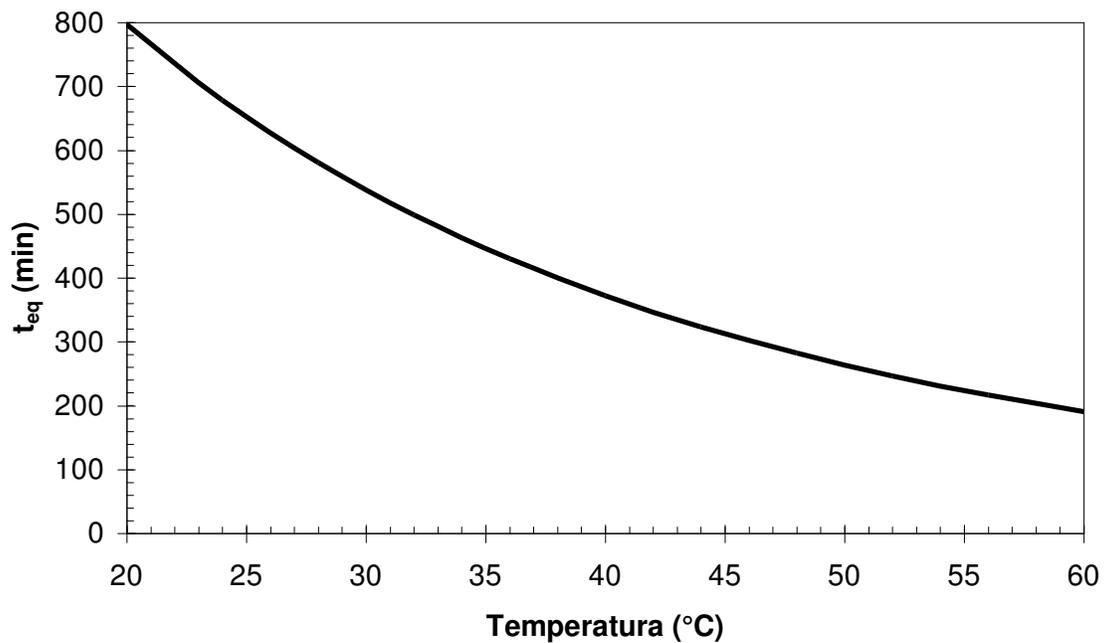


Figura 7.5.8: MPC-CA - Tempo de equilíbrio em função da temperatura.

7.5.2.4. Modelo Generalizado Para Hidratação

A fórmula matemática que descreve o modelo MPC-CA2 generalizado corresponde à Equação 7.5.6 com a respectiva correlação de B (Equação 7.5.2) e com B_0 e E' ajustados. Foram calculados valores de ρ_A em função da temperatura e do tempo de hidratação. A simulação do modelo MPC-CA2 frente a todos os dados experimentais está apresentada na Figura 7.5.9 numa faixa de tempo de 900 minutos. Conforme pode observar, o modelo MPC-CA2 foi capaz de prever as principais tendências experimentais em toda a faixa de tempo e temperaturas de hidratação com um desvio quadrático total acumulado em 1620 minutos de hidratação de $0,0303 \text{ g}^2/\text{mL}^2$.

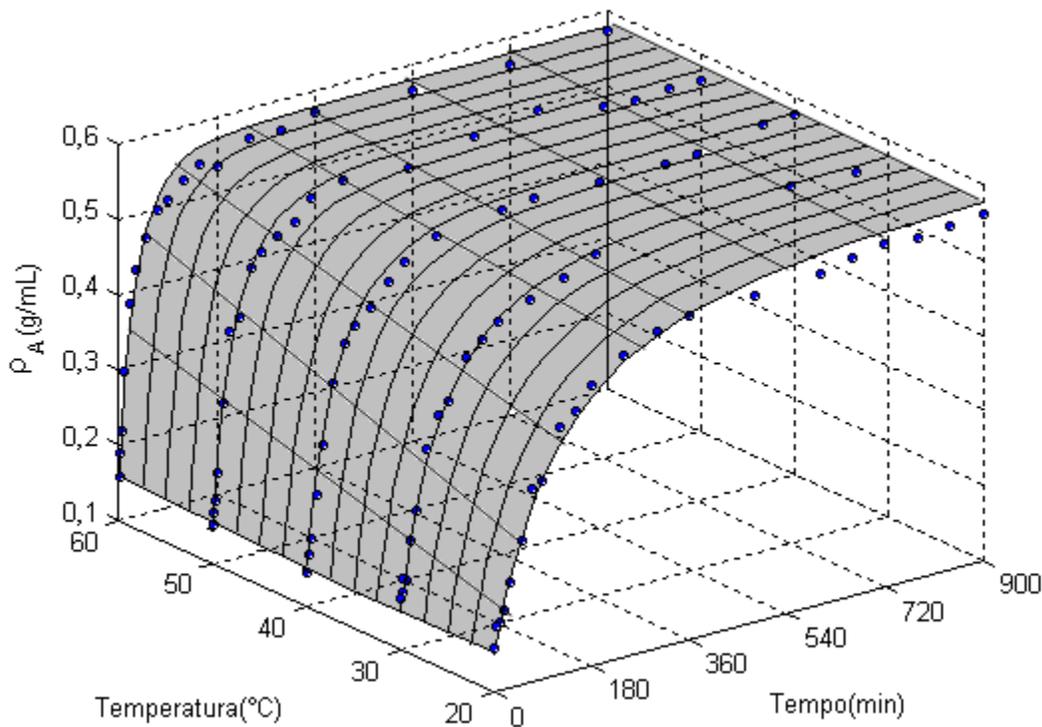


Figura 7.5.9: MPC – CA2 - Simulação de modelos generalizados frente a dados experimentais

Os desvios quadráticos obtidos pelos modelos MPC-CA2, MPC-CE1 e MPC-CE2 estão apresentados na Tabela 7.5.2.

Tabela 7.5.2: valores de erros quadráticos acumulados.

Desvios (g ² /mL ²)	MPC-CA2	MPC-CE1	MPC-CE2
ϕ^2_{180}	0,0134	0,0119	0,0316
ϕ^2_{1620}	0,0303	0,1418	0,0540

Na Figura 7.5.10 está apresentado os desvios do modelo MPC-CA2 generalizado em relação a todos os dados experimentais. Constatase que o modelo MPC-CA2 representou adequadamente os dados de hidratação em toda a faixa de tempo e temperatura com um desvio máximo de $\pm 7\%$.

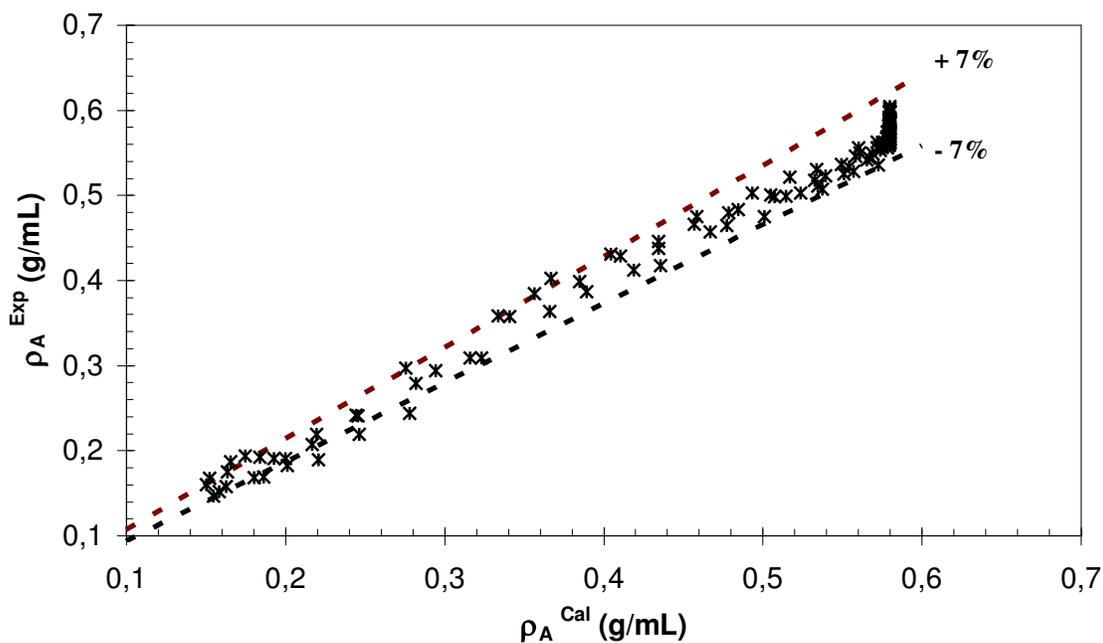


Figura 7.5.10: Esquemática dos desvios do modelo generalizado

7.5.3. CONCLUSÕES

O processo de hidratação foi representado satisfatoriamente pelo modelo MPC-CA2 com ajuste individual com um desvio máximo de 5%.

O coeficiente efetivo de transferência de massa variou linearmente com a concentração de água no grão ($K'_S = B(\rho_\alpha - \rho_A)$) e tendeu a zero à medida que aproximou da concentração de equilíbrio.

Observou-se que o parâmetro ρ_α não variou com o aumento da temperatura. Constatou-se que o ρ_α médio calculado a partir dos valores deste parâmetro em todas as temperaturas é equivalente à concentração de equilíbrio ($\rho_\alpha = \rho_{Aeq} = 0,58$ g/mL).

O tempo na qual a ervilha atinge a condição de equilíbrio, estimado pelo modelo MPC4-CA2, decresceu não linearmente com o aumento da temperatura, variando entre 800 e 200 minutos para intervalos de temperatura de 20 e 60°C.

O modelo MPC-CA2 generalizado representou as principais tendências do processo de hidratação com um desvio máximo de 7%.

7.6 Análise global dos modelos e parâmetros.

Todos os modelos aplicados representaram os dados de hidratação, com exceção do modelo MPC-CA1. Um breve resumo dos modelos aplicados neste trabalho está demonstrado na Tabela 7.6.1

7.6.1 Modelos apresentados

Hipótese1: Parâmetros concentrados, geometria esférica, volume constante.

MPC-CE1 (modelo de parâmetros concentrados com concentração de equilíbrio -1)	7.1.1	$N_A = K_S (\rho_{Aeq} - \rho_A)$	K_S e ρ_{Aeq}
MPC-CE2 (modelo de parâmetros concentrados com concentração de equilíbrio -2)	7.1.1	$N_A = K_S (\rho_{Aeq} - \rho_A)$	K_S
MPC-CA1 (modelo de parâmetros concentrados com concentração da água -1)	7.3.1	$N_A = K'_S (1 - \rho_A)$	K'_S
MPC-CA2 (modelo de parâmetros concentrados com concentração da água -1)	7.5.1	$N_A = K'_S (1 - \rho_A)$ $K'_S = B(\rho_\alpha - \rho_A)$	B e ρ_α

Neste item, está apresentado uma avaliação entre os modelos estudados e aspectos envolvendo os parâmetros de cada modelo, motivado pelo fato de que todos os modelos, os parâmetros, tiveram um comportamento semelhante com a temperatura.

7.6.1 Análise global entre os modelos estudados

O modelo aplicado à hidratação pode ser desenvolvido de diversas maneiras. A escolha de cada modelo depende fundamentalmente dos dados disponíveis para o ajuste, da concentração de água no grão na qual necessita alcançar e da qualidade desejada na estimativa dos dados. Contudo cada modelo tem diferentes comportamentos provenientes fundamentalmente das considerações realizadas no seu desenvolvimento e dos métodos utilizados na solução e ajustes de parâmetros.

Um caso em que os modelos não diferiram em sua representação matemática, mas sim na metodologia utilizado no ajuste foram os modelos *MPC - CE1* e *MPC - CE2* Ambos são representados matematicamente pela mesma equação e desenvolvidas sobre as mesmas hipóteses. Porém, o modelo MPC -CE1 foi aplicado apenas para representar dados em tempos inferiores a 180 minutos e ρ_{Aeq} foi obtida por meio de ajuste, o que resultou em diferentes valores dos parâmetros ajustados, conseqüentemente em diferentes comportamentos entre esses dois modelos.

Outro caso a salientar, é a diferença entre os modelos MPC-CA1 e MPC-CE1, o primeiro considerou a força motriz do processo de hidratação como sendo a diferença das concentrações da água dentro e fora do grão, ajustou-se com isso um coeficiente efetivo de transferência de massa. Apesar de ambos os modelos considerarem volume constante durante a hidratação, os dois modelos apresentaram resultados diferentes, sendo que o modelo MPC-CA1 não foi capaz de representar adequadamente os dados experimentais da hidratação de grãos de ervilha.

No item 7.4, foi apresentado o modelo MPC-CA2, o qual utilizou as hipóteses ponderadas no modelo MPC-CA1 com apenas uma diferença, foi considerado que o coeficiente efetivo de transferência de massa com variação linear com a concentração. Com essa mudança o modelo MPC-CA2 representou adequadamente o processo de hidratação.

7.6.2 Analogia entre os modelos MPC-CE2 e MPC-CA2

Os modelos MPC-CE2 e MPC-CA2 têm como base as Equações 7.1.1 e 7.4.1. Nota-se que a diferença entre essas duas equações é apenas o termo $(1-\rho_A)$ presente na Equação 7.4.1.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{B}{3r_0} \cdot (\rho_{Aeq} - \rho_A) \cdot (1 - \rho_A) \quad (7.4.1)$$

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{K_s}{3r_0} \cdot (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (7.1.1)$$

Matematicamente a Equação 7.4.1 difere da Equação 7.1.1 devido ao termo $B(1-\rho_A)$ não ser constante como é o caso de K_s . O termo $B(1-\rho_A)$ torna-

se constante se for substituído o termo $(1-\rho_A)$ por um valor médio, o qual pode ser obtido a partir do teorema da média representado pela Equação 7.6.1.

$$\overline{(1-\rho_A)} = \frac{\int_{\rho_0}^{\rho_{Aeq}} (1-\rho_A) d\rho_A}{\int_{\rho_0}^{\rho_{Aeq}} d\rho_A} = 1 - \frac{1}{2}(\rho_{Aeq} - \rho_0) = 0,78 \quad (7.6.1)$$

Na Figura 7.6.1, está apresentado os valores calculados da razão K_S/B dos modelos MPC-CE2 e MPC-CA2 nas temperaturas estudadas. Notou-se um comportamento praticamente constante de (K_S/B) com variação da temperatura e calculou-se um valor médio de 0,65 g/mL para esta razão, isto comprova que os dois modelos tendem a serem iguais, quando é aplicado a pequenos intervalos de tempo ou quando são aplicado a intervalos em que não há uma grande variação da concentração. Observa-se ainda, que este valor médio apresentou uma diferença em torno de 15% com o valor calculado de $\overline{(1-\rho_A)}$ o qual foi de 0,78 g/mL.

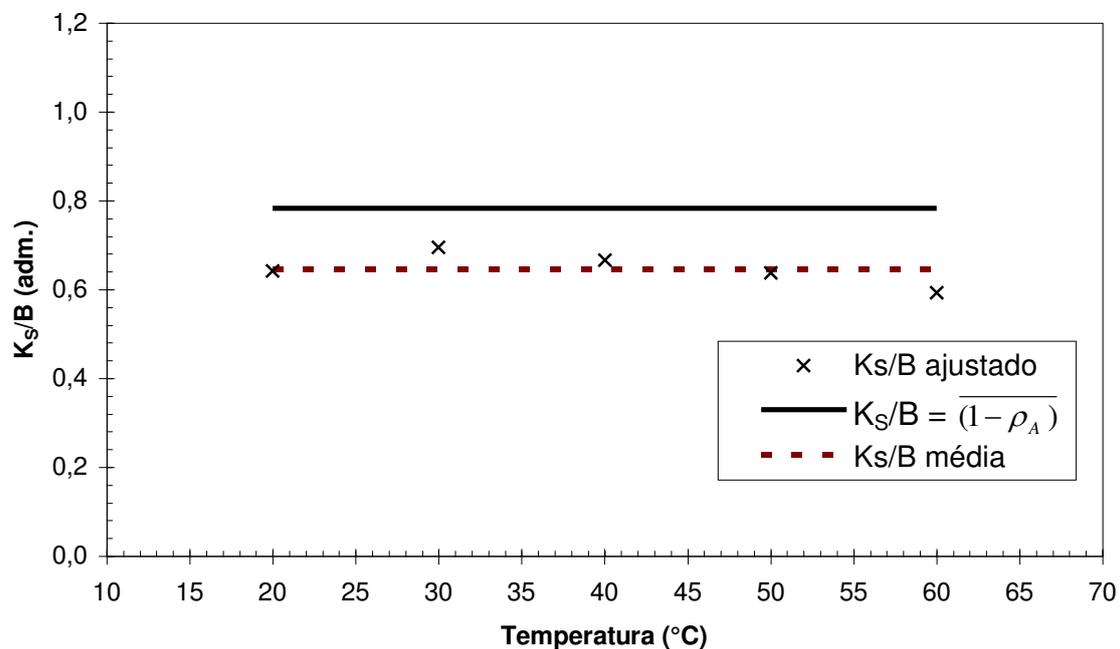


Figura 7.6.1: K_S/B em função da temperatura.

7.6.3 Análise global dos parâmetros dos modelos

Na maioria dos modelos, realizou-se ajuste de apenas dois parâmetros:

- E' (K^{-1})

- outro parâmetro numa temperatura de referência $T_0 = 40^\circ C$,

Os ajustes destes parâmetros foram suficientes para que os modelos fossem capazes de estimar a concentração de água nos grãos de ervilha em função do tempo e da temperatura de hidratação. As dimensões destes parâmetros variaram a cada modelo e estão demonstrados na Tabela 7.6.1.

Tabela 7.6.1: parâmetros ajustados em diferentes modelos

Modelos	E' (K^{-1})	Parâmetros a $40^\circ C$ x (10^3)
MPC-CE2	3263	$K_S=1,75$ cm/min
MPC-CE1	3521	$K_S=2,04$ cm/min
MPC-CA2	3247	$B = 2,70$ cm/min
Média	$E'_{med} = 3282$	$K_{S,med} = 2,10$ cm/min

Foram obtidos valores muito próximos do parâmetro E' entre os modelos citados na Tabela 7.6.1. Os valores dos coeficientes de transferência de massa encontrados variaram entre 0,00175 e 0,00270 cm/min, e o valor do parâmetro B encontrado foi aproximadamente 30% maior do que K_S . Todos os modelos apresentados na Tabela 7.6.1 têm semelhanças quanto a sua forma matemática e podem ser representado na sua forma diferencial por uma mesma expressão de acordo com a Equação 7.6.1

$$\frac{d\rho_A}{dt} = K \cdot (\rho_{Aeq} - \rho_A) f(\rho_A) \quad (7.6.1)$$

Em que o termo K é uma constante dimensional (min^{-1}), $(\rho_{Aeq} - \rho_A)$ é a força motriz do processo de hidratação (g/mL) e o termo $f(\rho_A)$ (adimensional) é uma função da concentração, que é o único termo diferente em cada modelo. Na Tabela 7.6.4 estão apresentados as funções $f(\rho_A)$ de cada modelo e os parâmetros K com o seu valor ajustado na temperatura de $40^\circ C$. Os valores de

K encontrados nos modelos variaram na faixa de 0,015 e 0,028 min^{-1} . Apesar dos parâmetros **K** de todos os modelos terem a mesma dimensão (min^{-1}), difere seus valores entre cada modelo.

Tabela 7.6.4: Representação de diferentes modelos

Modelos	K a 40°C (min^{-1})	$f(\rho_A) = (\text{g/mL})$
MPC-CE2	$c = 3K_g/r_0 = 0,0149$	1
MPC-CE1	$c = 3K_g/r_0 = 0,0175$	1
MPC-CA2	$c' = 3B/r_0 = 0,0229$	$(1 - \rho_A)$

Na Figura 7.6.2 constatou-se que o modelo MPC-CA2 apresentou menores desvios quando comparados aos outros modelos, sendo capaz de estimar dados de concentração no grão de ervilha com um desvio máximo de $\pm 7\%$.

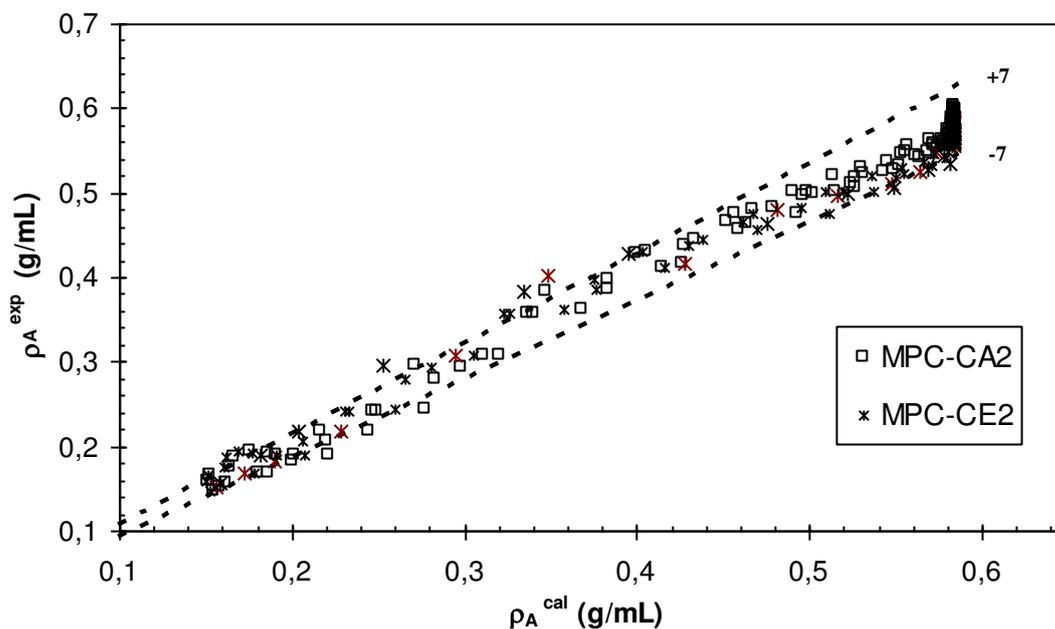


Figura 7.6.2: Esquematização dos desvios de modelos generalizados.

Na Tabela 7.6.3, estão apresentados os valores dos desvios quadráticos dos modelos MPC-CA2 e MPC-CE2. Observa-se que tanto para tempos inferiores a 180 minutos (ϕ^2_{180}) quanto para tempos de 1620 minutos (ϕ^2_{1620}) o modelo MPC-CA2 apresentou-se os menores desvios quadráticos.

Tabela 7.6.3: Desvios quadráticos acumulados totais

	MPC-CA2	MPC-CE2
$\phi^2_{180} \text{ (g}^2\text{/mL}^2\text{)}$	0,0134	0,0316
$\phi^2_{1620} \text{ (g}^2\text{/mL}^2\text{)}$	0,0303	0,0540

7.2.6 Conclusões

Todos os modelos de parâmetros concentrados e volume constante apresentados neste trabalho, com exceção do modelo MPC-CA1, foram capazes de representar as principais tendências do processo de hidratação de grãos de ervilha. O modelo a ser escolhido depende das condições de tempo de hidratação, dos dados existentes e do tipo de resultados que se deseja, sendo que de uma forma geral o modelo que obteve menores desvios em relação aos dados experimentais foi que admitiu um comportamento linear do parâmetro K'_S com a concentração (MPC-CA2).

No caso de não ser conhecido o valor de ρ_{eq} experimental, tem-se a opção de utilizar os modelos de Peleg, MPC - CE1 e MPC-CA2, sendo que o mais indicado para tempos hidratação inferior a 180 minutos é o modelo MPC-CE1 e para tempos maiores o modelo MPC-CA2. Todos os outros modelos também podem ser utilizados, porém implicam no ajuste de mais um parâmetro (ρ_{Aeq}).

Na maioria dos Modelos estudados, pode-se simular o tempo no qual a ervilha alcança a condição de equilíbrio em função da temperatura.

Constatou-se que os modelos de parâmetros concentrados, quando são aplicados a um intervalo de tempo pequeno de hidratação ou a uma pequena variação da concentração, são todos equivalentes.

Em todos os modelos estudados, neste trabalho, pode-se ajustar um parâmetro K, o qual aumentou não linearmente com a variação da temperatura.

Este parâmetro K foi correlacionado com a temperatura por uma equação análoga a de Arrhenius $\left(\ln(K) = \ln(K_0) - E' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \right)$.

Na maioria dos modelos obteve-se um valor de E' muito próximos em relação aos outros modelos. O valor médio de E' calculados a partir dos modelos foi de 3282 K⁻¹. O qual encontrou um desvio médio deste parâmetro em torno de 3% entre estes modelos.

8. Modelo de Parâmetros concentrados e volume variável

No Capítulo 7, foram apresentados modelos de parâmetros concentrados e volumes constantes, obtidos a partir de um balanço de massa admitindo concentração uniforme no grão de ervilha. Neste capítulo, foram desenvolvidos modelo de parâmetros concentrados, mas agora considerando a variação de volume do grão.

Foram estudados três diferentes modelos de parâmetros concentrados e volume variável, mas cada modelo foi desenvolvido por diferentes hipóteses ou ajustados em diferentes condições, sendo que em dois deles utilizaram o valor da concentração de equilíbrio obtida experimentalmente. Porém, o que todos estes modelos têm em comum é que partem de um mesmo modelo fundamental.

8.1 modelo fundamental de volume variável

A expressão matemática geral para os modelos de parâmetros concentrado é obtido partindo-se de um balanço de massa em regime transiente conforme discutido no capítulo 7 e representada pela Equação 7.1.1:

$$\frac{d(\rho_A V)}{dt} = N_A \cdot A \quad (7.1.1)$$

$$\text{CI: } t=0 ; \rho_A = \rho_{A0}$$

Em que V é o volume do grão (cm^3) e ρ_A é a concentração de água na ervilha (g/cm^3), A é a área superficial do grão (cm^2) e N_A é o fluxo mássico ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Assim como no capítulo 7 o fluxo mássico foi representado por duas maneiras distintas:

a) Potencial hídrico, a diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração média interno ao grão, Equação 7.1.2

$$N_A = K_s (\rho_{Aeq} - \rho_A) \quad (7.1.2)$$

Sendo K_s o coeficiente de transferência de massa (cm/min) e ρ_{Aeq} é a concentração de equilíbrio.

b) Potencial hídrico como sendo a diferença entre a solubilização completa e concentração dentro do grão Equação 7.1.3

$$N_A = K_s' (\rho_{H_2O} - \rho_A) \quad (7.1.3)$$

K_s' é o coeficiente efetivo de transferência de massa (cm/min).

Ao longo da hidratação, à medida que a água acumula foi observado experimentalmente um aumento de volume. Os modelos estudados no capítulo anterior não contemplam essa variação de volume. Porém, é notória a variação de volume na hidratação assim como a área de contato entre a interface grão – água, os quais modificam também a dinâmica do processo de hidratação.

Para contemplar a variação do volume foi diferenciado o primeiro membro da Equação 7.1.1, conforme a Equação 8.1.1

$$\frac{d\rho V}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho}{dt} \quad (8.1.1)$$

A Equação 8.1.1 é simplificada utilizando-se uma relação entre o volume e a concentração de água no grão, neste caso, foi admitido que a variação do volume é diretamente proporcional à variação de massa do grão ao longo da hidratação, conforme constatado e apresentado no capítulo 5 e dado pela Equação 5.16

$$\begin{aligned} \Delta V &= \alpha \Delta M \\ V - V_0 &= \alpha (M_E - M_{E0}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Em que α é o coeficiente de proporcionalidade. Fazendo $\rho_A = m_{H_2O} / V$, admitindo-se geometria esférica do grão, obteve-se após algumas manipulações matemáticas as Equações 8.1.2 e 8.1.3.

$$V = \frac{V_0 (1 - \alpha \rho_{A_0})}{(1 - \alpha \rho_A)} \quad (8.1.2)$$

$$A = A_0 \left(\frac{(1 - \alpha \rho_{A_0})}{(1 - \alpha \rho_A)} \right)^{2/3} \quad (8.1.3)$$

Substituindo a Equação 8.1.2 na Equação 8.1.1 e rearranjado obtém-se a Equação 8.1.4

$$\frac{d\rho V}{dt} = \frac{V_0(1 - \alpha\rho_{A_0})}{(1 - \alpha\rho_A)^2} \cdot \frac{d\rho_A}{dt} \quad (8.1.4)$$

Substituindo as Equações 8.1.3 e 8.1.4 na Equação 7.1.1 e assumindo o valor de α como sendo $1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$, conforme discutido no capítulo 5, obtém-se a expressão matemática geral dos modelos de parâmetros concentrados e volume variável, representado pela Equação 8.1.5

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3(1 - \rho_A)^{4/3}}{r_0(1 - \rho_{A0})^{1/3}} \cdot N_A \quad (8.1.5)$$

Neste trabalho a Equação 8.1.5, foi utilizada de três formas distintas, para maiores clarezas, foram convencionalmente chamados de MPC-VV1, MPC-VV2 e MPC-VV3:

a) MPC-VV1 - considera que o potencial de concentração é a diferença entre a concentração interna do grão e da água ($\rho_{H_2O} - \rho_A$), com isso utiliza-se a Equação 7.3 para descrever o fluxo mássico N_A .

b) MPC-VV2 - admite o potencial de concentração como sendo ($\rho_{Aeq} - \rho_A$) e utiliza-se a Equação 7.2 para descrever o fluxo mássico.

c) MPC-VV3 – desenvolvido a partir de algumas simplificações matemáticas do modelo MPC-VV2, que serão apresentadas a seguir.

8.2 Modelo de parâmetros concentrados volume variável com concentração da água (MPC-VV1)

A expressão matemática do modelo MPC-VV1 é obtida substituindo a Equação 7.1.2 na Equação 8.1.5, obtendo-se a Equação 8.2.1, o qual representa o MPC-VV1. Este modelo foi utilizado por Coutinho e colaboradores (2006) no estudo da hidratação de grão de soja.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \beta.(1 - \alpha\rho_A)^{4/3}(\rho_{H_2O} - \rho) \quad (8.2.1)$$

e

$$\beta = \frac{3K_s'}{r_0(1 - \rho_{A0})^{1/3}}$$

Em que: K_s' é o coeficiente efetivo de transferência de massa (cm/min), ρ_{H_2O} é a massa específica da água.

O modelo MPC-VV1 considera que os grãos tenham hidratação infinita, neste caso a concentração atingida corresponde ao valor da densidade da água ($\rho_{H_2O} = 1$ g/mL). Sobre estas condições, a Equação 8.2.1 foi simplificada para a Equação 8.2.2.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \beta.(1 - \rho_A)^{7/3} \quad (8.2.2)$$

Nota-se que a Equação 8.2.2 possui apenas um parâmetro (K_s'), que foi ajustado por meio da solução numérica do modelo, utilizando-se dados de umidade individualmente a cada temperatura: 20, 30, 40, 50, 60°C para um intervalo de tempo de 180 minutos. O diagrama detalhado apresentando as operações realizadas no ajuste de parâmetro deste modelo está apresentado na Figura 8.2.1

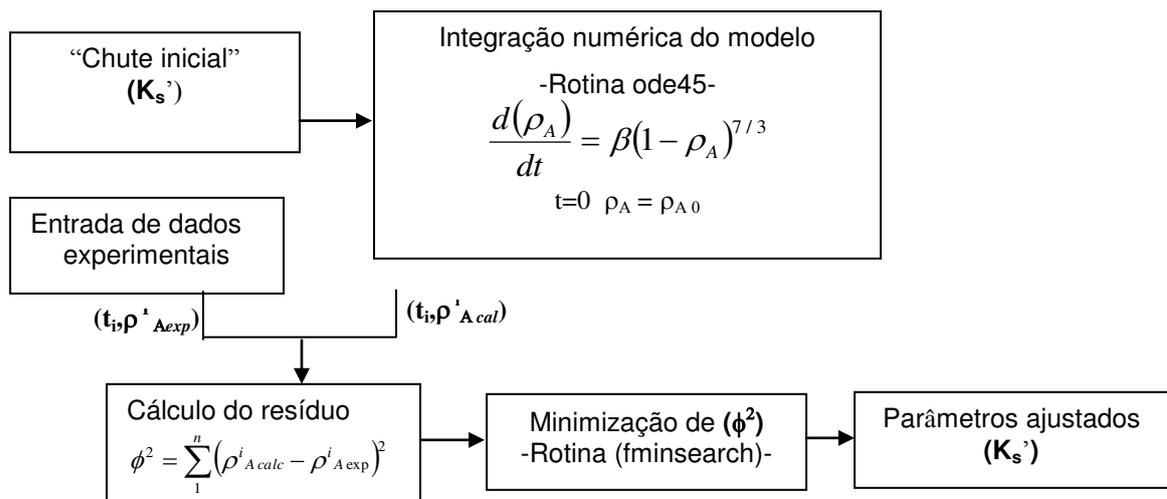


Figura 8.2.1- MPC-VV1: Esquema da técnica de ajuste utilizada.

A Equação 8.2.2 pode ser integrada quando admitido β constante, neste caso obtém-se o modelo MPC-VV1 na forma analítica, representado pela Equação 8.2.3 ou pela Equação 8.2.4.

$$(1 - \rho_A)^{-4/3} - (1 - \rho_{A0})^{-4/3} = \frac{4}{3} \beta t \quad (8.2.3)$$

$$\rho_A = 1 - \left(\frac{4}{3} \beta t + (1 - \rho_{A0})^{-4/3} \right)^{-3/4} \quad (8.2.4)$$

A vantagem deste modelo é o fato de contemplar a variação de volume podendo ser expressa por uma Equação analítica. Observa-se que o modelo MPC-VV1 poderia também ser ajustado o seu parâmetro utilizando-se a Equação 8.2.3, apenas construindo uma reta fazendo $(1 - \rho_A)^{-4/3} \times t$.

8.2.1 Resultados e discussão

Os resultados e discussões do modelo MPC-VV1 estão divididos em tópicos. Neste item serão apresentados a solução e ajuste de parâmetros do modelo e o comportamento de K'_s com a variação da temperatura e o modelo MPC-VV1 generalizado.

8.2.1.1 Simulação e Ajuste dos Parâmetros do Modelo

A simulação do modelo frente aos dados experimentais está demonstrada na Figura 8.2.2 para as temperaturas entre 20°C e 60°C, utilizando um intervalo de tempo de 180 minutos. Observa-se que o modelo representou adequadamente os dados experimentais obtendo-se um desvio quadrático acumulado de $\phi^2=0,100 \text{ g}^2/\text{mL}^2$.

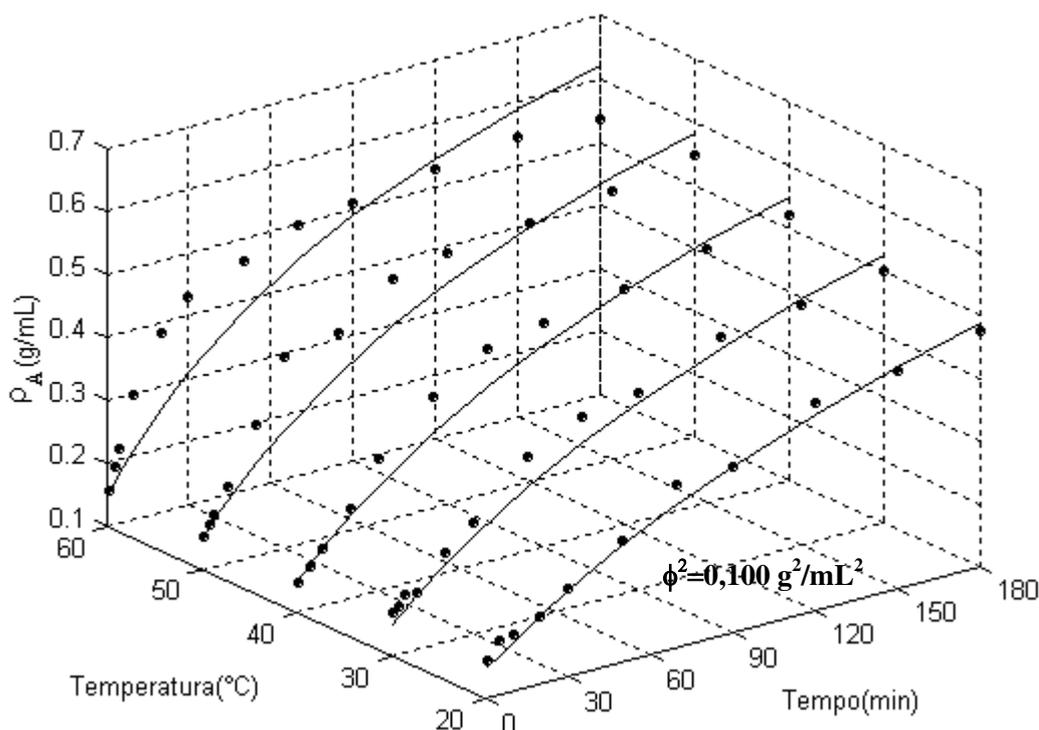


Figura 8.2.2: MPC-VV1: Simulação frente aos dados experimentais

Com a Inspeção da Figura 8.2.2 observa-se que o modelo MPC-VV1 ajustou aos dados experimentais com um desvio de 10% para as menores temperaturas de hidratação (20, 30, 40°C). Já para maiores temperaturas o modelo não foi capaz de ajustar aos dados experimentais com a mesma precisão. A explicação a este fato é que existe uma concentração limite (ρ_{Aeq}) propriedade na qual influência mais acentuadamente aos dados de hidratação nas maiores temperaturas devido à hidratação ser mais acelerada, haverá maiores quantidades de dados próximos à concentração de equilíbrio no intervalo de tempo de 180 minutos.

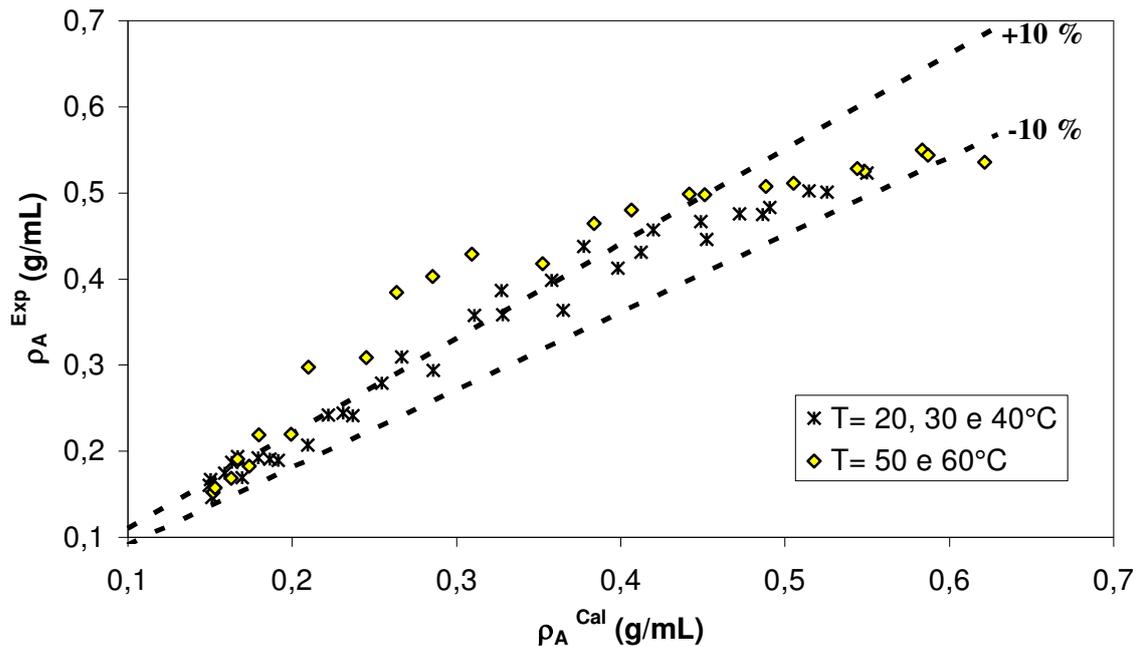


Figura 8.2.3: MPC-VV1 - Desvios do modelo frente aos dados experimentais

Na Tabela 8.2.1 estão apresentados os valores de K'_s em cada temperatura de hidratação, juntamente com o seu desvio quadrático reproduzido nas simulações. Obtiveram-se valores de K'_s entre 5×10^{-4} e 11×10^{-4} cm/min. Observando-se maiores valores dos desvios quadráticos (ϕ^2_{180}) nas maiores temperaturas. O desvio quadrático total gerado na simulação do MPC-VV1 foi maior do que o modelo MPC-CE, o qual também foi simulado a hidratação de ervilha em um intervalo 180 minutos, porém considerou volume constante e ajustou-se um parâmetro a mais, ρ_{Aeq} , apresentando um desvio quadrático total acumulado de $8,5 \cdot 10^{-3}$ g²/mL².

Tabela 8.2.1: Parâmetros ajustados do modelo

T (°C)	$K'_s \times 10^7$ (cm/min)	$\phi^2_{180} \times 10^3$ (g ² /mL ²)	n
20	0,92	2,26	11
30	1,13	6,48	12
40	1,28	11,17	11
50	1,52	30,35	12
60	1,87	50,50	12
Total		100,76	58

8.2.1.2 Influência da temperatura sobre os parâmetros do modelo

O coeficiente efetivo de transferência de massa foi correlacionado com a temperatura, utilizando-se a Equação 8.2.5 e os dados de K_s' da Tabela 8.2.1.

$$K_s' = G \cdot \exp\left(-\frac{E'}{T}\right) \quad (8.2.5)$$

A Equação 8.2.5 foi linearizada obtendo-se a Equação 8.2.6, a qual foi ajustada os parâmetros G e E' . Conforme pode observar na Figura 8.2.4, os valores encontrados de G e E' foram de $1,00 \cdot 10^{-3}$ (m/s) e $1673,2$ (K^{-1}) respectivamente, com um coeficiente de correlação de 0,99.

$$\ln(K_s') = \ln(G) - \frac{E'}{T} \quad (8.2.6)$$

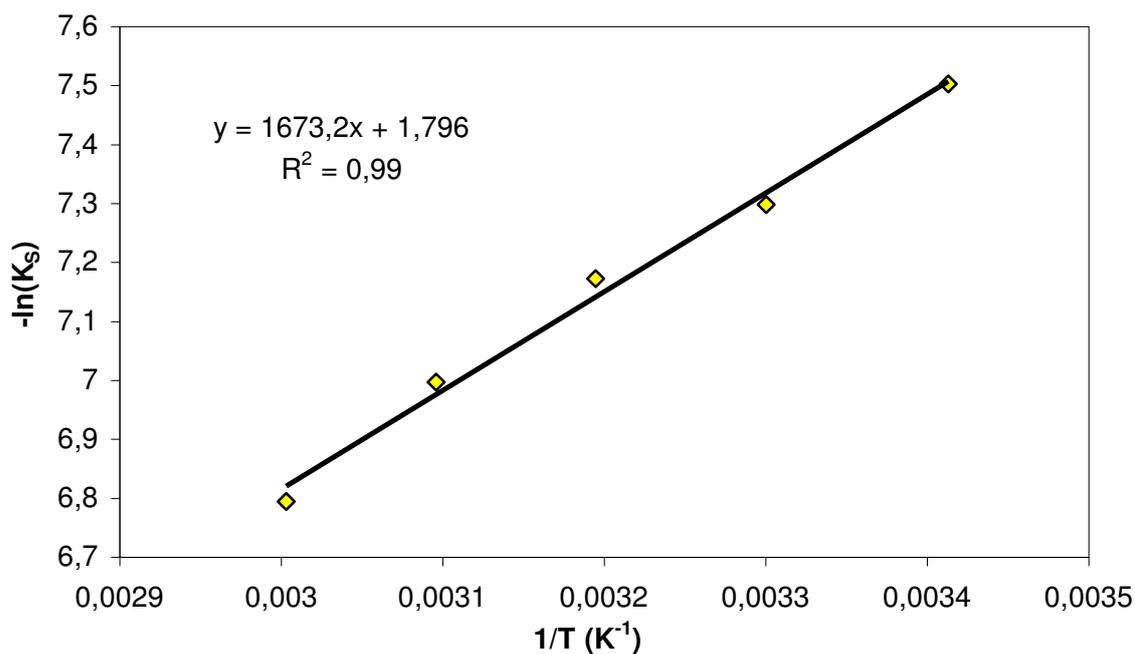


Figura 8.2.4: MPC-VV1- Ajuste de K_s' pela equação 8.2.6

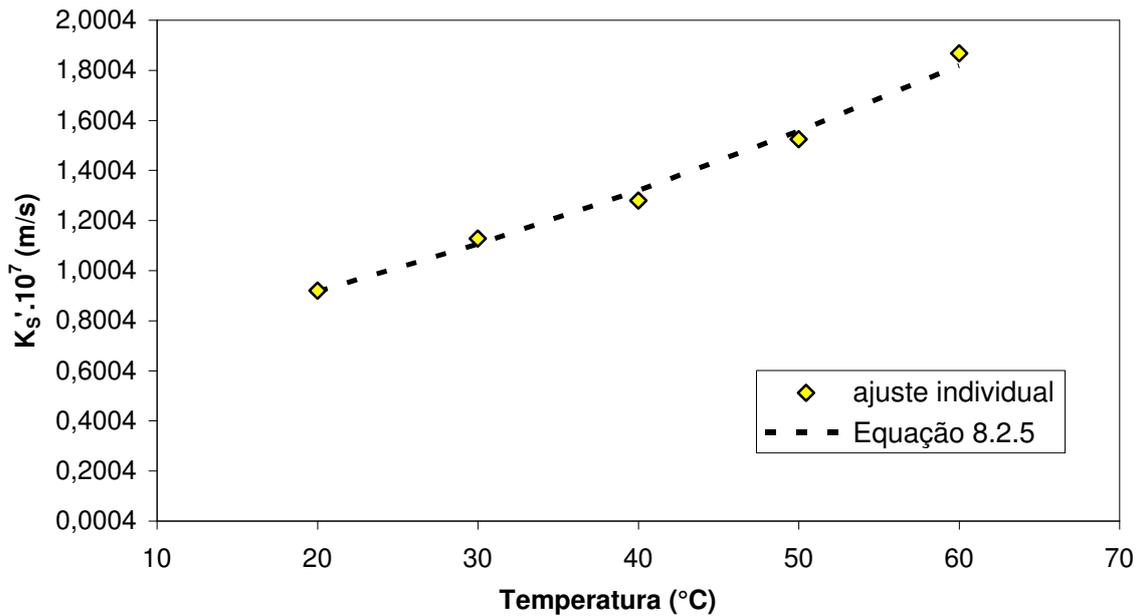


Figura 8.2.5 - MPC-VV1: Influência da temperatura sobre K_s

Observa-se, na Figura 8.2.5, o comportamento do coeficiente efetivo de transferência de massa em função da temperatura, variando de acordo com a Equação 8.2.5 com os respectivos valores ajustados de E' e G . Nota-se que a Equação de ajuste (linha tracejada) foi capaz de representar os valores de K_s' ajustados individualmente (pontos discretos) numa faixa de temperatura entre 20 e 60°C.

8.2.1.3. Modelo Generalizado Para Hidratação

O modelo MPC-VV1 generalizado é composto da Equação 8.2.2 com o valor de K_s' estimado pela Equação 8.2.5 para uma dada temperatura. Conforme apresentado na Figura 8.2.6, o modelo MPC-VV1 não foi capaz de representar os dados experimentais na temperatura de 60°C. Comparando-se com o modelo MPC-CE1 observou que o modelo MPC-VV1 teve maiores desvios nas estimativas aos dados experimentais em todas as temperaturas analisadas, porém, o modelo MPC-VV1 possui apenas um parâmetro de ajuste.

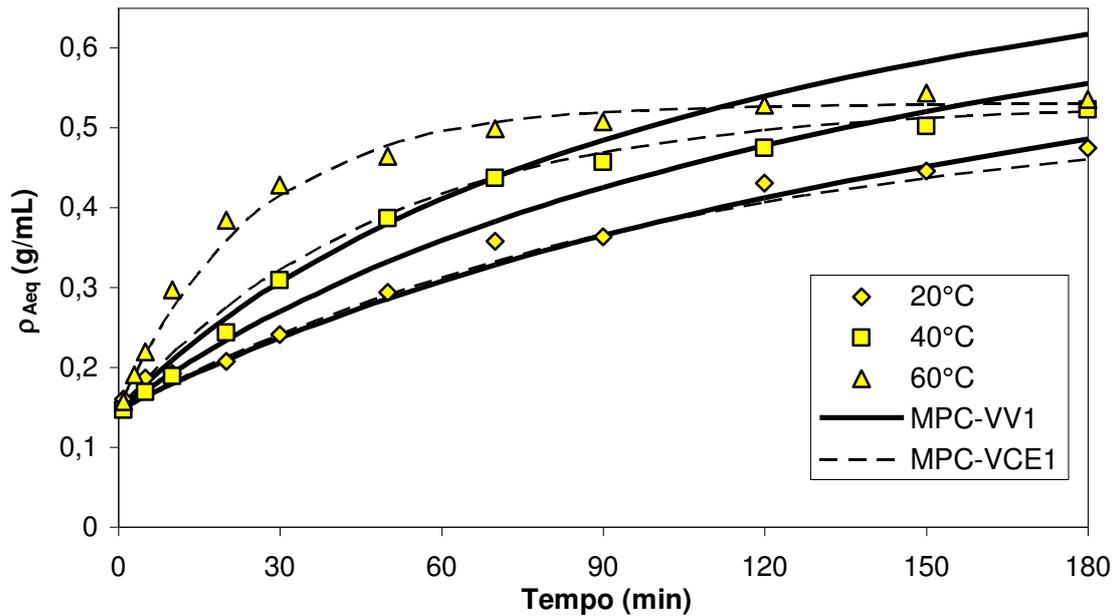


Figura 8.2.6: MPC-VV1 - Simulação do modelo generalizado frente a dados experimentais

Na Figura 8.2.7 constatou-se que o MPC-VV1 generalizado é capaz de estimar dados de concentração ao longo do tempo com desvios frente aos dados experimentais nas temperaturas de 20, 30 e 40°C com desvio em torno de $\pm 15\%$, já o modelo MPC-VCE1 apresentou apenas um desvio $\pm 7\%$.

Na Figura 8.2.8 está apresentado a simulação do MPC-VV1 numa faixa de tempo de 1620 minutos para temperatura de 20°C. O MPC-VV1 obteve bons resultados para tempos inferiores a 180 minutos, nesta temperatura, no entanto, à medida que aproxima da concentração de equilíbrio, não é capaz de representar as principais tendências experimentais, sendo aplicável apenas para representar a hidratação em pequenos intervalos de tempo.

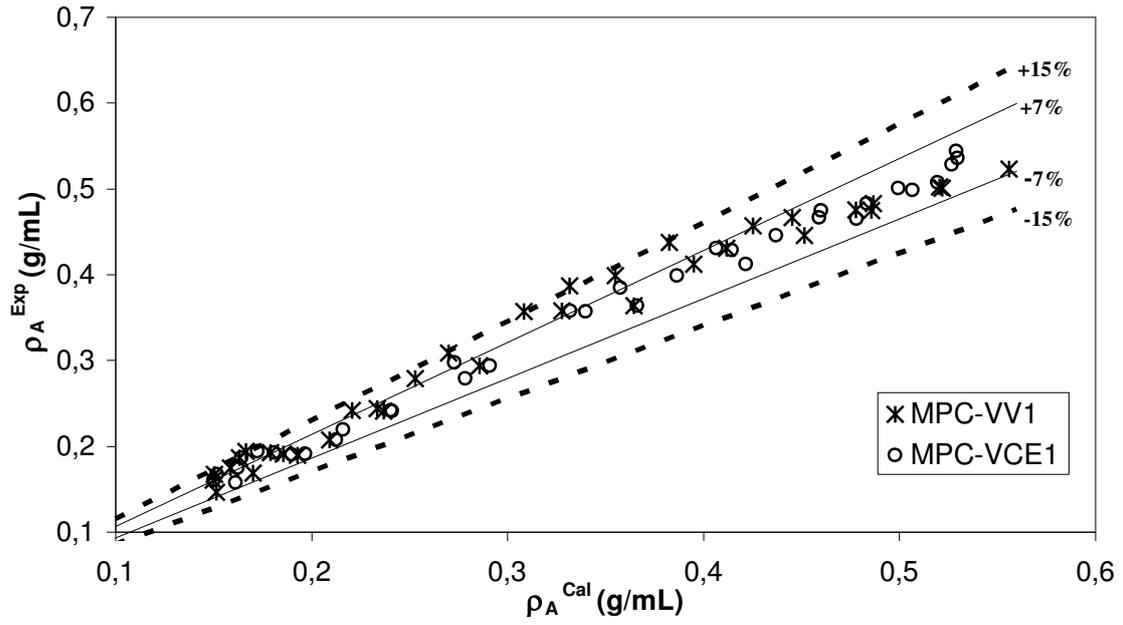
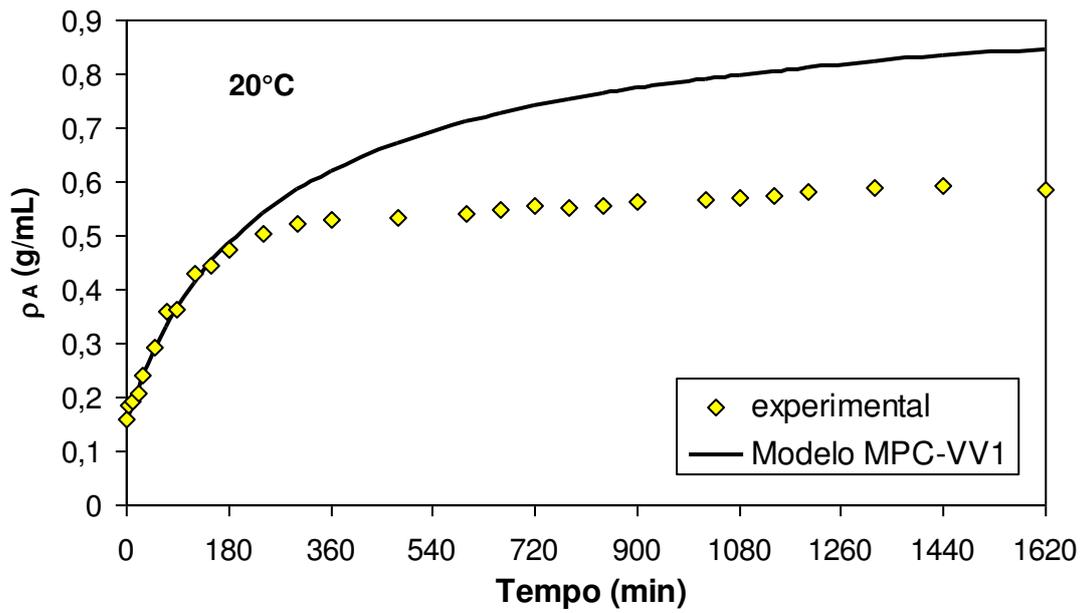


Figura 8.2.7: MPC-VV1- Esquematização dos desvios do modelo generalizado



8.2.8: MPC-VV1 - Simulação do modelo em 1620 minutos

8.2.2 Conclusões

O processo de hidratação foi representado pelo MPC-VV1 apenas nas temperaturas de 20, 30, 40°C com um desvio máximo de 10%.

O coeficiente efetivo de convecção encontrado foi em entre $5 \cdot 10^{-4}$ e $12 \cdot 10^{-4}$ cm.min⁻¹ para temperaturas de hidratação entre 20 e 60°C, os quais foram correlacionados com a temperatura por uma equação similar a de Arrhenius. O ajuste desta obteve-se com dois parâmetros $B = 6,025$ (cm/min) e $E' = 1673,2$ (K⁻¹).

O modelo MPC-VV1 generalizado obteve piores resultado quando comparado com o modelo MPC-VCE1, apresentando um desvio em torno de 15%. O modelo MPC-VV1 também não foi capaz de representar dados de hidratação próximos à concentração de equilíbrio nem mesmo nas menores temperaturas.

8.3. Modelo de parâmetros concentrados e volume variável e concentração de equilíbrio (MPC-VV2)

A Equação 8.3.1 é obtida substituindo-se a Equação 7.1.2 na Equação 8.1.5, e representa o modelo MPC-VV2 que foi utilizado por Coutinho (2007) para hidratação de grão de soja.

$$\frac{d\rho}{dt} = \gamma \cdot (1 - \rho_A)^{4/3} (\rho_{Aeq} - \rho) \quad (8.3.1)$$

$$\text{e } \gamma = \frac{3K_s}{r_0(1 - \rho_{A0})^{1/3}}$$

A Equação 8.3.1 possui dois parâmetros (K_s , ρ_{Aeq}), que foram ajustados por meio da solução numérica do modelo, utilizando dados experimentais de concentração ao longo do tempo para uma dada temperatura: 20, 30, 40, 50, 60°C. O ajuste foi realizado para todos os dados de concentração em um intervalo de tempo de 1620 minutos (27 horas). O diagrama detalhado apresentando as operações realizadas no ajuste dos parâmetros está apresentado na Figura 8.3.1.

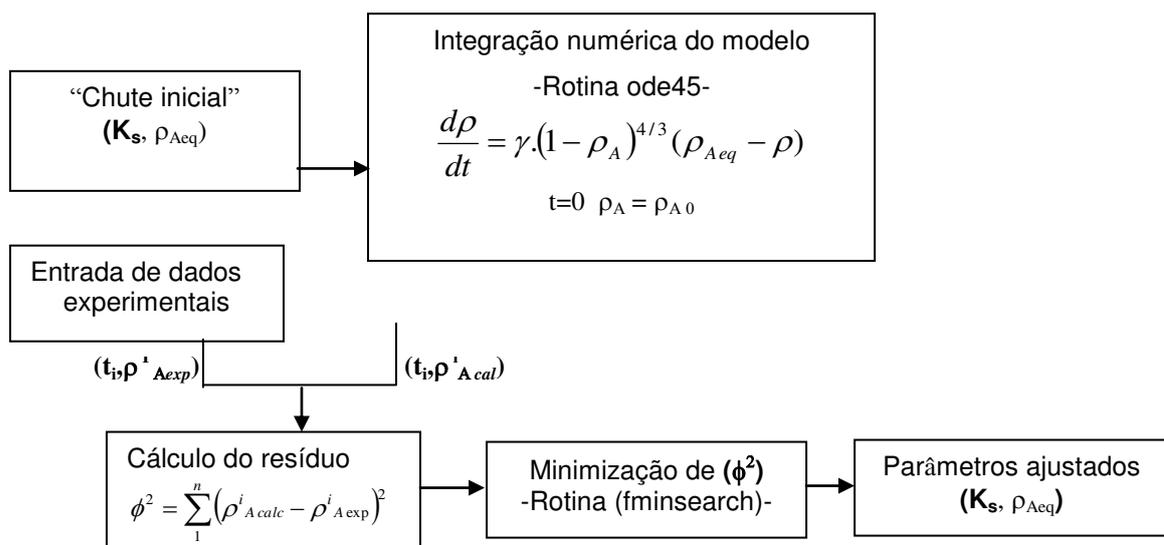


Figura 8.3.1: MPC-VV2 - Esquema da técnica de ajuste utilizada.

8.2.1 Comparação entre os modelos MPC-VV2 e MPC-VCE

Na Figura 8.3.2, foram simulados os modelos MPC-VV2 e MPC-VCE utilizando valores de ρ_{Aeq} de 0,58 g/mL e três diferentes valores de K_s ($1 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ cm/min). Observa-se que, para os mesmos valores de K_s , MPC-VV2 apresentou curvas com menores taxa de hidratação do que o MPC-VC, esta diferença é mais sensível para os menores valores de K_s .

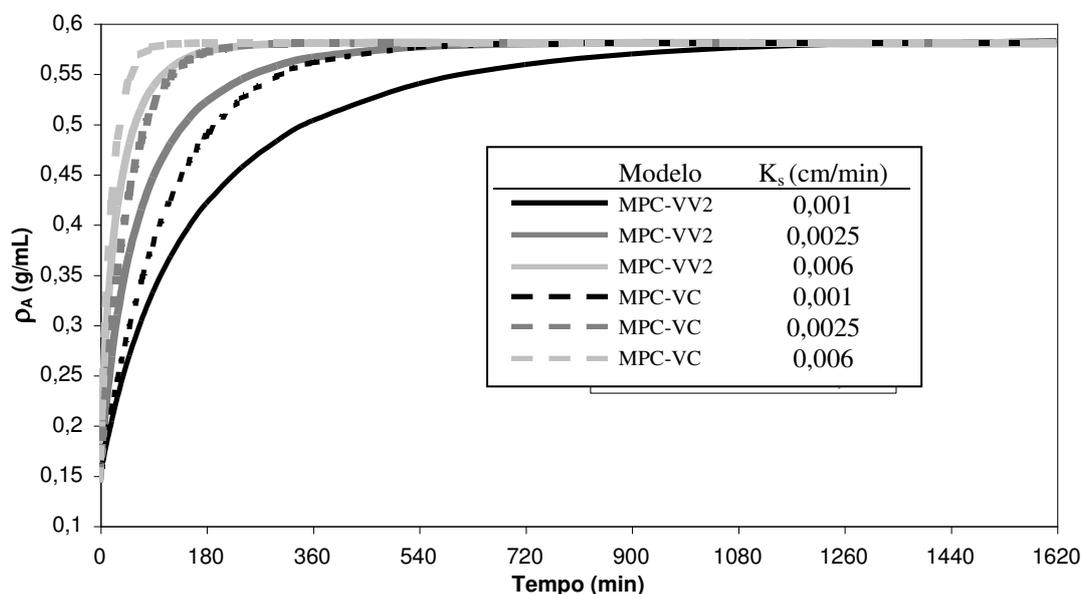


Figura 8.3.2: Simulação dos modelos MPC-VC e MPC-VV2

8.3.2 Resultados e discussão

Neste item serão apresentados a solução e ajuste de parâmetros do modelo aos dados experimentais, o comportamento dos parâmetros com a variação da temperatura, adicionalmente foi obtido o modelo generalizado. Para facilitar a compreensão do leitor, neste contexto, foi dividido em subitens.

8.3.2.1 Simulação e Ajuste dos Parâmetros do Modelo

Na Figura 8.3.3, está apresentado simulações do modelo entre as temperaturas de 20 e 60°C frente aos dados experimentais numa faixa de tempo entre 0 e 1620 minutos. Observa-se que o modelo representou

adequadamente os dados experimentais com um desvio quadrático total acumulado de $(\phi^2=0,0114 \text{ g}^2/\text{mL}^2)$.

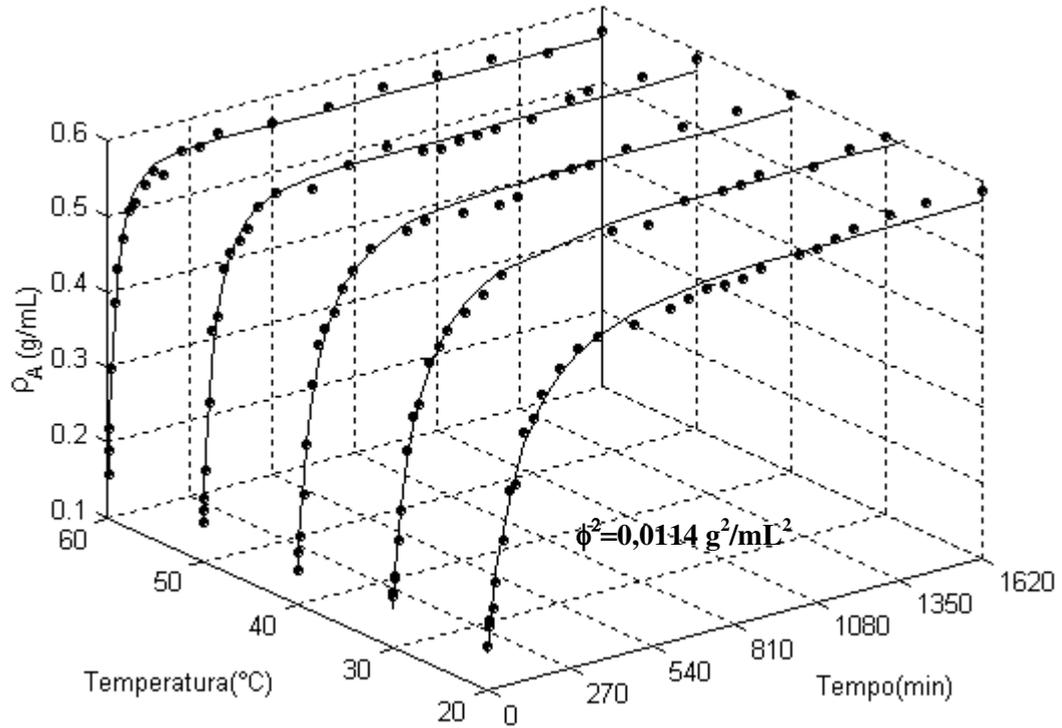


Figura 8.3.3: Simulação do modelo frente a dados experimentais

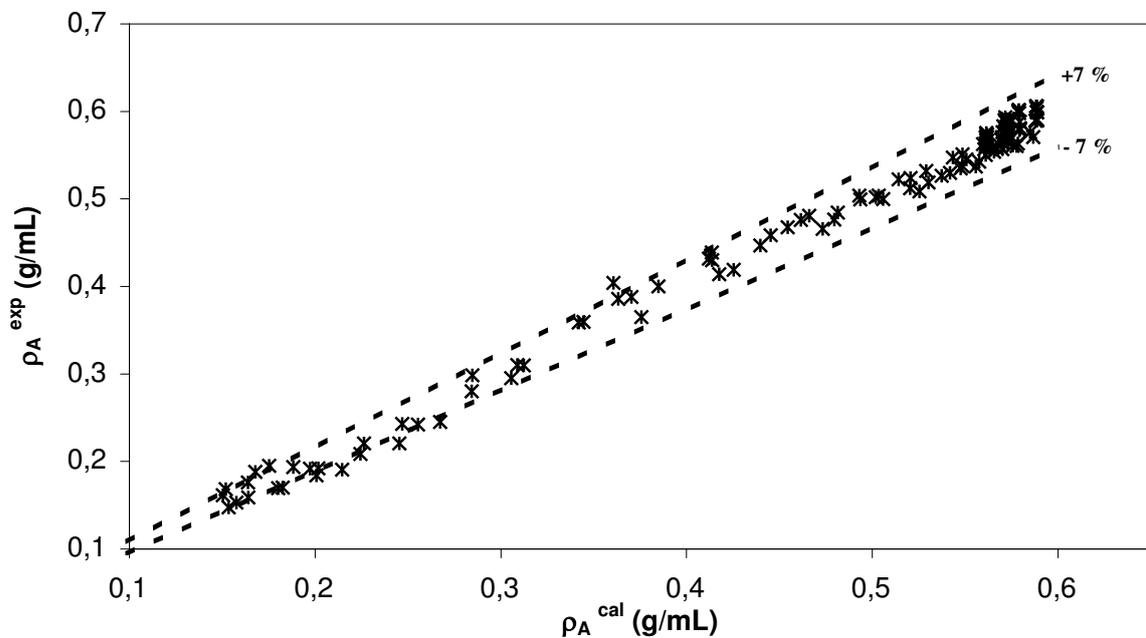


Figura 8.3.4: Desvios do modelo frente aos dados experimentais

Na Tabela 8.3.2 estão apresentados os valores dos parâmetros do modelo (K_s e ρ_{Aeq}), juntamente com o seu erro quadrático (ϕ^2_{180} e ϕ^2_{1620})

reproduzido nos ajustes para todas as temperatura de hidratação. Obtiveram-se valores de K_s entre $1,4 \times 10^{-3}$ e $6,3 \times 10^{-3}$ cm/min e ρ_{Aeq} entre 0,56 e 0,59.

Tabela 8.3.2: Parâmetros ajustados do modelo

T (°C)	$K_s \times 10^3$ (cm/min)	$\phi_{180}^2 \times 10^3$ (g ² /mL ²)	$\phi_{1620}^2 \times 10^3$ (g ² /mL ²)	ρ_{Aeq} (g/mL)
20	2,47	1,95	4,19	0,57
30	3,23	1,38	2,75	0,59
40	4,17	2,46	4,69	0,58
50	6,58	3,52	4,80	0,57
60	10,50	2,13	2,61	0,56
Total		11,44	19,04	0,58

8.3.2.2 Estimativa da Concentração de equilíbrio.

Os valores das concentrações de equilíbrio obtidos no ajuste (Tabela 8.3.2) estão apresentados na Figura 8.3.5 frente ao valor da concentração encontrada experimentalmente (linha contínua). Observa-se que os ρ_{Aeq} , obtidos nos ajustes, apresentaram um comportamento praticamente constante com a variação da temperatura, assumindo valor próximo à concentração de equilíbrio estimada experimentalmente. Partindo-se destas constatações, o modelo MPC-VV2 foi modificado e assumiu o valor da concentração de equilíbrio como sendo a encontrada experimentalmente e, desta vez, ajustou-se apenas um parâmetro (K_s). Estes valores de K_s reajustado para todas as temperaturas estão apresentados na Tabela 8.3.3

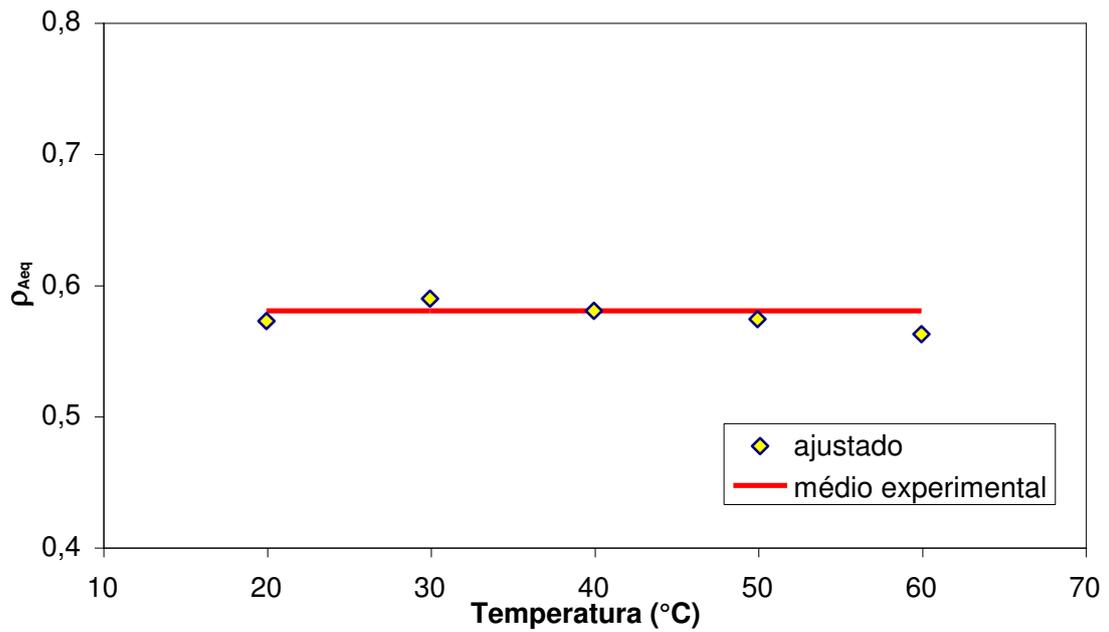


Figura 8.3.5: ρ_{eq} em função da temperatura

A Figura 8.3.6 apresenta uma comparação entre o modelo com ajuste de K_S e ρ_{Aeq} e o modelo reajustado, utilizando-se ρ_{Aeq} experimental. Observou-se que ambos os modelos, com exceção da temperatura de 60°C, próximo à concentração de equilíbrio, apresentou comportamentos equivalentes em toda faixa de tempo estudada. O novo ajuste está apresentados na Tabela 8.3.3 juntamente com os desvios quadráticos.

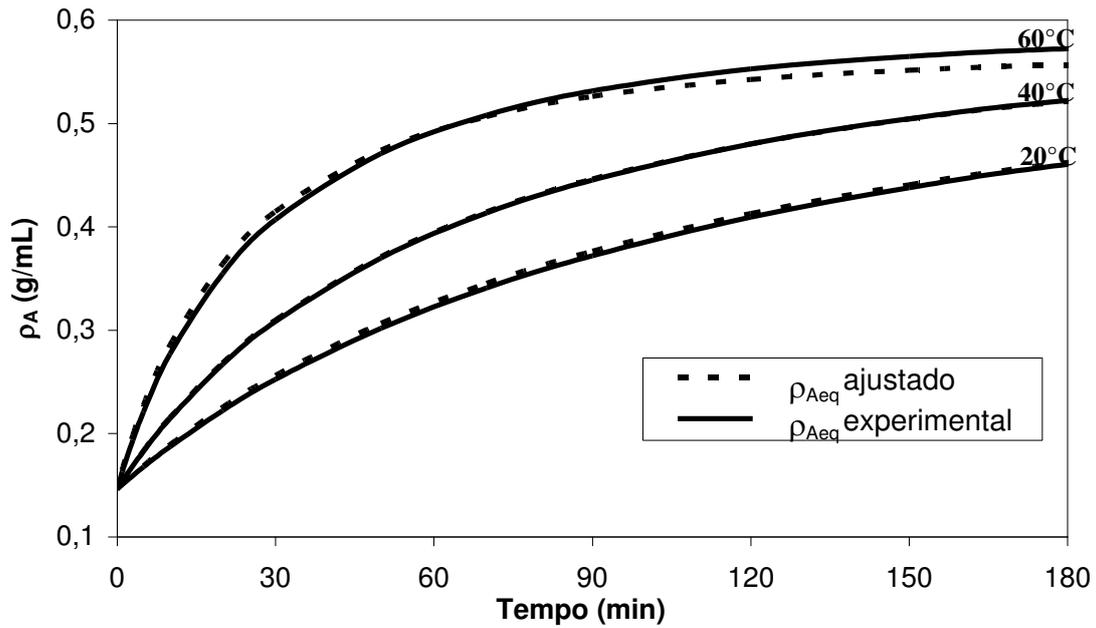


Figura 8.3.6: Comparação entre o modelo MPC-VV2 com ρ_{Aeq} ajustado e ρ_{Aeq} experimental.

Tabela 8.3.3: Parâmetros ajustados do modelo

T (°C)	$K_s \times 10^7$ (cm/min)	$\phi_{180}^2 \times 10^3$ (g ² /mL ²)	$\phi_{1620}^2 \times 10^3$ (g ² /mL ²)
20	2,28	1,98	5,64
30	3,32	1,33	3,03
40	4,07	2,45	4,88
50	6,20	3,72	6,31
60	9,03	4,93	7,89
Total		14,41	27,75

8.3.2.3. Comportamento do coeficiente de transferência de massa com a temperatura

O coeficiente efetivo de transferência de massa foi correlacionado com a temperatura, utilizando-se a Equação 8.3.2 com os dados de K_s da Tabela 8.3.3.

$$K_s = B \cdot \exp\left(-\frac{E'}{T}\right) \quad (8.3.2)$$

Os parâmetros B e E' foram ajustados a partir da Equação 8.3.3 que é a Equação 8.3.2 na forma linearizada. Observa-se, na Figura 8.3.7, que os valores encontrados de B e E' foram de 96,54 (cm/min) e 3283 (K⁻¹) respectivamente, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,98.

$$\ln(K_s) = \ln(B) - \frac{E'}{T} \quad (8.3.3)$$

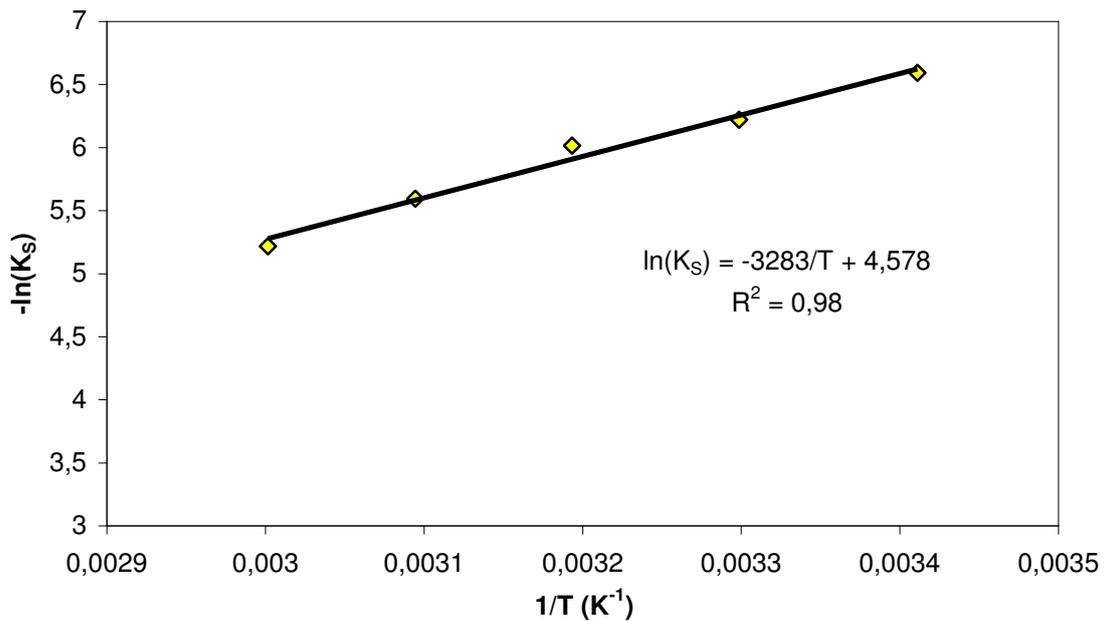


Figura 8.3.7: Ajuste de K_s utilizando a Equação 8.3.3.

Observa-se, a partir da Figura 8.3.8, o comportamento do coeficiente efetivo de transferência de massa como função da temperatura, variando, de acordo com a Equação 8.3.2, com os respectivos valores de E' e B ajustados, representado pela linha tracejada. Os valores de K_s ajustados individualmente são demonstrados pelos pontos discretos. Verifica-se que a equação utilizada para correlacionar K_s com a temperatura é adequada e descreve o comportamento deste parâmetro entre as temperaturas de 20 e 60°C

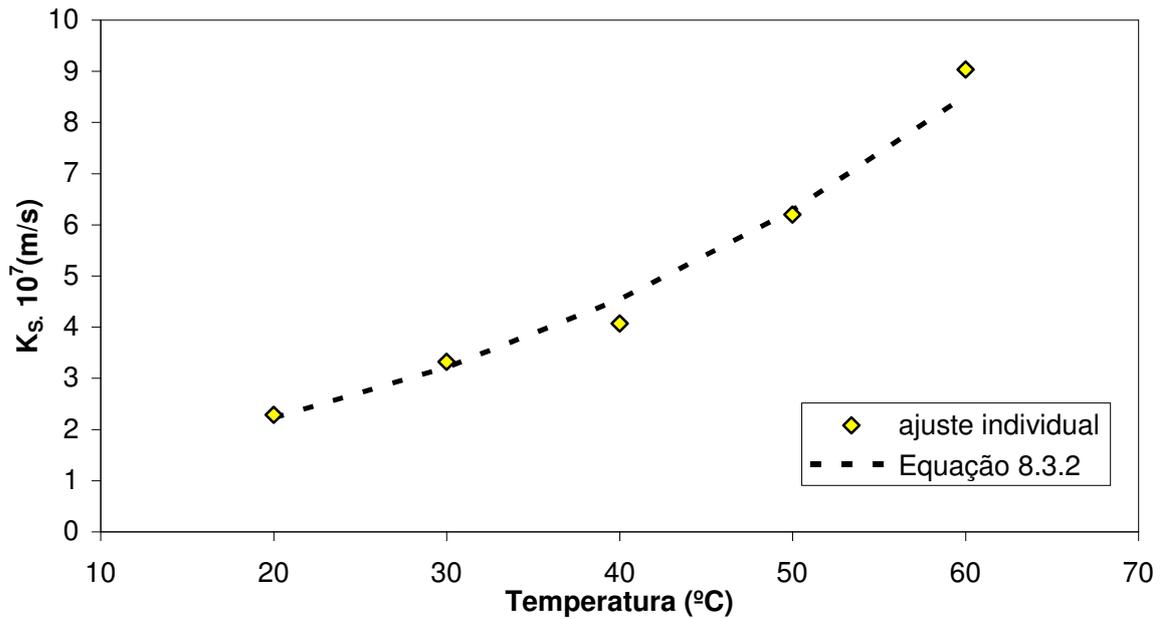


Figura 8.3.8: Influência da temperatura sobre K_s

8.3.2.4 Tempo de equilíbrio

O tempo em que os grãos de ervilha hidratados alcançam à condição de equilíbrio (t_{eq}) foi definido como sendo aquele para o qual a umidade dos grãos atingem 99% da umidade de equilíbrio. No modelo MPC-VV2 o tempo de equilíbrio foi calculado numericamente e admitido o exato tempo em que $\rho_A = 0,99 \rho_{Aeq}$. Realizado a partir da integração numérica da Equação 8.3.1, sendo calculados os valores de K_s , pela Equação 8.3.3, com os seus respectivos valores de B e E' ajustados. Na Figura 8.3.9 estão apresentados os tempos de equilíbrio em função da temperatura de hidratação dos modelos MPC-VV2 e MPC-VCE. Pode-se observar que o modelo MPC-VV2 estimou adequadamente o tempo de equilíbrio observado experimentalmente, obtendo-se valores entre 900 e 250 minutos para temperaturas entre 20 e 60°C.

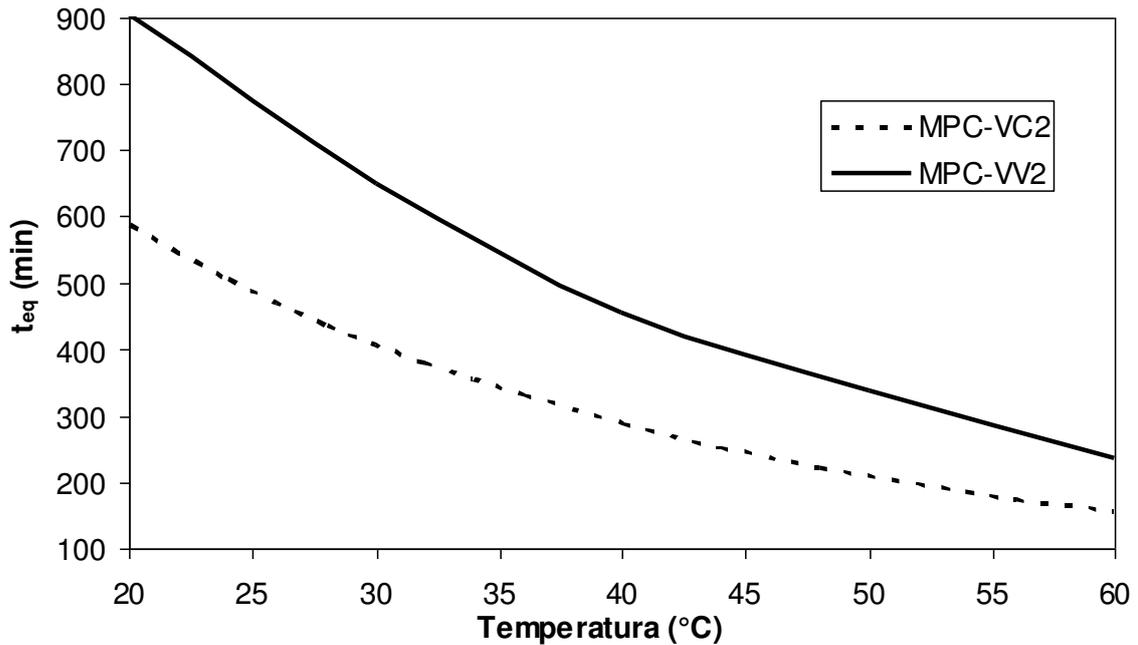


Figura 8.3.9: Tempo de equilíbrio em função da temperatura

8.3.2.5 Modelo Generalizado Para Hidratação

O modelo MPC-VV2 generalizado é composto da Equação 8.3.1, com o valor de K_s estimado a partir da Equação 8.3.5, a uma dada temperatura. Conforme pode perceber a partir da análise da Figura 8.3.10, o MPC-VV2 generalizado foi capaz de representar adequadamente as principais tendências experimentais em toda faixa de temperatura e tempo analisado. Na Figura 8.3.11, constatou-se que o modelo MPC-VV2 estimou dados de concentração de água no grão em toda faixa de tempo (1620 minutos) com um desvio máximo de 7% em relação aos dados experimentais.

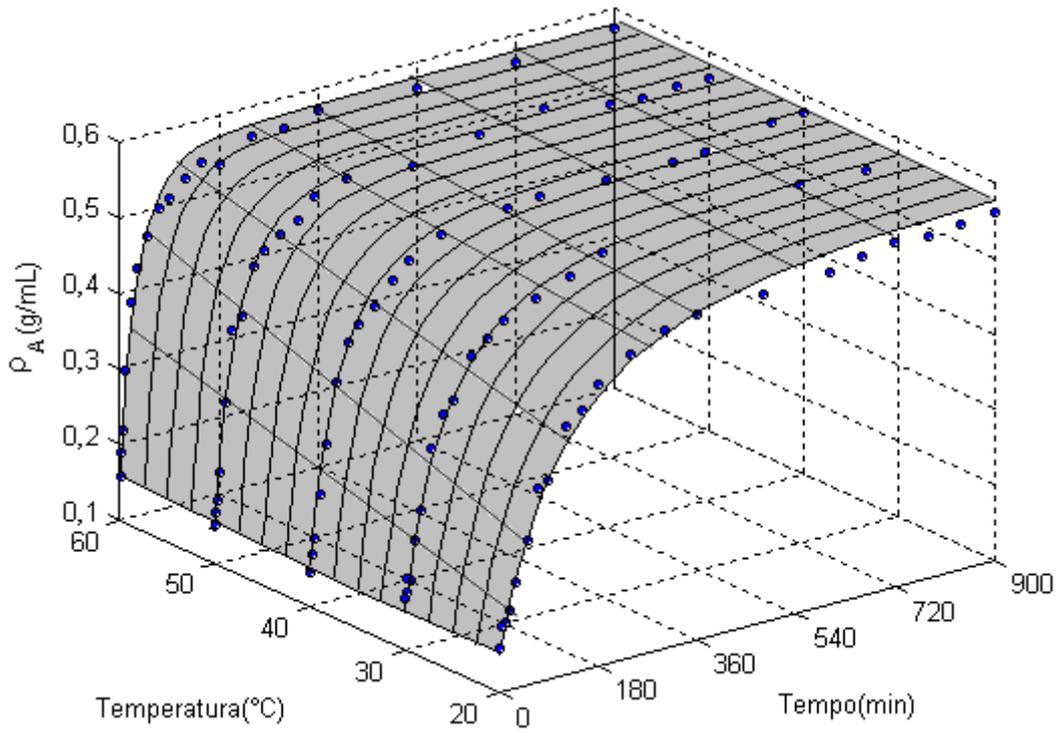


Figura 8.3.10: Simulação do modelo generalizado frente a dados experimentais

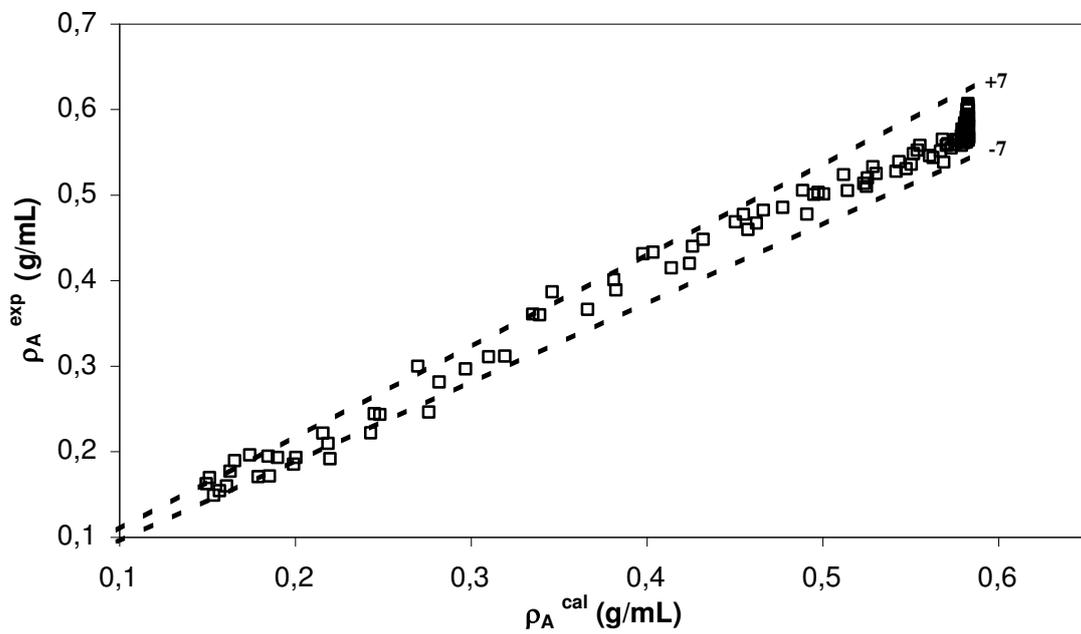


Figura 8.3.11: Esquematisação dos desvios do modelo generalizado

8.3.3. Conclusões

Utilizando-se um modelo de parâmetros concentrados e volume variável pode-se representar satisfatoriamente o processo de hidratação, com um desvio máximo de 7% mediante ajuste de dois parâmetros $\rho_{A\text{ eq}}$ e K_S .

Observou-se que o parâmetro $\rho_{A\text{ eq}}$ não variou significativamente com a temperatura.

A média das concentrações de equilíbrio calculado foi de 0,58 g/mL, a mesma encontrada experimentalmente, com isso obteve-se um novo modelo com apenas um parâmetro, K_S .

O coeficiente de convecção encontrado foi em entre $1,3 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ para temperaturas de hidratação entre 20 e 60°C.

Pode-se correlacionar com a temperatura o parâmetro K_S por uma equação similar a de Arrhenius. O ajuste desta obteve-se com dois parâmetros $B = 96,54 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ e $E' = 3283 \text{ K}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de 0,98.

O tempo na qual a ervilha atinge a condição de equilíbrio prevista pelo modelo MPC-VV2 foi a torno de 55% maior do que o modelo MPC-VCE, variando entre 900 e 250 min para temperaturas entre 20 e 60°C e representando os dados experimentais.

O modelo generalizado representou as principais tendências do processo de hidratação com um desvio máximo de 7%.

8.4 Modelo de parâmetros concentrados e volume variável simplificado (MPC-VVS)

O modelo de parâmetros concentrados, volume variável, simplificado consiste da Equação 8.3.1 com a aproximação do termo $(1 - \rho_A)^{4/3}$ para $c_1(1 - \rho_A)$, o qual obteve a Equação 8.4.1.

$$\frac{d\rho}{dt} = \gamma^* \cdot (1 - \rho_A) \cdot (\rho_{Aeq} - \rho) \quad (8.4.1)$$

$$\text{Em que: } K^*_S = c_1 \cdot K_S \text{ e } \gamma^* = \frac{3K^*_S}{r_0(1 - \alpha\rho_{A0})^{1/3}}$$

A Equação 8.4.1 é uma simplificação matemática do modelo MPC-VV2, o qual é convencionalmente chamado neste trabalho como MPC-VVS (modelo de parâmetros concentrados, volume variável e simplificado). O MPC-VVS possui solução analítica, obtida pela integração da Equação 8.4.1 e dado pela Equação 8.4.2.

$$\ln(\rho' / \rho^*) = (1 - \rho_{Aeq}) \gamma^* t \quad (8.4.2)$$

$$\text{Em que: } \rho' = \frac{1 - \rho_A}{1 - \rho_{A0}}, \quad \rho^* = \frac{\rho_{Aeq} - \rho_A}{\rho_{Aeq} - \rho_{A0}},$$

8.4.1 Resultados e discussão

Neste item está sendo apresentada a solução, ajuste de parâmetros e simulações do modelo. Para facilitar a compreensão do leitor os resultados e discussões foram divididos em subitens de acordo com a necessidade.

8.4.1.1 Ajuste de Parâmetro do Modelo

A grande vantagem do modelo MPC-VVS é a possibilidade de ajustar o parâmetro K^*_S utilizando apenas regressão linear dos valores experimentais, com a Equação 8.4.2, em que K^*_S corresponde à declividade da reta $\ln(\rho/\rho^*) \times t$. A Figura 8.4.1 representa o ajuste do parâmetro K^*_S na temperatura de 20°C,

obteve um coeficiente de correlação de 0,99 e o coeficiente angular encontrado foi de 0,0046, sendo calculado um valor de $K^*_S = 0,00122$ cm/min. Partindo-se desta mesma metodologia, foram ajustados os valores de K^*_S nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C e apresentados na tabela 8.4.1.

Tabela 8.4.1: Parâmetros ajustados do modelo

T (°C)	$K^*_S \cdot 10^7$ (cm/min)
20	2,03
30	2,90
40	3,58
50	5,43
60	7,97

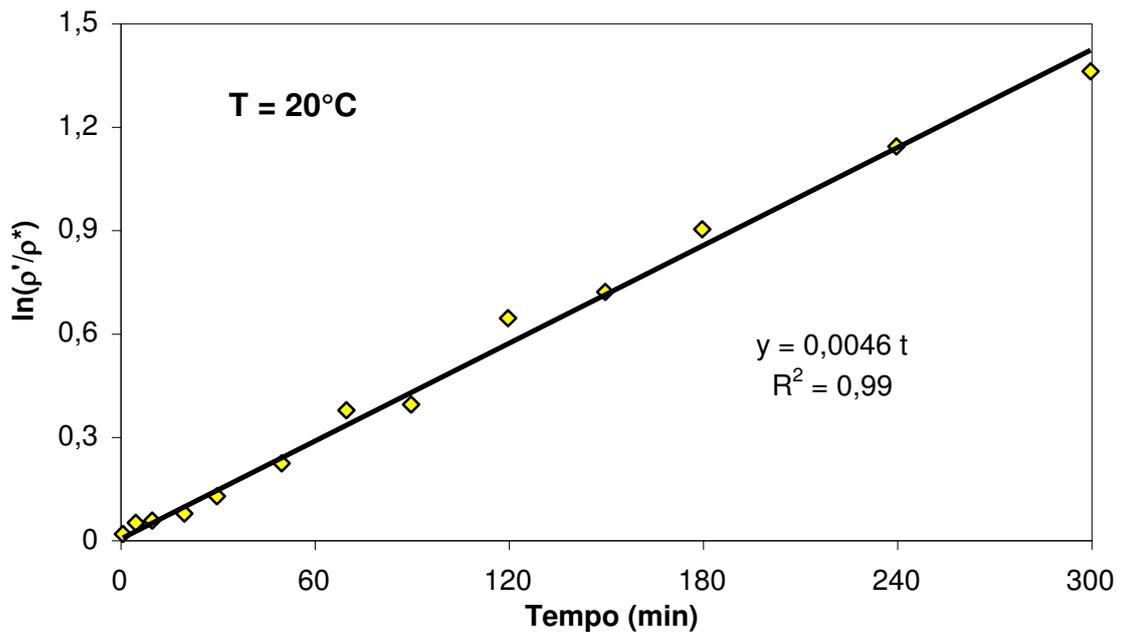


Figura 8.4.1: ajuste do parâmetro K^*_S na temperatura de 20°C

8.4.1.2. Comparação do modelo MPC-VV2 com o modelo MPC-VVS

Como discutido anteriormente, com a substituição do termo $(1 - \rho_A)^{4/3}$ pelo termo $c_1(1 - \rho_A)$ na Equação 8.4.2 obteve-se o MPC-VVS. A comparação entre os valores K^*_S ajustados pelos dois modelos estão apresentados na

Figura 8.4.2. Pode-se observar que K_s^* é diretamente proporcional a K_s , ou seja, $K_s^* = c_1 K_s$, o que valida a aproximação utilizada no desenvolvimento do MPC-VVS e encontra-se um valor de 1,136 para c_1 com um coeficiente de correlação equivalente a 1.

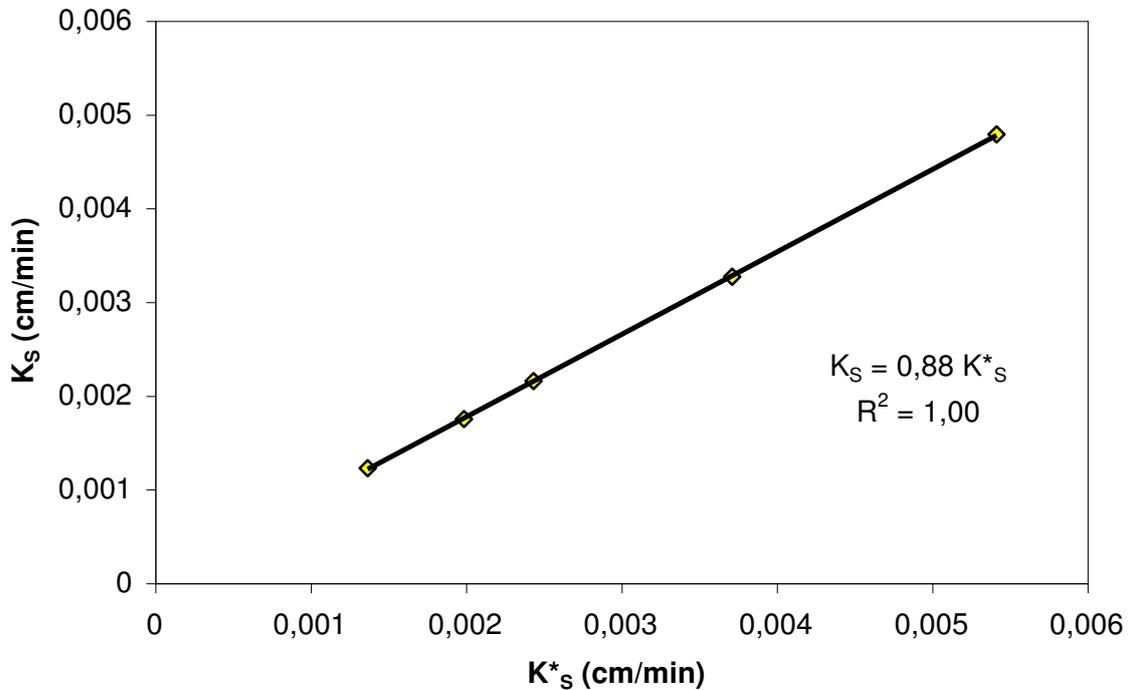


Figura 8.4.2: Correlação entre os valores de K_s^* e K_s dos modelos MPC-VVS e MPC-VV2

A partir da 8.4.3, pode-se observar que o modelo MPC-VVS, apresentou um comportamento similar quando comparado com o modelo MPC-VV2. Isso constata que tanto a simplificação realizada no desenvolvimento do modelo MPC-VVS, quanto à utilização de outro método ajuste de parâmetro, não modificou os resultados obtidos pelo modelo MPC-VV2. Desenvolvendo-se assim, um modelo com uma expressão matemática mais simples, que possui solução analítica sendo possível ajustar o parâmetro por meio de uma simples regressão linear.

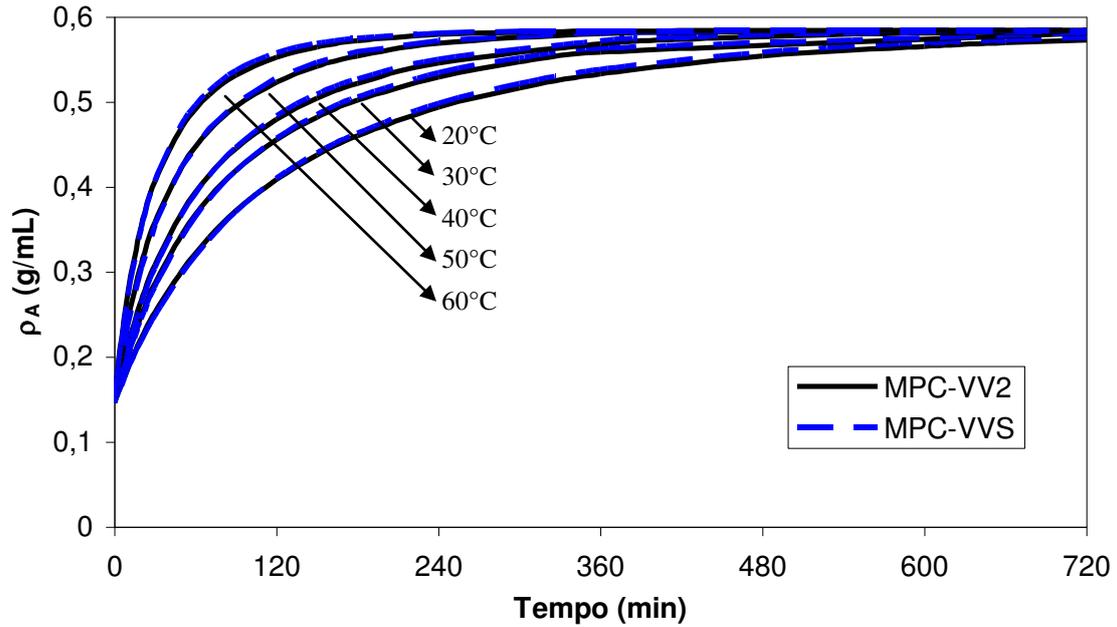


Figura 8.4.3: simulação do modelo MPC-VVS frente ao modelo MPC-VV2.

8.4.1.3 Comparação entre os modelos MPC-CA2 e o modelo MPC-VVS

O MPC-CA2 admite volume constante do grão ao longo da hidratação e K'_s varia linearmente com a concentração de água ($K'_s = B \cdot (\rho_\alpha - \rho_A)$). Este modelo é representado pela Equação 7.5.1 e possui dois parâmetros de ajuste B e ρ_α . Observa-se que a Equação 7.5.1 é similar a Equação 8.4.1, que representa a expressão matemática do modelo MPC-VVS.

$$\frac{d\rho}{dt} = \underset{\uparrow}{\gamma^*} \cdot (1 - \rho_A) \cdot (\rho_{Aeq} - \rho) \quad (8.4.1)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3B}{r_o} \cdot (1 - \rho_A) \cdot (\rho_\alpha - \rho_A) \quad (7.5.1)$$

Em que $3B/r_o$ corresponde ao parâmetro γ^* e, assim como Omoto (2007) constatou, ρ_α corresponde ao valor da concentração de equilíbrio. Desta forma, obtém-se a Equação 8.4.2.

$$\frac{K^*_s}{(1-\alpha\rho_{A0})^{1/3}} = B \quad (8.4.2)$$

No modelo MPC-CA2 o parâmetro B foi correlacionado com a temperatura, a partir da Equação 8.4.3.

$$B = B_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \quad (8.4.3)$$

Em que B_0 é o valor do parâmetro B na temperatura de referência ($T_0 = 313$ K).

Utilizando valores ajustados individualmente de B para cada temperatura, foi encontrado um valor para N equivalente a 11,22 que pode ser aplicado ao MPC-VVS, juntamente utilizando-se o valor de $k^*_{s0} = 0,00215$ cm/min, avaliado a 40°C (Tabela 6.4) Obtém-se uma correlação de K^*_s com a temperatura, conforme Equação 8.4.4.

$$k^*_s = 0,00215 \left(\frac{T}{313} \right)^{11,22} \quad (8.4.4)$$

Posteriormente, Omoto (2007) provou que a Equação 8.4.4 é análoga a Equação 8.3.3 que corresponde à expressão similar à equação de Arrhenius, o qual a pseudo energia de ativação (E') foi calculada a partir da Equação 8.4.5, encontrando um valor de 3280 K para E' .

$$E' = N'T^0 \quad (8.4.5)$$

Devido o MPC-CA2 ser matematicamente similar ao MPC-VVS, ambos possuem, exatamente, o mesmo comportamento da concentração ao longo do tempo em todas as condições de temperatura. O ajuste do MPC-CA2 aos dados de hidratação de ervilha ocorreu com um desvio máximo de 5% para ajuste individual nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60°C. Enquanto o modelo generalizado representou as principais tendências do processo de

hidratação com um desvio máximo de 7%. Justamente, tudo como foi verificado na avaliação do MPC-VV2.

8.5.2. Conclusões

Foi possível desenvolver um modelo a partir da simplificação matemática do modelo MPC-VV2.

Observou-se que os valores do parâmetro K^*_S é diretamente proporcional ao parâmetro K_S do modelo MPC-VV2 para todas as temperaturas analisadas, sendo que K^*_S é em torno de 22% maior do que o K_S .

Obteve-se uma expressão de (K^*_S) em função da temperatura entre 20 e 60°C, a partir de uma equação de literatura.

Constatou-se que os modelos MPC-VVS, MPC-VV2 e MPC-CA apresentam similares estimativas da concentração ao longo do tempo para todas as temperaturas na faixa de 20 e 60°C.

8.5 Análise conjunta entre modelos

O modelo aplicado à hidratação pode ser desenvolvido de diversas maneiras. A escolha de cada modelo depende fundamentalmente do intervalo de tempo em que os dados estão disponíveis para o ajuste, da concentração de água no grão na qual necessita alcançar e a qualidade desejada na estimativa dos dados. Os modelos têm diferentes comportamentos dependendo das considerações no desenvolvimento e dos métodos utilizados na solução e ajustes dos parâmetros.

A diferença entre os modelos MPC-VV1 e MPC-VV2 foi que o primeiro considera a força motriz da hidratação como sendo a diferença entre as concentrações da água e a interna ao grão, ajustou-se com isso um coeficiente efetivo de transferência de massa. Apesar de ambos os modelos considerarem a variação de volume durante a hidratação, os dois modelos tiveram resultados completamente diferentes, sendo que o modelo MPC-VV1 teve o seu uso limitado para apenas um curto intervalo de tempo de hidratação.

Outro fator a salientar é que apesar do MPC-VVS ter expressão matemática diferente do MPC-VV2 e utilizar método diferente nos ajustes, os dois modelos tiveram comportamentos exatamente iguais em toda faixa de tempo e temperatura, o que constatou que os modelos são análogos e os métodos empregados nos ajustes foram adequados.

Neste capítulo foram feitas avaliações dos modelos e analisados os seus parâmetros de forma conjunta conforme apresentado nos itens seguintes:

8.5.1 Análise global dos parâmetros dos modelos

Em todos os modelos generalizados, apresentados neste trabalho, foi necessário apenas o ajuste de dois parâmetros para que possa descrever a concentração em função do tempo e temperatura, os quais são: a) E' (K^{-1}) que pode ser vista como uma pseudo energia de ativação e de certa forma indica a sensibilidade que modelo tem com a temperatura, quanto maior, significa maior variação da taxa de hidratação quando aumenta a temperatura; b) K_{s0} que corresponde ao coeficiente de transferência de massa numa temperatura de

referência $T_0 = 40^\circ\text{C}$. Os valores destes parâmetros, obtidos neste trabalho, encontram-se demonstrados na tabela 8.5.1

Tabela 8.5.1: Parâmetros ajustados em diferentes modelos

Modelos	E' (K^{-1})	$100 \cdot \frac{ E' - E'_{med} }{E'_{med}}$	Parâmetros a 40°C \times (10^3)
MPC-CE2	3263	0,72	$K_S=1,75$ cm/min
MPC-VV2	3283	0,11	$K_S=2,44$ cm/min
MPC-VVS	3269	0,54	$K^*_S=2,15$ cm/min
Media	$E'_{med} = 3287$		$K_{S,med} = 2,10$ cm/min

Foram obtidos valores muito próximos do parâmetro E' entre os modelos citados na tabela 8.5.1, obteve-se um desvio inferior a 1% entre os valores de E' encontrados e a média (E'_{med}). Os valores dos coeficientes de transferência de massa encontrados variaram entre 0,00175 e 0,00244 cm/min, sendo que o modelo que considera volume constante obteve valores de K_S em torno de 15% menores. Todos os modelos apresentados na Tabela 8.5.1 possuem semelhanças quanto a sua forma matemática e podem ser representado de forma geral pela Equação 8.5.1 na sua forma diferencial.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = K \cdot (\rho_{Aeq} - \rho_A) f(\rho_A) \quad (8.5.1)$$

Em que o termo K é uma constante dimensional (min^{-1}), $(\rho_{Aeq} - \rho_A)$ é a força motriz do processo de hidratação (g/mL) e o termo $f(\rho_A)$ (adimensional) é uma função da concentração, o qual é o único termo que difere em cada modelo. Na Tabela 8.5.2 estão apresentadas as funções $f(\rho_A)$ de cada modelo e os parâmetros K com o seu valor ajustado na temperatura de 40°C . Os valores de K encontrados nos modelos variaram na faixa de 0,015 e 0,028 min^{-1} .

Tabela 8.5.2: Representação de diferentes modelos

Modelos	K a 40°C (min ⁻¹)	$f(\rho_A) =$ (g/mL)
Singh	$K_{ES} = 0,0286$	ρ^*
MPC-CE1	$c = 0,0149$	1
MPC-CE2	$c = 0,0175$	1
MPC-VV2	$\gamma = 0,0220$	$(1 - \rho_A)^{4/3}$
MPC-VVS	$\gamma^* = 0,0194$	$(1 - \rho_A)$

8.5.2. Comparação entre o comportamento dos modelos

Os modelos estudados possibilitaram à estimativa do tempo em que os grãos atingem a condição de equilíbrio (t_{eq}). Na Tabela 8.5.3 está apresentada estimativa do tempo de equilíbrio para uma temperatura de 40°C

Tabela 8.5.3: Estimativa do tempo de equilíbrio.

MODELOS	t_{eq} (min)
SINGH	1260
MPC-VCE	210
MPC-VV2	450
MPC-VVS	450

A partir dos valores da Tabela 8.5.3, observa-se que na estimativa do tempo de equilíbrio foram obtidos valores completamente diferentes entre os modelos desenvolvidos com diferentes hipóteses (SINGH, MPC-VCE, MPC-VV2). Já entre os modelos MPC-VV2 e MPC-VVS não apresentaram diferença. Os valores de t_{eq} a 40°C estimados pelos modelos variaram entre 210 e 1260 minutos, sendo que os modelos MPC-VV2 e MPC-VVS estimaram valores mais próximos ao observado experimentalmente ($t_{eq} = 450$ min).

Na Figura 8.5.1 constatou-se que o modelo MPC-VV2 foi a que melhor representou os dados experimentais de hidratação, apresentaram-se menores desvios quando comparados aos modelos de Singh e MPC-CE2, sendo o único

modelo capaz de estimar dados de concentração de água na ervilha com um desvio máximo de $\pm 7\%$.

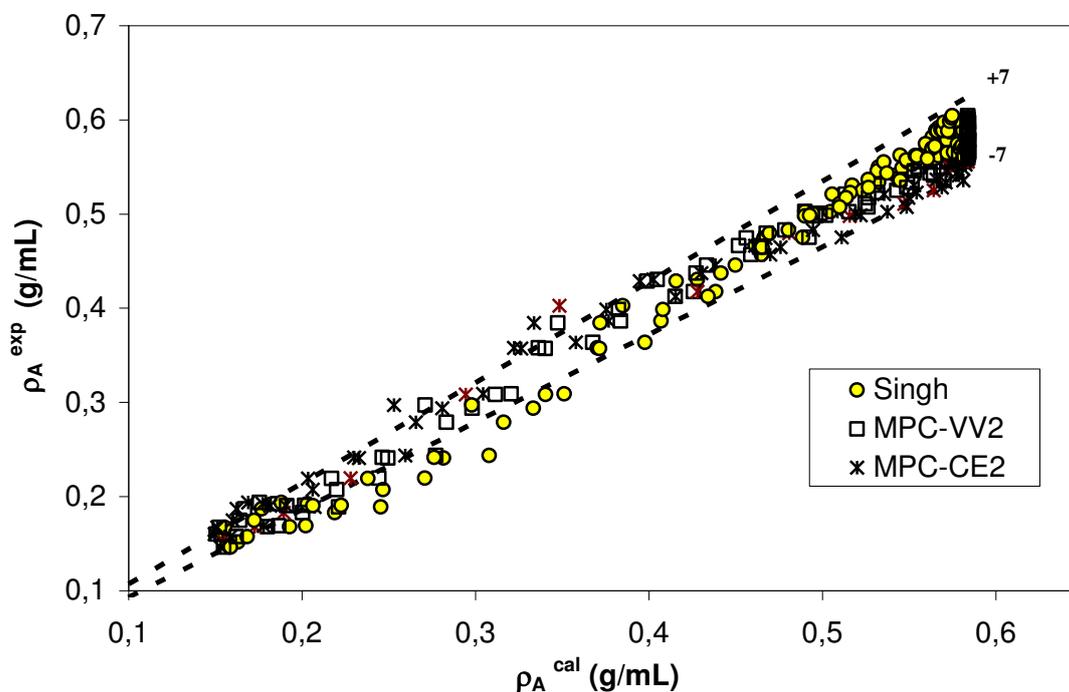


Figura 8.5.1: esquematização dos desvios do modelo generalizado

Na Tabela 8.5.4 estão apresentados os valores dos desvios quadráticos dos modelos de Singh, MPC-VV2 e MPC-VCE2. Observa-se que tanto para tempos inferiores a 180 minutos (ϕ^2_{180}) quanto para tempos de 1620 minutos (ϕ^2_{1620}) o modelo MPC-VV2 realmente obteve melhores resultados, apresentando menores valores de desvios quadráticos totais.

Tabela 8.5.4: Desvios quadráticos acumulados totais

	MPC-VV2	SINGH	MPC-CE2
$\phi^2_{180} \text{ (g}^2\text{/mL}^2\text{)}$	0,0163	0,0305	0,0316
$\phi^2_{1620} \text{ (g}^2\text{/mL}^2\text{)}$	0,0296	0,0428	0,0540

8.5.3 Conclusões

Diversos modelos apresentados até aqui, neste trabalho foram capazes de representar as principais tendências do processo de hidratação de grãos de ervilha. Sendo que o modelo que melhor representou aos dados de hidratação foi o modelo MPC-VV2 com um desvio máximo de 7%, o que comprova que a variação do volume é um fator que influencia à dinâmica do processo de hidratação.

Observou-se grande analogia entre as expressões matemáticas dos modelos. Tanto os modelos desenvolvidos para volume constante como os de volume variável possuem uma forma geral dado pela Equação 8.5.2. O modelo a ser escolhido depende do intervalo de tempo de hidratação, dos dados requeridos e da precisão aos resultados que se deseja.

9 MODELO DE PARÂMETROS DISTRIBUÍDOS

No Capítulo 7 e 8 foram apresentados modelos de parâmetros concentrados, estes foram obtidos a partir de um balanço de massa admitindo concentração uniforme no grão de ervilha. Neste capítulo foram desenvolvidos modelo de parâmetros distribuídos que têm como particularidade admitir a resistência interna à difusão de água nos grãos.

Foram estudados dois diferentes modelos de parâmetros distribuídos, cada modelo foi desenvolvido sob diferentes hipóteses de transferência de massa na superfície. No entanto todos os modelos partiram de um balanço de massa diferencial em regime transiente.

9.1 Balanço de massa no volume de controle

Para a transferência de massa controlada pela resistência interna decorrente da difusividade da água (D) para dentro do poro do grão, tem-se a relação entre o fluxo de massa (N_A) e o gradiente de concentração, segundo a lei de Fick da difusividade em coordenadas esféricas, representado pela Equação 9.1.1:

$$N_A = D \frac{d\rho}{dr} \quad (9.1.1)$$

Partindo-se de um balanço de massa diferencial interno ao grão de ervilha em regime transiente, para um volume de controle, representada pela casca interna da esfera com espessura diferencial, na Figura 9.1.1, encontra-se os fluxos de massa de água e a direção do movimento da partícula de água internamente no grão assim como o volume de controle.

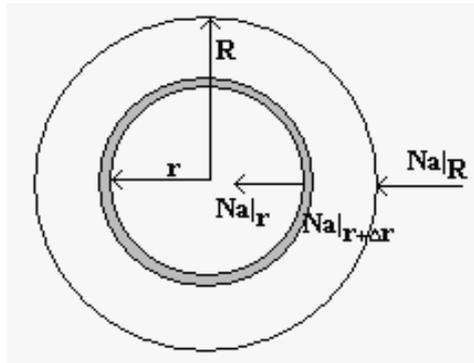


Figura 9.1.1: Representação da transferência de massa no grão

A partir do balanço de massa diferencial no volume de controle, utilizando a lei de Fick para calcular o fluxo mássico e admitindo volume constante do grão, obtém-se a Equação 9.1.2 que é a expressão geral de modelos de parâmetro distribuídos (MPD) e volume constante.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \quad (9.1.2)$$

Os dois modelos desenvolvidos (MPD – TCS, MPD – RSD) baseiam na Equação 9.1.2, o que diferenciam entre estes é a condição de contorno que será discutida a seguir.

9.2 Modelo de parâmetros distribuídos com transferência de massa por convecção na superfície – MPD-TCS.

O MPD-TCS foi desenvolvido a partir do modelo geral de parâmetros distribuídos, admitindo que na superfície do grão ($r = r_0$) o fluxo mássico é igual ao fluxo convectivo da água na superfície do grão $N_A = Kc(\rho_{eq} - \rho_s)$ e está representado pela Equação 9.2.1.

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho_A}{\partial r} \right) \quad (9.2.1)$$

$$\text{Condição inicial: } \rho_A|_{t=0} = \rho_0,$$

$$\text{Condições de contorno: } \left. \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \right|_{r=0} = 0, \quad -D \left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=a} = kc(\rho_s - \rho_{eq})$$

O modelo foi modificado utilizando as Equações 9.2.2 e 9.2.3 obtendo-se a Equação 9.2.4.

$$r^* = r/r_0 \quad \text{e} \quad (9.2.2)$$

$$\rho^\# = (\rho - \rho_o) / (\rho_{eq} - \rho_o) \quad (9.2.3)$$

$$\frac{\partial \rho^\#}{\partial t} = \frac{D}{r_0^2} \left(\frac{\partial^2 \rho^\#}{\partial r^{*2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho^\#}{\partial r^*} \right) \quad (9.2.4)$$

$$\text{Condição inicial: } \rho^\#|_{t=0} = 0$$

$$\text{Condições de contorno: } \left. \frac{\partial \rho^\#}{\partial r^*} \right|_{r^*=0} = 0, \quad \left. \frac{d\rho^\#}{dr^*} \right|_{r^*=1} = \frac{k_c r_0}{D} (\rho_s^\# - 1)$$

9.2.1 Discretização do modelo

O método de linhas foi empregado para solução do MPD-TCS, o qual a função é discretizada no espaço por meio de divisões no raio, conforme demonstrado na Figura 9.2.1.

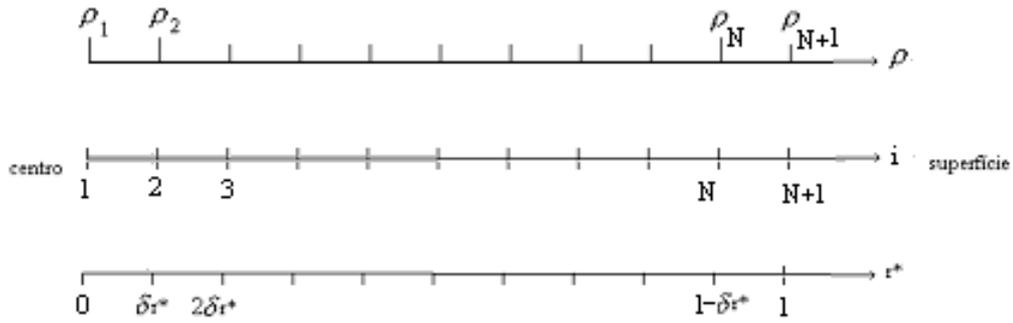


Figura 9.2.1: Discretização ao longo do raio

Sendo N o número de divisões ao longo do raio. São geradas as seguintes Equações na forma discretizada:

$$\delta r^* = \frac{1}{N} \quad (9.2.5)$$

$$r_i^* = (i - 1) \delta r^*, \quad i=1, \dots, N \quad (9.2.6)$$

$$\frac{\partial \rho_i^{\#}}{\partial r^*} = \frac{\rho_{i+1}^{\#} - \rho_i^{\#}}{\delta r^*} \quad (9.2.7)$$

$$\frac{\partial^2 \rho_i^{\#}}{\partial r^{*2}} = \frac{\rho_{i+1}^{\#} - 2\rho_i^{\#} + \rho_{i-1}^{\#}}{(\delta r^*)^2} \quad (9.2.8)$$

Substituindo as formas discretizadas (Equações 9.2.6, 9.2.7, 9.2.8) nas derivadas da Equação 9.2.4, obtém-se a Equação 9.2.9 que é a expressão matemática do modelo MPD-TCS, composto por um conjunto de EDO'S.

$$\frac{d\rho_i^{\#}}{dt} = \frac{D}{r_0^2} \left[\frac{\rho_{i+1}^{\#} - 2\rho_i^{\#} + \rho_{i-1}^{\#}}{(\delta r^*)^2} + \frac{2}{(i-1)\delta r^*} \left(\frac{\rho_{i+1}^{\#} - \rho_i^{\#}}{\delta r^*} \right) \right] \quad (9.2.9)$$

Condição inicial: $\rho_i^{\#} = 0, t = 0, i = 1, \dots, N + 1$

$$\text{Condições de contorno: } \rho^{\#}_1 = \rho^{\#}_2, \quad \frac{\rho^{\#}_{N+1} - \rho^{\#}_N}{\delta r^*} = \frac{k_c a}{D} (\rho^{\#}_{N+1} - 1)$$

9.2.2 cálculo da concentração média

A solução da Equação 9.2.9 corresponde aos valores de concentração ao longo do raio em função do tempo. No entanto, os dados experimentais representam a concentração média de água no grão ao longo do tempo. Desta forma, para que seja possível a avaliação dos dados gerados pela solução do modelo, deve-se encontrar um valor que representa a concentração média de água dentro do grão, a partir das concentrações em diferentes posições radiais. Por este motivo foi utilizado o teorema da média, dado pela Equação 9.2.10:

$$\bar{\rho} = \frac{\int_V \rho(r^*) dV}{\int_V dV} \quad (9.2.10)$$

Para o grão de geometria esférica tem-se $dV = 4\pi(r^*)^2 dr^*$, substituindo na Equação 9.2.9 obtém-se a Equação 9.2.11.

$$\bar{\rho} = 3 \int_0^1 \rho(r^*) \cdot (r^*)^2 dr^* \quad (9.2.11)$$

Aplicando-se o método de integração numérica de Simpson na Equação 9.2.11, a concentração média é calculada pela Equação 9.2.12.

$$\bar{\rho} = \delta r^3 (4 \cdot \rho^{\#}_{2j} (2j-1) + 2 \cdot \rho^{\#}_{2j-1} (2j-2) + \rho^{\#}_{N+1}) \quad (9.2.12)$$

$j = 1, 2, 3, \dots, \dots, N/2$

9.2.3 cálculo do erro quadrático

O ajuste dos parâmetros do modelo foi realizado a partir da minimização da função objetivo (ϕ^2), dado pela Equação 9.2.13, o qual é calculado o desvio quadrático entre os valores da concentração estimada pelo modelo (ρ_A^{cal}) e obtida experimentalmente (ρ_A^{exp}) para as temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60°C.

$$\phi^2 = \sum_1^n (\rho_A^{cal} - \rho_A^{exp})^2 \quad (9.2.13)$$

9.2.4 Síntese da solução e ajuste de parâmetros do modelo

O ajuste de parâmetros do MPD-TCS foi realizado, neste trabalho, conforme apresentado no diagrama de blocos (Figura 9.2.2). O ajuste dos parâmetros D e K_c foram realizadas, para cada temperatura, a partir de rotinas desenvolvidas no Software MATLAB. Primeiramente é feito um “chute inicial” dos parâmetros K_c e D que são utilizados para a solução numérica do MPD-TCS discretizado (Equação 9.2.9) composto por um sistema de EDO’S e resolvida a partir da rotina ODE45. Imediatamente após a esta etapa é calculada a concentração média a partir da integração numérica (Equação 9.2.12), sendo então comparada com os valores experimentais, calculando-se assim uma função objetivo (Equação 9.2.13). Todo este procedimento é realizado repetitivamente, a cada passo, são gerados novos valores de K_c e D de forma que a função objetivo é minimizada por uma rotina fminsearch. No passo encontrado em que o desvio é mínimo, assume como sendo estes os valores ajustados de K_c e D .

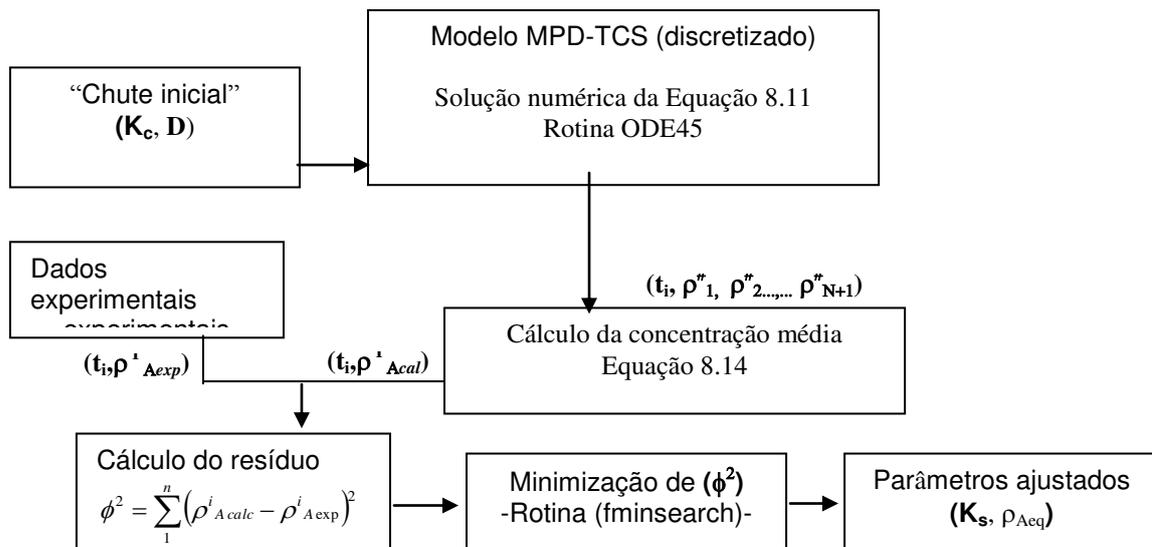


Figura 9.2.2: Esquema da técnica de ajuste utilizada.

9.2.5 análise e obtenção do valor de N

O modelo MPD – TCS deve ser devidamente discretizado para aproximar a EDP em um sistema de EDO’s. Sendo assim, a escolha do número de divisões ao longo do raio (N) é

fundamental para obter boa precisão na resolução do modelo. A Figura 9.2.3 representa uma simulação da concentração média do grão calculada pelo modelo em vários tempos de hidratação (1, 5, 10 e 20 min) e obtida em diferentes valores de N, para um dado valor de difusividade e coeficiente de transferência de massa.

Observa-se que os valores calculados da concentração caem lentamente à medida que aumenta o número de incrementos, nota-se que a partir de 8 divisões a concentração calculada praticamente não varia mais com o aumento de N

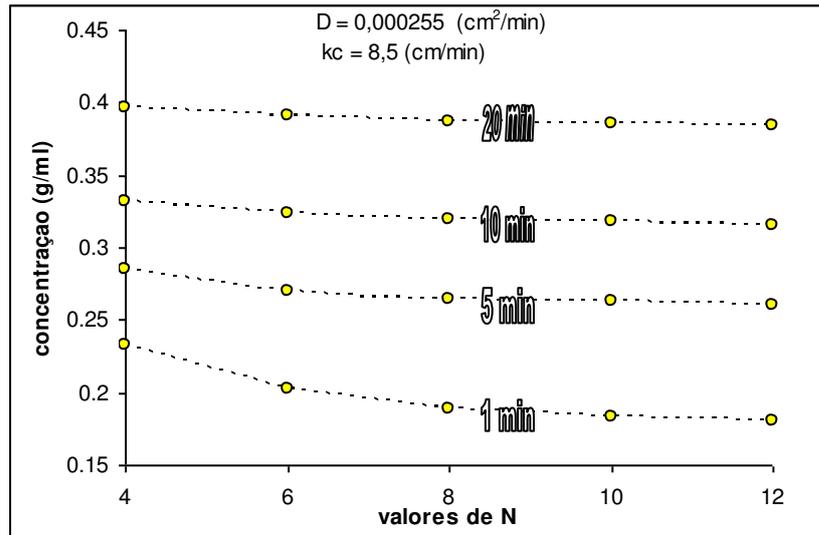


Figura 9.2.3: MPD-TCS – análise do valor de N

9.2.6 Resultados e discussões

Neste item serão apresentados à solução e ajuste de parâmetros do modelo aos dados experimentais, o comportamento dos parâmetros com a variação da temperatura, e o modelo generalizado. Para facilitar a compreensão do leitor, este contexto foi dividido em subitens.

9.2.6.1 Simulação e Ajuste dos Parâmetros do Modelo

Nas Figura 9.2.4 e 9.2.5, estão apresentadas as simulações do modelo para temperatura de 20°C. Observa-se, na Figura 9.2.4, que o modelo ajustou aos dados experimentais em toda faixa de tempo (entre 0 e 1620 minutos). Observou-se também, a partir da Figura 9.2.5, a variação da concentração ao longo do raio do grão. Notando-se que a concentração na superfície levou em torno de 200 minutos para alcançar o equilíbrio, já no centro contribuiu a uma taxa de hidratação mais lenta com uma estimativa de equilíbrio em torno de

800 minutos. Para todas as temperaturas foram feitos os mesmos procedimentos e ajustaram adequadamente aos dados experimentais, os valores ajustados juntamente com o desvio quadrático encontra-se na tabela 9.2.1.

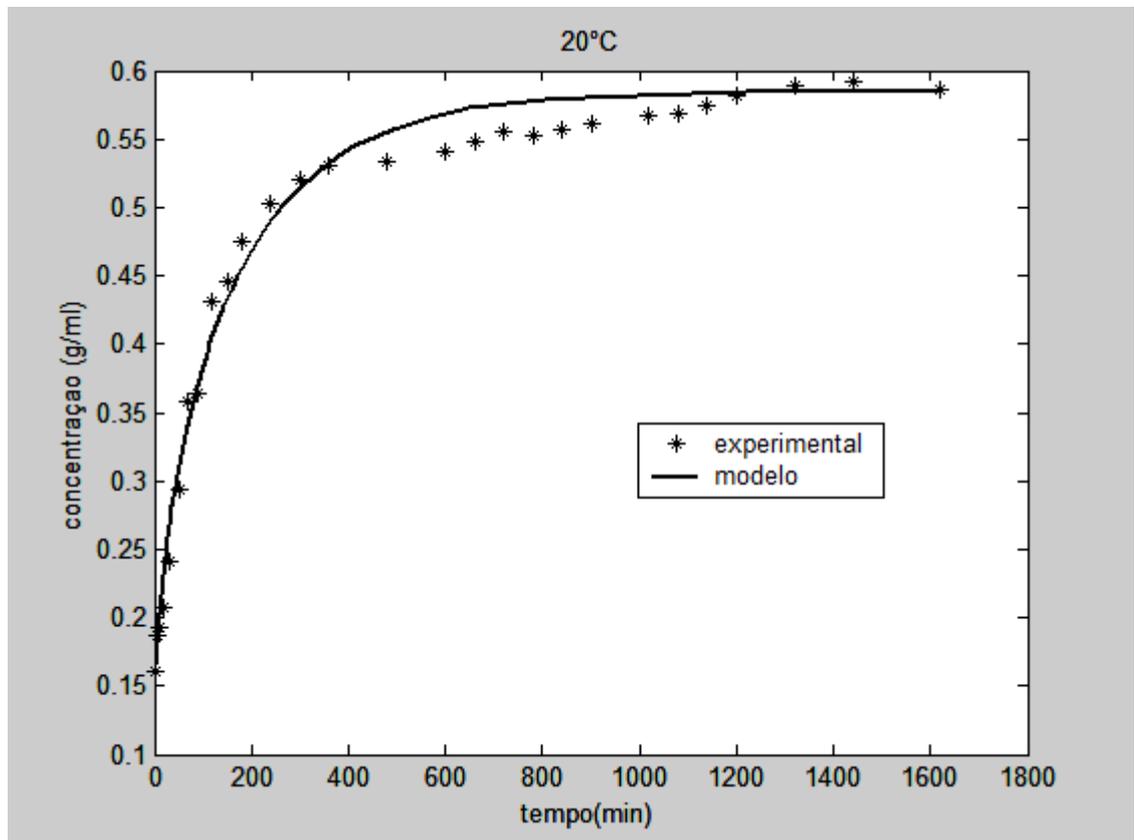


Figura 9.2.4: MPD-TCS – simulação do modelo a 20°C

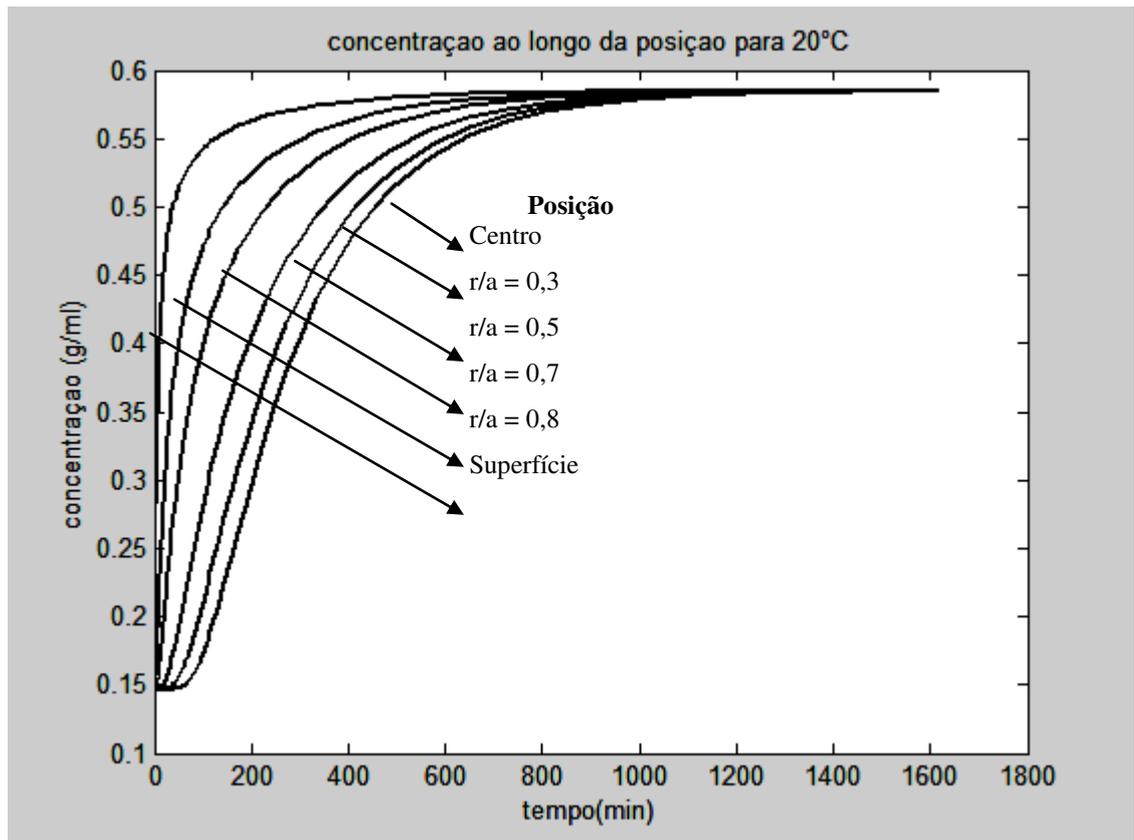


Figura 9.2.5: MPD-TCS – simulação da concentração ao longo do raio a 20°C

Tabela 9.2.1: Parâmetros ajustados

Temperatura (°C)	$D \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	$K_c \cdot 10^7$ (m/s)	$\phi^2 \cdot 10^3$ (g ² /mL ²)
20	1,11	4,94	7,9
30	1,66	6,84	3,9
40	2,45	6,16	5,4
50	3,27	12,84	1,6
60	3,47	44,72	1,7
total			20,5

Na Figura 9.2.6 estão apresentadas os desvios entre os dados gerados na simulação do modelo e os dados experimentais. Observa-se que o modelo é capaz de estimar dados experimentais de hidratação com a precisão de 5 %.

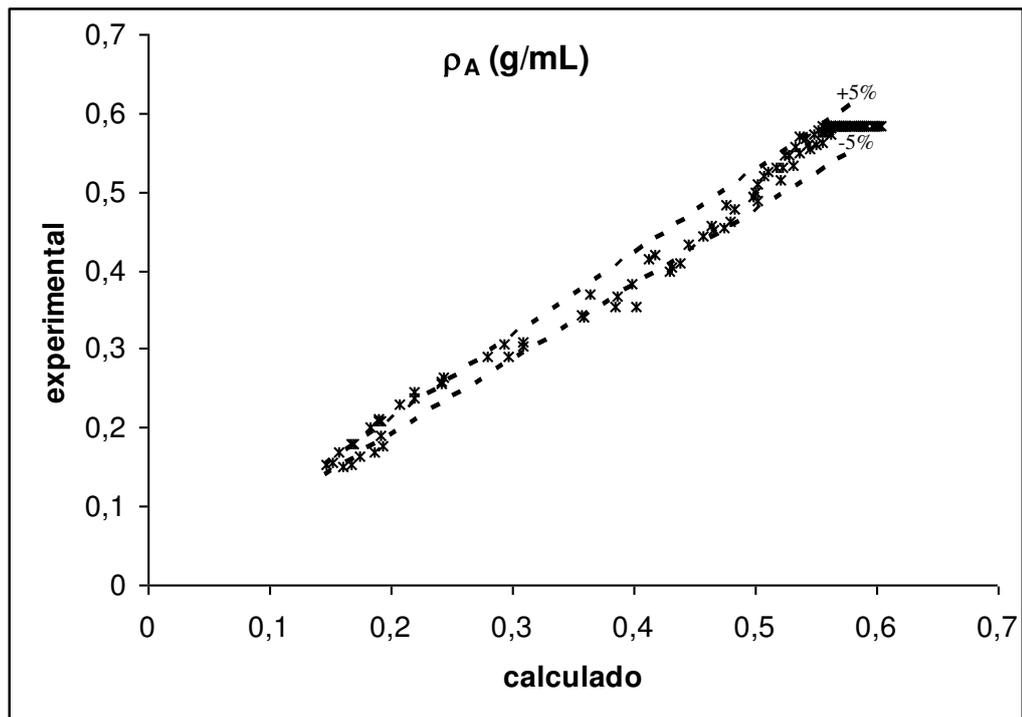


Figura 9.2.6: MPD-TCS – Análise dos desvios.

9.2.6.2 comportamento dos parâmetros em função da temperatura

A partir dos dados da tabela 9.2.1 ajustou a Difusividade em função da temperatura, a qual é observada, a partir da Figura 9.2.7, um comportamento linear da difusividade com a variação da temperatura de hidratação, resultando em uma relação ($D = 0,0633 T - 0,141$) com um coeficiente de correlação de 0,97.

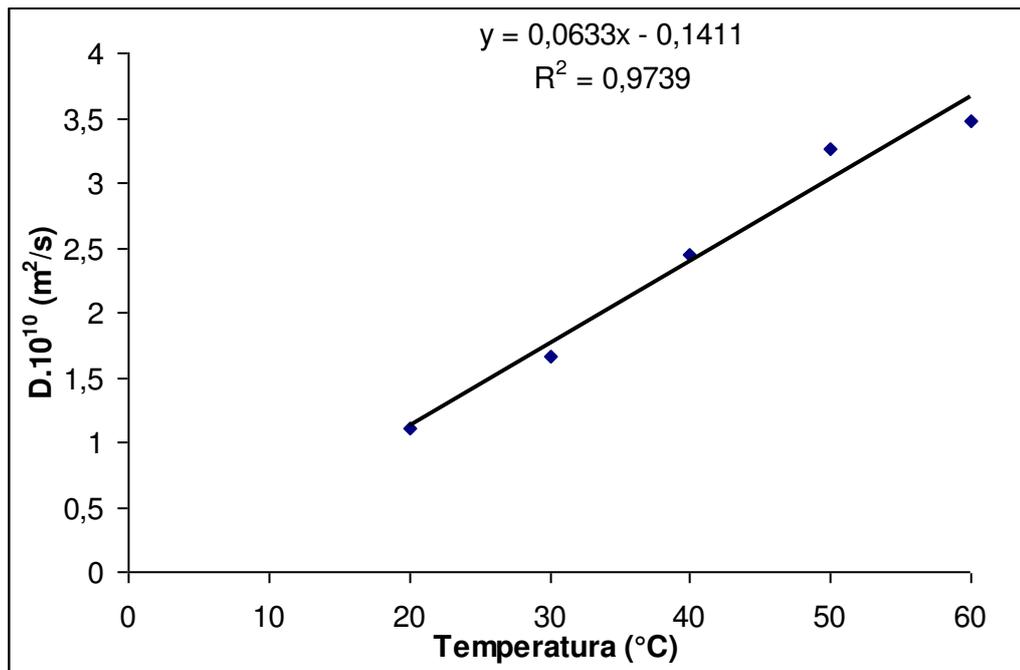


Figura 9.2.7: MPD-TCS – difusividade em função da temperatura.

O coeficiente de transferência de massa foi correlacionado com a temperatura, utilizando-se a Equação 8.3.2 com os dados de K_c da Tabela 9.2.1.

$$K_c = B \cdot \exp\left(-\frac{E'}{T}\right) \quad (8.3.2)$$

Os parâmetros B e E' foram ajustados a partir da Equação 8.3.3 que é a Equação 8.3.2 na forma linearizada. Observa-se, na Figura 9.2.8, que os valores encontrados de B e E' foram de 7,02 (m/s) e 4862 (K^{-1}) respectivamente, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,90.

$$\ln(K_s) = \ln(B) - \frac{E'}{T} \quad (8.3.3)$$

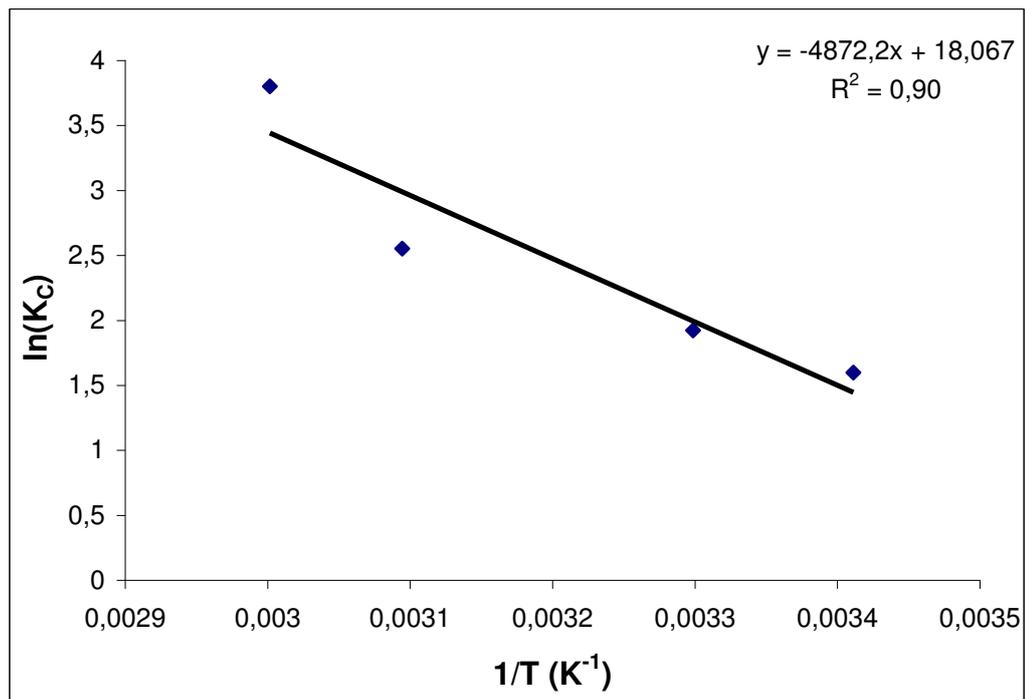


Figura 9.2.8: MPD-TCS – ajuste de K_c com a temperatura.

9.2.6.3 Modelo Generalizado Para Hidratação

O modelo MPD-TCS generalizado é composto da Equação 9.2.1 com e as respectivas correlação do coeficiente de convecção e da difusividade em função da temperatura de hidratação. Na Figura 9.2.9, está apresentado à simulação do modelo generalizado, verifica-se que o modelo foi capaz de representar adequadamente as principais tendências experimentais em toda faixa de temperatura e tempo analisado. Na Figura 9.2.10, constatou-se que o modelo MPD-TCS estimou dados de concentração de água no grão em toda faixa de tempo (1620 minutos) com um desvio máximo de 7% em relação aos dados experimentais.

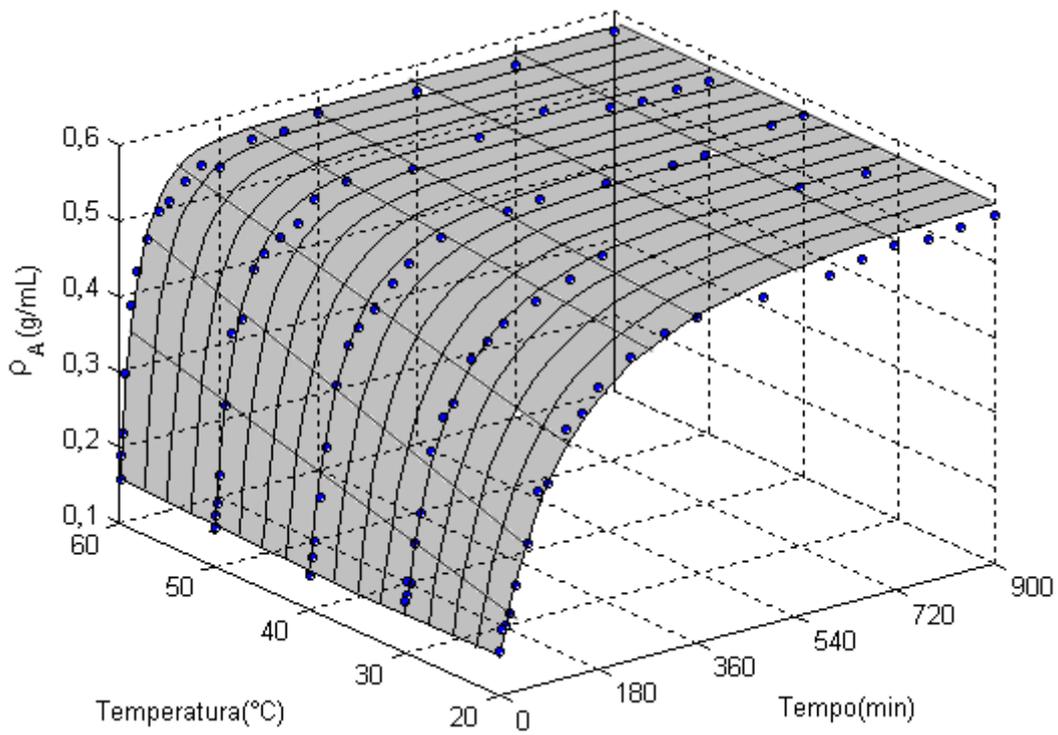


Figura 9.2.9: MPD-TCS - Simulação frente aos dados experimentais

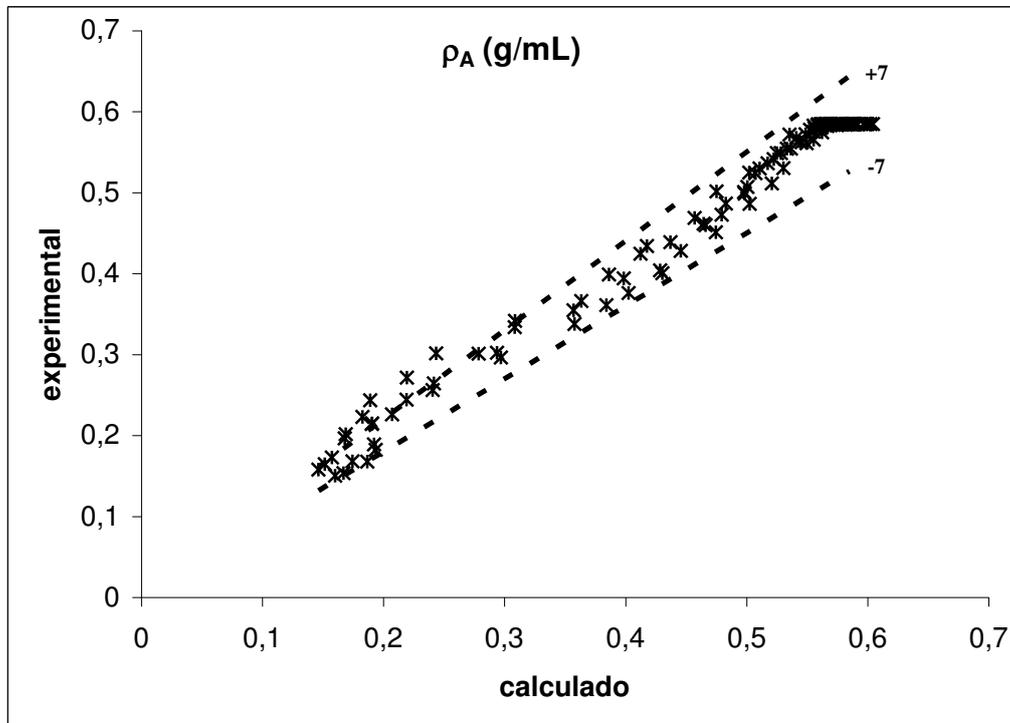


Figura 9.2.10: MPD-TCS – Desvios em relação aos dados experimentais

9.2.7 Conclusões

O modelo MPD-TCS representa satisfatoriamente o processo de hidratação, com um desvio máximo de 7%.

Pode-se correlacionar, com a temperatura, o parâmetro K_S por uma equação similar a de Arrhenius. O ajuste deste modelo foi obtido com dois parâmetros 7,02 (m/s) e 4862 (K^{-1}), com um coeficiente de correlação de 0,90.

A difusividade apresentou um comportamento linear com a variação da temperatura.

9.3 Modelo de parâmetros distribuídos com resistência na superfície desprezível – MPD-RSD.

O MPD-RSD, representado pela Equação 9.3.1, foi desenvolvido a partir do modelo geral de parâmetros distribuídos (Equação 9.1.2) admitido que o coeficiente de difusão (D) é constante e a resistência à transferência de massa na superfície é desprezível, de forma que a concentração de água na superfície ρ_s é equivalente à concentração de equilíbrio ao longo do tempo ($\rho_{As} = \rho_{Aeq}$).

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho_A}{\partial r} \right) \quad (9.3.1)$$

$$\text{Condição inicial: } \rho_A|_{t=0} = \rho_0,$$

$$\text{Condições de contorno: } \left. \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \right|_{r=0} = 0, \quad \rho|_{r=R} = \rho_{Aeq}$$

Neste trabalho, o MPD-RSD foi ajustado os seus parâmetros, por duas maneiras distintas: pela solução analítica e a partir da solução numérica.

9.3.2 Ajuste e solução Analítica

A Equação 9.3.1 possui solução analítica, representada pela Equação 9.3.2. (Tütüncü e Labuza, 1996).

$$\rho^* = \frac{\rho_{Aeq} - \rho_A}{\rho_{Aeq} - \rho_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-\pi^2 n^2 D t}{r_0^2}\right)}{n^2} \quad (9.3.2)$$

A difusividade foi ajustada a partir da Equação 9.3.2 utilizando os 50 primeiros termos da série, por meio de busca aleatória até que o valor do parâmetro gerado corresponde a um valor mínimo da função objetivo, para isso, utilizou-se cálculos a partir de planilhas no Excel. Primeiramente foi analisado o comportamento do modelo à medida que variava o número de termos da série.

9.3.2.1 Verificação do número (n) de termos da série

Observa-se a partir da inspeção da Figura 9.3.1 que valores superiores a partir de n igual a 8 não há mais variação no comportamento na solução analítica do modelo em qualquer faixa de tempo.

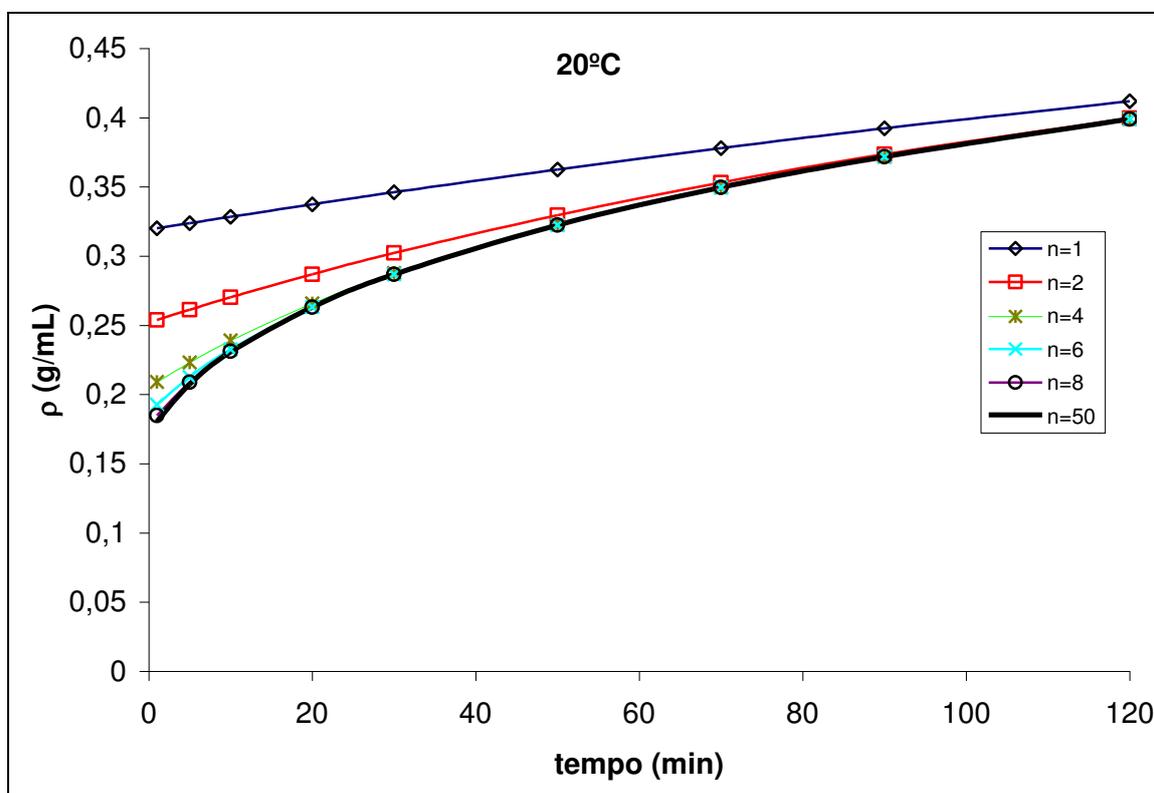


Figura 9.3.1 – verificação do numero de termos da série na solução analítica

Tütüncü e Labuza (1996) simularam a absorção de água em cereais matinais utilizando o MPD-RSD. Os autores compararam duas soluções para o modelo: linear (apenas o primeiro termo da série) e a não-linear (20 primeiros termos da série) e observaram que o modelo não-linear representa melhor o processo e é uma ferramenta matemática melhor na determinação do coeficiente de difusão.

Seyhan-Gürtas *et al.* (2001) simularam, com sucesso, o processo de hidratação de água em lentilhas, feijões e grão-de-bico. Porém, o modelo não foi capaz de representar a absorção lenta inicial, quando feijões foram saturados à 15° C.

9.3.2.2 Comparação entre o modelo MPC-CE e MPD-RDS com n=1.

Considerando apenas o primeiro termo da série na Equação 9.3.2 temos a expressão reescrita conforme a Equação 9.3.3 que é muito parecida com a expressão matemática da solução analítica do modelo MPC-CE, apresentado no capítulo 7, e representada pela Equação 7.2.4.

$$\rho^* = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D t}{r_0^2}\right) \quad (9.3.3)$$

$$\rho^* = \exp\left(\frac{-3k_s t}{r_0}\right) \quad (7.2.4)$$

Em que $\rho^* = \frac{\rho_{Aeq} - \rho_o}{\rho_{Aeq} - \rho_o}$

Observe que a única diferença entre as duas equações é a presença do termo $6/\pi^2$ na Equação 9.3.3 é justamente este termo que merece uma análise detalhada, observe:

Início da hidratação

$$t \rightarrow 0; \rho_A \rightarrow \rho_0, \text{ logo } \rho^* \rightarrow 1$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \rho^* = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D t}{r_0^2}\right) = \frac{6}{\pi^2}$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \rho^* = \lim_{t \rightarrow 0} \exp\left(\frac{-3k_s t}{r_0}\right) = 1$$

Observe que é justamente este termo que contribui a erros nas estimativas de concentração em pequenos intervalos de tempo, conforme observado na Figura 9.3.1. Este coeficiente prejudica os dados no início da hidratação, tendo maior impacto justamente em menores temperaturas conforme verificado e observado pelos autores: Seyhan-Gürtas *et al.* (2001) e Tütüncü e Labuza (1996).

9.3.3 Resultados e discussão da solução analítica

O ajuste dos parâmetros da solução analítica em cada temperatura foi realizada a partir da minimização da função objetivo utilizando como ferramenta planilhas de excel, para que seja possível esse ajuste foram desprezados os valores próximos à condição de equilíbrio.

As Figuras 9.3.2 e 9.3.3 são simulações da solução analítica do modelo MPD – RSD nas temperaturas de 30 e 60°C respectivamente. Observa-se que o modelo ajustou adequadamente aos dados experimentais. No entanto, o mesmo apresentou limitação em relação aos dados iniciais ($t \rightarrow 0$) sendo mais facilmente visualizada para as menores temperaturas.

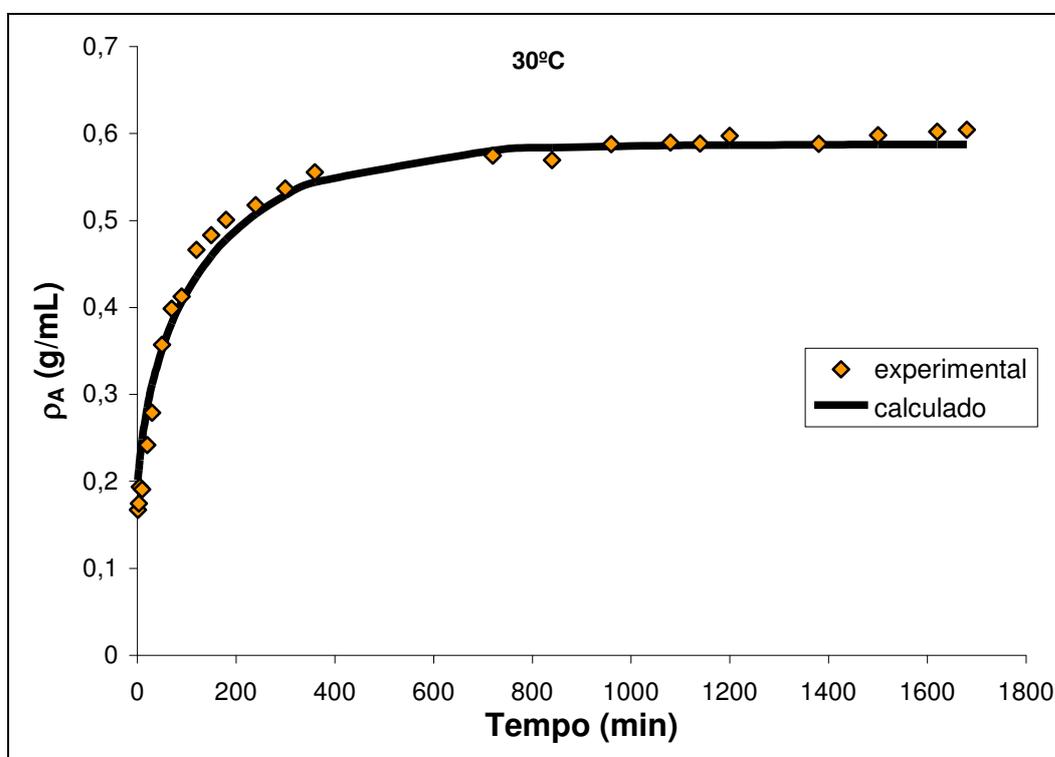


Figura 9.3.2 – MPD-RSD- simulação da solução analítica a 30°C

Os valores e análises dos parâmetros ajustados (D) serão apresentados juntamente com a análise da solução numérica, para que seja feita uma análise conjunta.

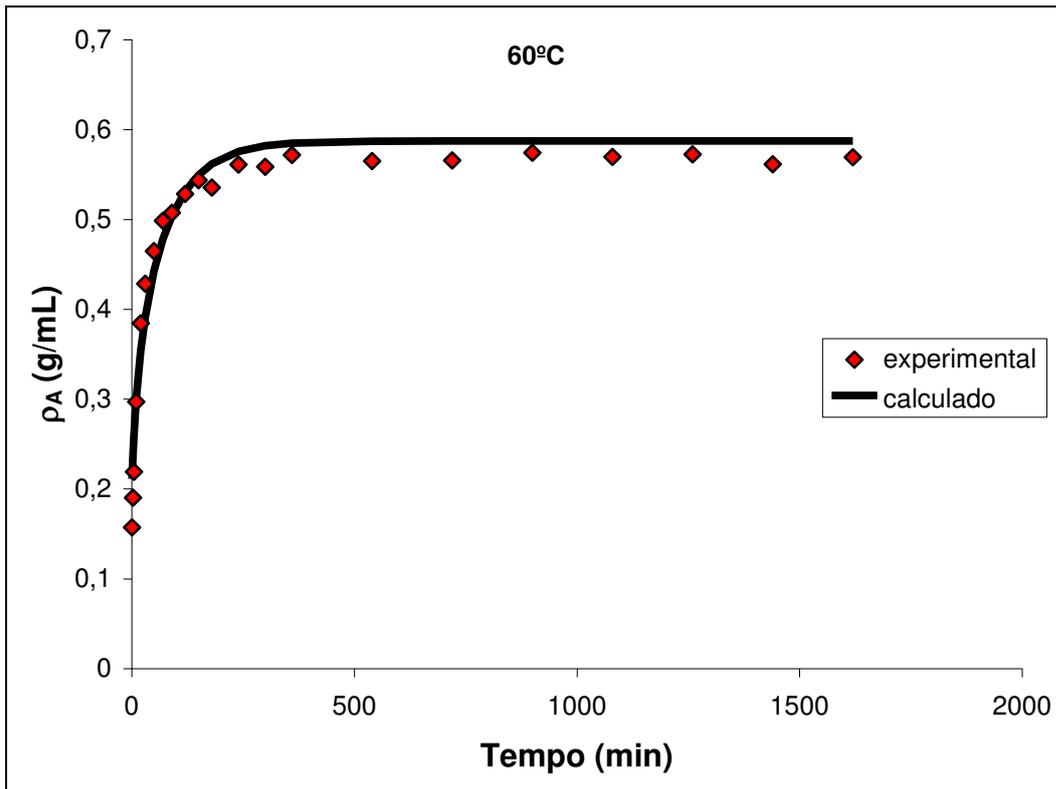


Figura 9.3.3 – MPD-RSD- simulação da solução analítica a 60°C

9.3.4 Ajuste e Solução numérica

A Equação 9.3.1 foi discretizada para a forma correspondente a Equação 9.3.3, a qual é resolvida utilizando-se os mesmos métodos, discutidos anteriormente no ajuste e solução do MPD-TCS.

$$\frac{d\rho^{\#}}{dt} = \frac{D}{r_0^2} \left[\frac{\rho^{\#}_{i+1} - 2\rho^{\#}_i + \rho^{\#}_{i-1}}{(\delta r^*)^2} + \frac{2}{(i-1)\delta r^*} \left(\frac{\rho^{\#}_{i+1} - \rho^{\#}_i}{\delta r^*} \right) \right] \quad (9.3.3)$$

Condição inicial: $\rho^{\#}_i = 0, t = 0, i = 1, \dots, N + 1$

Condições de contorno: $\rho^{\#}_1 = \rho^{\#}_2$, $\rho^{\#}_{N+1} = 1$

9.3.5 Resultados e discussões da solução numérica

Após estudar a solução analítica do modelo, também foi estudado a solução numérica. Neste item serão apresentados a solução e ajuste de parâmetros do modelo aos dados experimentais e comparação com a solução analítica, o comportamento dos parâmetros com a variação da temperatura, e o modelo generalizado.

9.3.5.1 Simulação e Ajuste dos Parâmetros do Modelo

Nas Figuras 9.3.4 e 9.3.5 estão apresentadas as simulações do modelo para temperatura de 20°C. Observa-se na Figura 9.3.4 que o modelo ajustou aos dados experimentais em toda faixa de tempo (entre 0 e 1620 minutos). No entanto, assim como a solução analítica o modelo apresentou limitações nas previsões nos instantes iniciais da hidratação. Observou-se também a partir da Figura 9.3.5 a variação da concentração ao longo do raio do grão. Notando-se que a concentração na superfície desde o início da hidratação apresentou como sendo o valor da concentração de equilíbrio. Para todas as temperaturas foram feitos os mesmos procedimentos e ajustaram adequadamente aos dados experimentais, os valores ajustados pela solução numérica juntamente com os valores ajustados pela solução analíticas e também o desvio quadrático encontra-se na Tabela 9.3.1.

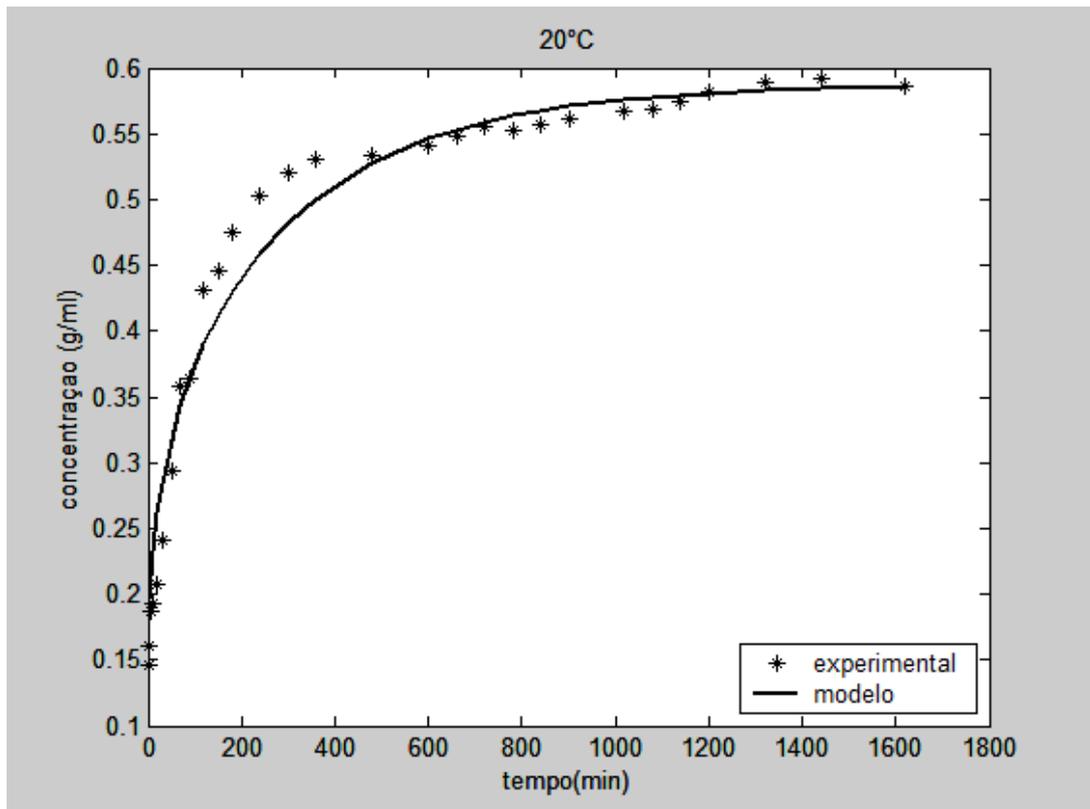


Figura 9.3.4: MPD-RDS – simulação do modelo a 20°C

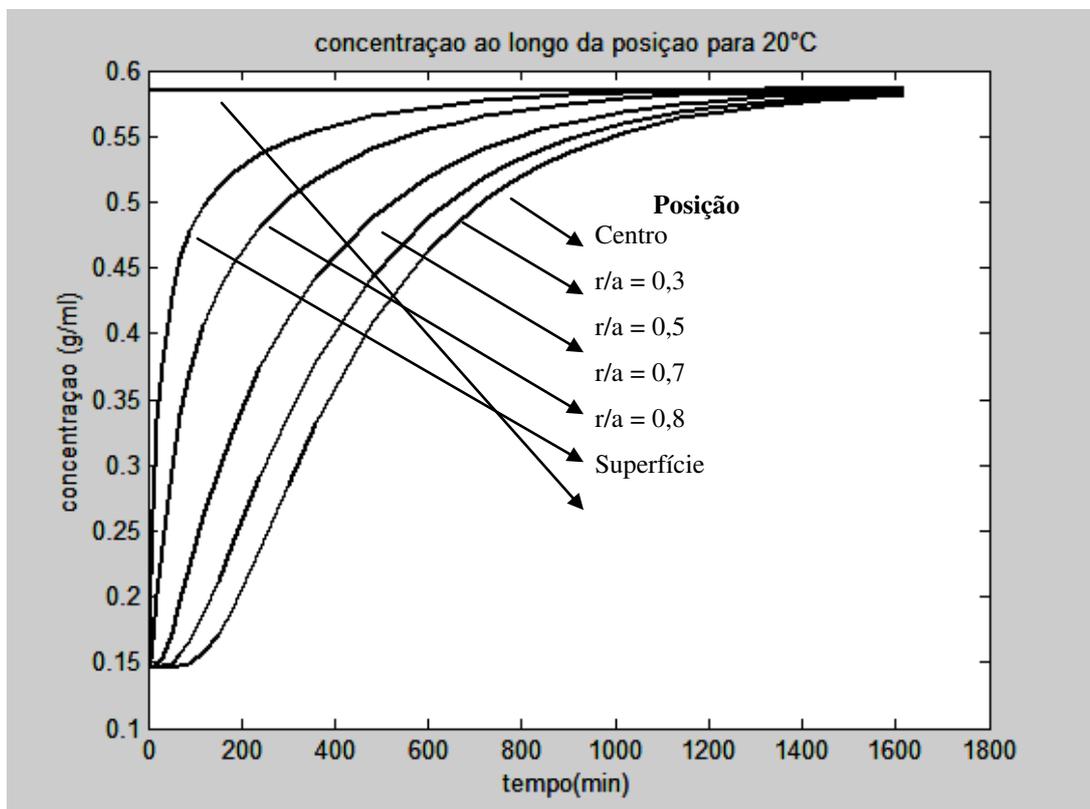


Figura 9.3.5: MPD-RDS –Concentração ao longo do raio a 20°C

Tabela 9.3.1: Parâmetros ajustados

Temperatura (°C)	D. 10^{10} (m ² /s)	D. 10^{10} (m/s)	$\phi^2 \cdot 10^3$ (g ² /mL ²)
	Análítico	Numérico	
20	0,563	0,59	0,021
30	0,813	0,85	0,016
40	1,00	1,20	0,0235
50	1,50	1,64	0,0243
60	2,16	2,21	0,0163
Total			0,1011

Na Tabela 9.3.1 observa-se um pequeno desvio entre os parâmetros calculados pela solução analítica e numérica. Além disso, conforme podemos observar na Figura 9.3.6, estes pequenos desvios não são sensíveis à resposta do modelo, já que os valores simulados são equivalentes entre a solução numérica e analítica. Isso valida tanto a metodologia utilizada na solução analítica como os métodos numéricos empregados.

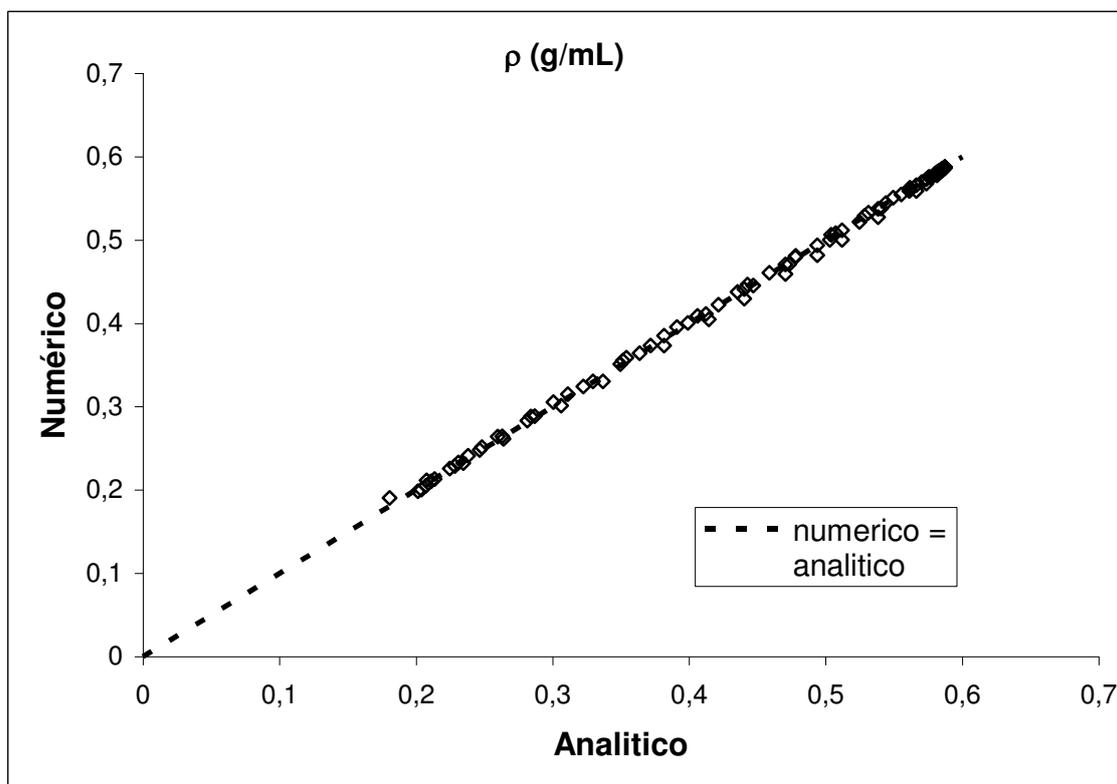


Figura 9.3.6: MPD-TCS –Comparação entre solução analítica e numérica.

Na Figura 9.3.7, observa-se mais facilmente que o modelo apresenta uma limitação para prever dados no início da hidratação, observa-se ainda que

os dados previstos pelo modelo no início da hidratação foram todos maiores do que os valores experimentais demonstrando que a concentração de água superfície do grão não alcança a condição de equilíbrio, neste pequeno intervalo de tempo, e a resistência a transferência de massa deve ser considerada.

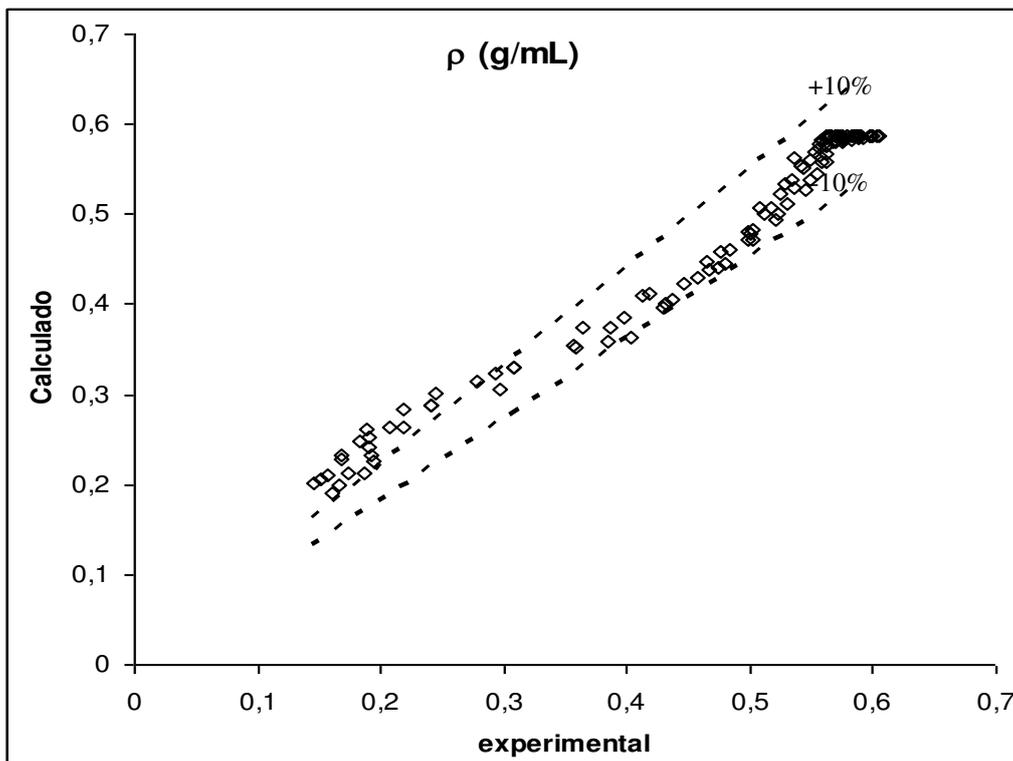


Figura 9.3.7: MPD-RSD – Comparação entre solução analítica e numérica.

9.3.5.2 comportamento dos parâmetros em função da temperatura

A difusividade foi correlacionada com a temperatura, utilizando-se a Equação 9.3.4 com os dados de D da Tabela 9.3.1

$$D = B \cdot \exp\left(-\frac{E'}{T}\right) \quad (9.3.4)$$

Os parâmetros B e E' foram ajustados a partir da Equação 9.3.4 que é a Equação 9.3.5 na forma linearizada. Observa-se, na Figura 9.3.8, que os valores encontrados de B e E' foram de $4,16 \cdot 10^{-6}$ (m²/s) e 3224,2 (K⁻¹) respectivamente, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,99.

$$\ln(D) = \ln(B) - \frac{E'}{T} \quad (9.3.5)$$

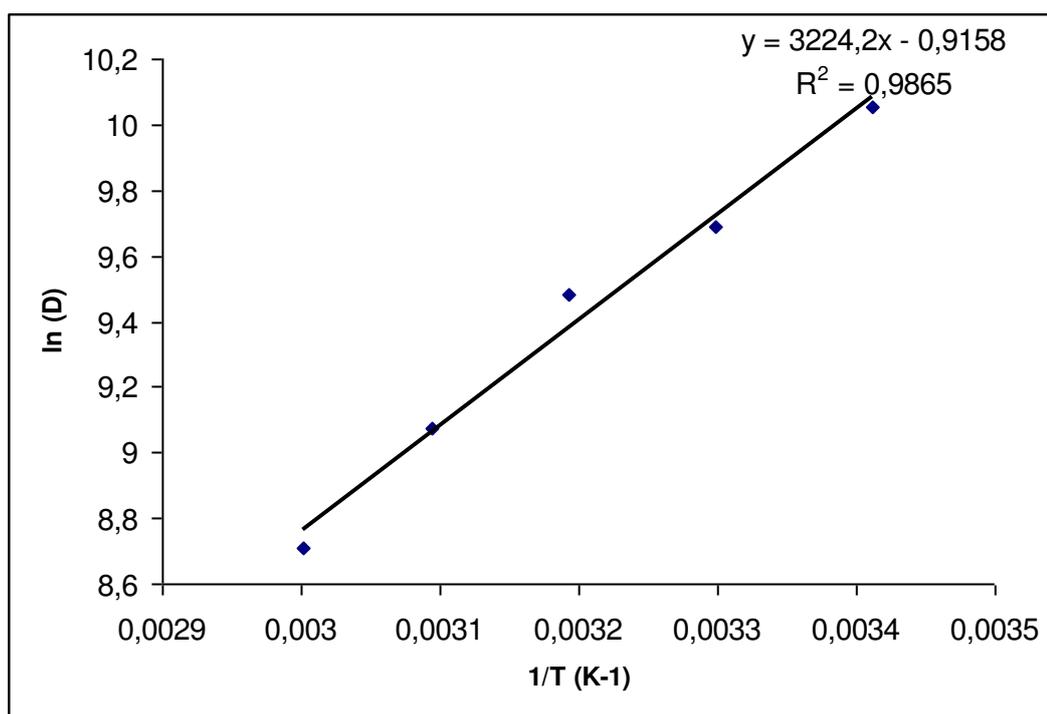


Figura 9.3.8: MPD-RSD – ajuste de D com a temperatura.

9.3.6 Comparação entre os modelos MPD-TCS e MPD-RSD.

O modelo MPD-TCS foi capaz de prever dados experimentais com mais precisão que o modelo que considera o equilíbrio na superfície, no entanto, a partir de uma sensibilidade paramétrica do parâmetro K_c , a apresentado na Figura 9.3.9 para uma difusividade de $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, que é um valor médio da difusividade no modelo MDP-TCS, consta-se que à medida que k_c aumenta, tende ao modelo MPD-RDC, ou seja, o transporte na superfície é tão acelerado que é rapidamente é alcançado o equilíbrio.

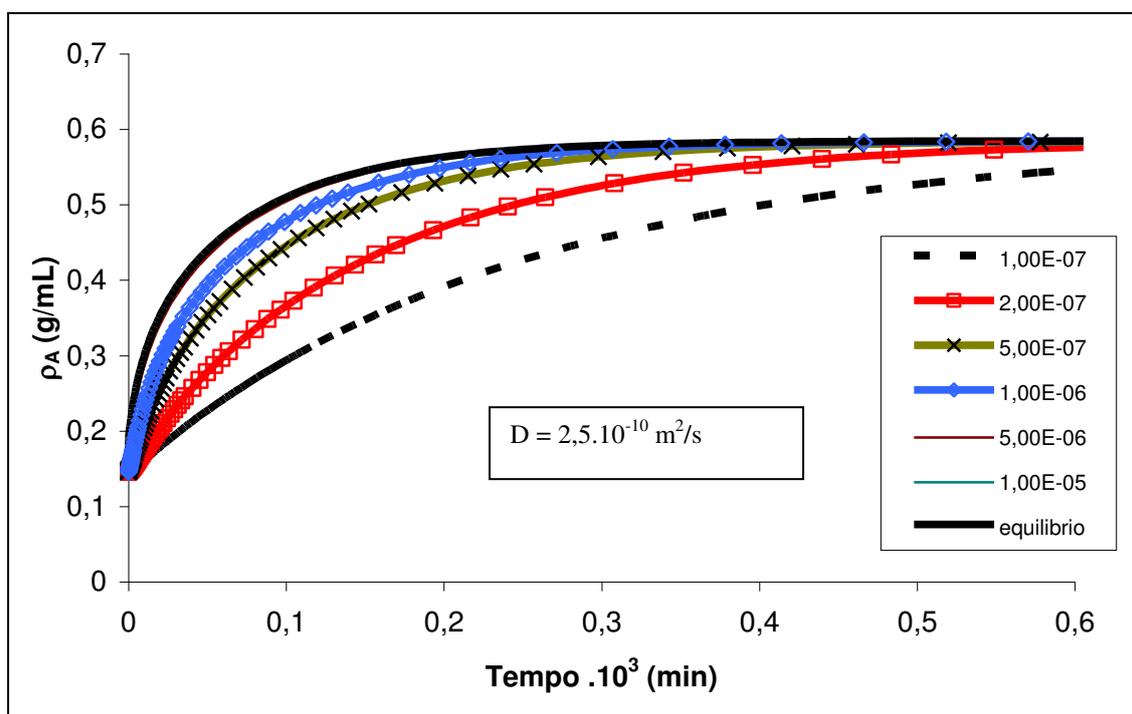


Figura 9.3.9: Sensibilidade de K_c do modelo MPD-TCS

9.3.7 Comparação entre as difusividades dos modelos MPD-TCS e MPD-RSD.

Observa-se, a partir da tabela 9.3.7, que os coeficientes de difusividades do modelo MPD-TCS foram maiores do que o encontrado pelo modelo MPD-RSD. Isso é justificável, pois no modelo MPD – RSD, não há resistência ao fluxo de água na superfície, resultando assim em uma maior resistência interna, para alcançar o mesmo fluxo mássico do modelo MPD-TCS

Tabela 9.3.2: Comparação entre difusividades

	MPD – RSD	MPD – TCS
Temperatura (°C)	D. 10¹⁰ (m²/s)	D. 10¹⁰ (m²/s)
20	0,563	1,11
30	0,813	1,66
40	1,00	2,45
50	1,50	3,27
60	2,16	3,47

9.3.8 Conclusões

O modelo MPD-RSD representa o processo de hidratação, com um desvio máximo de 10%, no entanto, não prevê com precisão dados de hidratação no início do processo.

Pode-se correlacionar, com a temperatura, o parâmetro D por uma equação similar a de arrhenius. O ajuste desta resultou com dois parâmetros B e E' com valores $4,16 \cdot 10^{-6}$ (m²/s) e 3224,2 (K⁻¹) respectivamente e um coeficiente de correlação de 0,90.

O modelo MPD-TCS tende ao modelo MPD-RSD à medida que aumenta o coeficiente de transferência de massa na superfície do grão.

10 – Discussões gerais

Primeiramente, a partir da avaliação dos dados experimentais, foi obtido valores de massa específica ($\rho_{\text{erv}} = 1\text{g/cm}^3$) e concentração de equilíbrio ($\rho_{\text{eq}} = 0,58\text{ g/mL}$). Observou-se que a água superficial e massa perdida na hidratação não interferem significativamente nos valores de concentração. A prova disso, é que em diferentes métodos experimentais de hidratação resultaram em valores equivalentes. Os ensaios em réplica, utilizando o mesmo método de hidratação, foram obtidos a um erro inferior a 5%. Além disso, Estes valores coletados experimentalmente foram equivalentes ao encontrado por diferentes literatura.

Os modelos empíricos representaram satisfatoriamente o processo de hidratação entre as temperaturas de 20 e 60°C, utilizando-se ajustes individuais de parâmetros. A partir de correlações dos parâmetros ajustados em função da temperatura, foi obtido os modelos generalizados, e também o tempo em que é alcançado o equilíbrio.

Em relação aos modelos apresentados neste trabalho está apresentado de forma resumida na Tabela 10.1

Tabela 10.1 – síntese dos modelos estudados

Modelo	Parâmetros	Empírico	concentrado	distribuído	volume constante	Volume Variável	Conc. Água	conc. Equilíbrio	conc. Eq ajustado	Particularidade
Singh	K_{ES} e ρ_{Eq}	x								Nenhuma
Peleg	K_{EP1} K_{EP2}	x								Nenhuma
MPC - CE1.	K_s ρ_{Eq}		x		x				x	Adequado para $t < 180$ min
MPC - CE2.	K_s ρ_{Eq}		x		x			x		Adequado para todo o período
MPC - CA1.	K'_s ρ_{H_2O}		x		x		x			Não representou satisfatoriamente
MPC - CA2.	B , ρ_{H_2O} , ρ_α		x		x		x			K'_s variável
MPC - VV1.	K'_s ρ_{H_2O}		x			x	x			Adequado para $t < 180$ min
MPC - VV2.	K_s ρ_{Eq}		x			x		x		Adequado para todo o período
MPC - VVS.	K_s ρ_{Eq}		x			x		-	-	MPC-VV2 simplificado
MPD - TCS.	K_c ρ_{Eq} D			x	x			x		Convecção na superfície
MPC - RDS.	ρ_{Eq} D			x	x			x		Equilíbrio na superfície

Todos os modelos de parâmetros concentrados e volume constante apresentados neste trabalho, com exceção do modelo MPC-CA1, foram capazes de representar as principais tendências do processo de hidratação de grãos de ervilha. No entanto, o modelo que obteve menores desvios em relação aos dados experimentais foi que admitiu um comportamento linear do parâmetro K'_s com a concentração (MPC-CA2).

Os modelos de parâmetros concentrados e volume variável foram capazes de representar as principais tendências do processo de hidratação de grãos de ervilha. Sendo que o modelo que melhor representou aos dados de hidratação foi o modelo MPC-VV2 com um desvio máximo de 7%.

Observou-se grande analogia entre as expressões matemáticas dos modelos. Tanto os modelos desenvolvidos para volume constante, como variável possuem uma forma geral dado pela Equação 8.5.2. Além disso, constatou-se que os modelos de parâmetros concentrados, quando são aplicados a um intervalo de tempo pequeno de hidratação ou a uma pequena variação da concentração, são todos equivalentes.

Em relação aos modelos de parâmetros distribuídos, tanto o modelo MPD-TCS (desvio máximo de 7%.) quanto o modelo MPD-RDS (desvio

máximo de 10%) representa satisfatoriamente o processo de hidratação. Porém, o modelo MPD-RDS não prevê com a mesma precisão dados no início do processo, evidenciando que a resistência na superfície é limitante ao processo. O que reforça ainda mais esta ideia ao fato dos modelos de parâmetros concentrados apresentarem boa representação aos dados experimentais com ajuste de apenas um parâmetro.

Tanto o coeficiente convectivo quanto a difusividade podem ser correlacionados com a temperatura.

10.1 CONCLUSÕES

A hidratação pode ser representada por modelos empíricos, modelo de parâmetros concentrado, volume constante ou variável ou modelos de parâmetros distribuídos.

Os modelos podem ser generalizados, para temperaturas entre a faixa de 20 e 60°C, por meio de correlações dos parâmetros destes modelos com a temperatura. Com isso calcula-se também o tempo em que os grãos alcançam a condição de equilíbrio, sendo função da temperatura.

Dentre todos os modelos estudados, os que melhores representaram o processo de hidratação foram o concentrado de volume variável e distribuído com transferência convectiva na superfície, ambos com desvios inferiores a 7%. Porém, o modelo de parâmetros concentrados é aplicável com ajuste apenas de um parâmetro, além de possuir uma expressão matemática mais simplificada.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-GHANNAM, N. e 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. 153–159, 1997b.

ABU-GHANNAM, N., E MCKENNA, B. Hydration kinetics of red kidney beans. *Journal of Food Science*, v.62, n.3, p. 520–523, 1997a.

AGUERRE, R.; SUAREZ, C. e VIOLLAZ, P.E. Drying Kinetics of Rough Rice Grain. *J. Food Technol.*, v. 17, p. 679-686, 1982.

ATKINSON, K.E (1978) "An Introduction to Numerical Analysis" Nova York: John Wiley & Sons.

BECKER, H. A.; SALLANS, H. R. A Study of Diffusion in Solids of Arbitrary Shape, with Application to the Drying of the Wheat Kernel. *Cereal Chemistry*, v. 32, p. 212-226, 1955.

BECKERT, O. P; MIGUEL, M.H. e MARCOS FILHO, J. Absorção de água e potencial fisiológico em sementes de soja de diferentes tamanhos, *Scientia Agrícola*, v. 57, n. 4, p. 671-675, 2000.

BEWLEY, J.D.;BLACK, M. seeds: physiology of development and germination. 2.ed. New York: Plenum Press, 1994. 445p.

BOGACKI, P. AND L. F. SHAMPINE, A 3(2) pair of Runge-Kutta formulas. *Appl. Math. Letters*, Vol. 2, 1989, pp 1-9.

CALERO, E.; WEST, S.H.; HINSON, K. Water absorption of soybean seeds and associated causal factors. *Crop Science*, v.21, n.6, p.926-933,1981.

CARVALHO, N. M.; NAKAGAWA, J. sementes : ciência, tecnologia e produção. 3. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1988. 424 p.

CHHINNAN, M. S. Evaluation of selected mathematical models for describing thin-layer drying of in-shell pea cans. *Transactions of the ASAE*, v. 27, p. 610–615 1984.

CHING, T. M. Metabolismo f germinating seeds. In: KOLOWSKI, TT. (Ed.) *Seed biology*. New York: Academic Press, 1972. cap.2, p.103-218.

CHOPRA, R. e PRASAD, D. N. Standardization of soaking conditions for soybean seeds/cotyledons for improved quality of soymilk, *Indian Journal of Animal Sciences*, v. 64, p. 405–410, 1994.

COLPELAND, L.O.; McDONALD, M.B. Principles of seed science and technology. 3. ed. New York : Chapman e Hall,1995. 409 p.

COUTINHO, M.R, OMOTO, E.S, OLIVEIRA, U.G e JORGE, L.M.M (2004) "Modelagen e Validação da Hidratação de Grãos de Soja", XV COBEQ, Curitiba, Pr

COUTINHO, M.R.; Modelagem, simulação e análise da hidratação de grãos de soja. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química, universidade estadual de Maringá, 2006.

DADGA, D. Moisture Adsorption and Spoilage Characteristics of Pea Under Adverse Storage Conditions. Thesis. Department of Agricultural and Bioresource Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, 2005

DEL VALLE, J. M.; STANLEY, D. W. e BOURNE, M. C. Water absorption and swelling in dry bean seeds, *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 16, p. 75–98, 1992.

DESPANDE, S.S. e CHERYAN, M. Water uptake during cooking of dry beans. *Qualitas Plantarum. Plant Foods for Human Nutrition*, v. 36, p. 139-146, 1986.

DORMAND, J. R. AND P. J. PRINCE, A family of embedded Runge-Kutta formulae, *J. Comp. Appl. Math.*, Vol. 6, 1980, pp19-26.

FAN, L.T.; CHU, P.S. e SHELLENBERGER, J. A. Diffusion coefficient of water in kernels of corn and sorghum, *Cereal Chemistry*, v. 40, p. 303-313, 1963.

FILHO, M. J. ; Germinação de sementes. In: CICIRE, S.M.; MARCOS FILHO, J.; SILVA, W.R. (Org) Atualização em produção de sementes. Campinas: Fundação Cargill, 1986. p.11-39.

GARCÍA-PASCUAL, P., SANJUÁN, N., BON, J., CARRERES, J. E., & MULET, A. Rehydration process of *Boletus edulis* mushroom: Characteristics and modeling, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 85, p. 1397–1404, 2005.

GEERNANI, P. E THEOPHILUS, F. Effect of home processing on the protein quality of selected legumes, *Journal of Food Science*, v. 45, p. 707-709, 1980.

GOWEN, A.; ABU-GHANNAM, N.; FRIAS, J. e OLIVEIRA, J. Influence of pre-blanching on the water absorption kinetics of soybeans, *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 965–971, 2007.

HALADJIAN, N.; FAYAD, R.; TOUFEILI, I.; SHADAREVIAN, S.; SIDAHMED, M. e BAYDOUN, E. pH, temperature and hydration kinetics of faba beans, *Journal of Food Processing and Preservation*, v.27, p. 9–20, 2003.

HOBBS, P.R.; OBENDORF, R.L. Interaction of initial seed moisture and imbibitional temperature on germination and productivity of soybean. *Crop science*, v.13, n.5, p.664-667, 1972.

HSU, K. H. A Diffusion Model with a Concentration-Dependent Diffusion Coefficient for Describing Water Movement in Legumes During Soaking. *J. of Food Sci.*, v. 48, p. 618-622 e 645, 1983 a.

HSU, K. H. Effect of Temperature on Water Diffusion in Soybean. *J. of Food Sci.*, v. 48, p. 1364 e 1365, 1983.b

HSU, K.H; KIM, C. J. e WILSON, L. A. Factors Affecting Water Uptake of Soybeans During Soaking, *Cereal Chemistry*, v. 60, n. 3, p. 208-211, 1983.

HUNG, T. V.; LIU, L. H.; BLACK, R. G. e TREWHELLA, M. A. Water absorption in chickpea and field pea cultivars using the Peleg model, *Journal of Food Science*, v. 58, n.4, 848–852, 1993.

JOVANOVICH, G.; PUPPO, M. C.; GINER, S. A. e AÑÓN, M. C. Water uptake by dehydrated soy protein isolates: Comparison of equilibrium vapour sorption and water imbibing methods, *Journal of Food Engineering*, v. 56, p. 331–338, 2003.

KHOKAR, S. CHANHAN, B. M. Antinutricional factors in north beans (*Vigna aconitifolia*). Varietal differences and effects of methods of domestic processing and cooking, *Journal of Food Science*, v. 51, p. 591-594, 1986a.

KHOKAR, S. E CHANHAN, B. M. Effect of domestic processing and cooking in vitro protein digestibility of north bean, *Journal of Food Science*, v. 51, p. 1083-1085, 1986b.

KLAMCZYNSKA, B.; CZUCHAJOWSKA, Z. E.; BAIK, B. (2001). Composition, soaking, cooking properties and thermal characteristics of starch of chickpeas, wrinkled peas and smooth peas. *International Journal of Food Science and Technology*, v36, 563-572.

KON, S. Effect of soaking temperature on cooking and nutritional quality of beans. *Journal of Food Science*, v. 44, p. 1329-1334 e 1340, 1979.

KROKIDA, M. K. e MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products, *Journal of Food Engineering*, v.57, n.1, p.1–7, 2003.

LAGARIAS, J. C.; REEDS, J. A. WRIGHT, M. H. e WRIGHT, P. E. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions, *IAM Journal of Optimization*, v. 9, p. 112-147, 1998.

LEDEUNF, Y. Hydration des semences de pois (*Pisum sativum L.*). *Seed Science and Technology*, v.17, n.3, p.471-483, 1989.

LIN. S,H.; *Water Uptake and Gelatinization of White Rice*. *Labora-Wiss e technology* 26, 271-278 (1993)

MACHADO, M. F.; OLIVEIRA, F. A. R.; GEKAS, V. e SINGH, R. P. Kinetics of moisture uptake and soluble-solids loss by puffed breakfast cereals immersed in water, *International Journal of Food Science and Technology*, v. 33, 225–237, 1998.

MANTOVANI , B. H. M. Análise e Simulação de Secagem de Grãos de Milho em Camadas Espessa. Viçosa, MG, 1976. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa.

MASKAN, M. Drying shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying, *Journal of Food Engineering*, v. 48, p.177–182, 2001.

MASKAN, M. *Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety*. *Jornal of Food Engineering* 52 (2002) 337-341

MAYER, AM.; MAYBER, A.P. *The germination of seed*. 2. ed. Oxford: Pergamon press, 1978. 192 p.

McDONALD, M.B.; VERTUCCI, C.W.; ROOS, E.E. Soybean seed imbibition: water absorption by seed parts. *Crop Science*, v28, n.6 p.993 – 997, 1988.

MUEHLBAUER, F.J.; TULLU, A.; .1997. New Crop Fact Sheet: *Pisum sativum* L
<http://www.hort.purdue.edu/newcrop/newfactsheet/pea.html#common%20Names>
(17/05/2006).

MURPHY, J.B.; NOLAND, T.L. Temperature effects on seed imbibition and leakage mediated by viscosity and membranes. *Plant physiology*, v.69, n.1/3, p.428-431,1982.

NOVAIS, A. F. Análise da Aplicação do Leito Deslizante e Escoamentos Cruzados na Secagem de Sementes. São Carlos, SP, 1990. Dissertação M.Sc. PPG-EQ, Universidade Federal de São Carlos.

NUSSINOVITCH, A., e PELEG, M. (1990). *An empirical model for describing weight changes in swelling and shrinking gels*. *Food Hydrocolloids*, 4, 69–76.

OMOTO, E.S, OLIVEIRA, U.G, COUTINHO, .M.R e JORGE, L.M.M (2003) “Estudo da Hidratação de Grãos de Soja”, V Cobeq –IC, Seropédica, RJ

PALOU, E., LOPEZ-MALO, A., ARGAIZ, A., & WELTI, J. (1994). *Use of Peleg's equation to osmotic concentration of papaya*. *Drying Technology*, 12, 965–978.

PAN, Z. e TANGRATANAVALEE, W. Characteristics of soybean as affected by soaking conditions, *Lebensm. –Wiss. U.- Technol.*, v.36, p. 143-151, 2003.

PAPPAS, C.; TSAMI, E. e MARINOS, K. D. The effect of process conditions on the drying kinetics and rehydration characteristics of some MW-vacuum dehydrated fruits. *Drying Technology*, v. 17, p. 157–174, 1999.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. *J. of Food Sci.*, v. 53, n. 4, p. 1216-1217 e 1219, 1988.

PILOSOFF, A. M. R.; BOQUET, R. e BATHOLOMAI, G. B. Kinetics of water uptake by food powders, *Journal of Food Science*, v. 50, p. 278–282, 1985.

POPINIGIS, F. Fisiologia da semente. Brasília: AGIPLAN, 1985. 289p.

POWELL, A.A.; MATTHEWS, S. The influence of testa condition on the imbibition and vigour of pea seed. *Journal of Experimental Botany*, v.30, n.114, p.193-197, 1979.

QUAST, D. G. E DA SILVA, S. D. Temperature dependence of hydration rate and effect of hydration on the cooking rate of dry legumes, *Journal of Food Science*, v. 42, p. 1299–1303, 1977.

RALTONS, A (1970) “Introduction al analysis numerico [A first course in numerical analysis]” Editorial Limusa-Wiley.

ROCHA, V.S.; SEDIYAMA, T.; SILVA, R.F.; SEDIYAMA, C.S.; THIEBAUT, J.T.L. Embebição de água e qualidade fisiológica de sementes de soja. *Revista Brasileira de Sementes*, Brasília,v.6, n.2, p.51-66, 1984.

ROCKLAND, L.B. (1978). Relationship between one structure and composition and development of new food products from legumes, in *Postharvest Biology and Biotechnology* (edited by H.O. Hultin & M. Milner). Pp. 289±295. Westport, CT: Food and Nutrition Press.

ROMAN-GUTIERREZ, A. D.; GUILBERT, S. e CUQ, B. Distribution of water between wheat flour components: A dynamic water vapour adsorption study, *Journal of Cereal Science*, v. 6, p. 347– 355, 2002.

SABLANI, S. S.; KASAPIS, S.; AL-RAHBI, Y. e AL-MUGHEIRY, M. Water sorption isotherms and glass transition of gelatin, *Drying Technology*, v. 20, p. 2081–2092, 2002.

SAYAR, S.; TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S. *Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water-starch reaction*. *Journal of Food Engineering* 50 (2001) 91-98

SEHIRALI, S. *Yemeklik dane baklagiller [Pulses.]*. Ankara, Turkey: Ankara University Press. (1988)

SEYHAN-GÜRTAS, F.; AK, M. M. e EVRANUZ E. O. Water diffusion coefficients of selected legumes grown in turkey as affected by temperature and variety, *Turk J. Agric. For.*, v. 25, p. 297-304, 2001.

SHIEH, W.J.; MCDONALD, M.B. The influence of seed size, shape and treatment on inbred seed corn quality. *Seed Science and Technology*, v.10, n.2, p.307-313,1982.

SINGH, B. P. N. e KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of Water Sorption by Soybean and Pigeonpea Grains. *J. of Food Sci.*, v. 52, n. 6, p. 1538-1541 e 1544, 1987.

SOPADE, P. A. e OBEKPA, J.A. Modelling Water Absorption in Soybean, Cowpea and Peanuts at Three Temperatures Using Peleg's Equation. *J. of Food Sci.*, v. 55, n. 4, p. 1085-1087, 1990.

SOPADE, P. A.; AJISEGIRI, E. S. e BADAU, M. H.. The use of Peleg's equation to model water absorption in some cereal grains during soaking, *Journal of Food Engineering*, v. 15, p. 269–283, 1992.

SOUZA, F.H.D.; FILHO, M.J.; NOGUEIRA, M.C.S. Características físicas das sementes de *Calopogonium mucunoides* Desv. associadas à qualidade fisiológica e ao padrão de absorção de água. I. Tamanho. *Revista Brasileira de Sementes*, Brasília,v.18, n.1, p.33-40, 1996.

TANG, J.; SOKHANSANJ, S. e SOSULSKI, F. W. Moisture-absorption characteristics of Laird lentils and hard shell seeds, *Cereal Chemistry*, v. 71, p.423-428, 1994.

THANOS, A.J. *Physicochemical changes in vegetables during processing and storage*. PhD Thesis. University of Reading, Reading, UK., 1986.

THANOS, A.J., Water changes in canned dry peas and beans during heat processing, *International Journal of Food Science and Technology*, v. 33, p. 539-545, 1998.

TURHAN, M.; SAYAR, S. e GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking, *Journal of Food Engineering*, v. 53 n.2, p.153–159, 2002.

USDA.1998. Commodities Reference Guide, Fact Sheet: Peas. In USDA Nutrient Database, Release 12. P.27. US: Department of Agricultural Research Service. <http://www.nal.usda>. (17/05/2006).

VERTUCCI, C.W. LEOPOLD, C.A. Water binding in legume seeds. *Plant Physiology*, v.85, n.1, p.224-231,1987.

WAGGONER, P.E.; PARLANGE, J.Y. water uptake and water diffusivity of seeds. *Plant physiology*, v.57, n1/3, p.153-156, 1976.

WANG, H. L.; SWAIN, E. W.; HESSELTINE, C. W. e HEATH, H. D. Hydration of whole soybeans affects solids losses and cookint quality, *Journal of Food Science*, v. 44, p. 1510-1513, 1979.

WILLIAMS, P.C.; NAKOUL, H. e SINGH, K. B. Relationship between cooking time and some physical characteristics in chickpeas, *Journal of Science of Food Agriculture*, v. 34, p. 492-496, 1983.

WOODSTOCK, L.W. Seed imbibition: a critical period for successful germination. *Jornal of seed technology*, v.12, n.1, p.1-15, 1988.

YALÇIN, I.; Ozarslan, C.; Akbas, T. Physical properties of pea (*Pisum sativum*) seed. *J. of Food engineering*, p.1-5 2006.

YANG, S. T. E OKOS, M. R. Kinetics study and mathematical modeling of nethanogenesis of acetate using pure culture of methanogens, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 30, p. 661-667, 1987.