

Comparação de modelos para o ajuste da cinética de hidratação de amido natural

Gustavo de Souza Matias (UEM) gusmatias@gmail.com
Karoline Yoshiko Gonçalves (UNESPAR) karol_yoshiko@hotmail.com
Fernando Henrique Lermen (UFRGS) fernando-lermen@hotmail.com
Tânia Maria Coelho (UNESPAR) coelho_tania@yahoo.com

Resumo:

Ao realizar uma analogia entre o processo de transferência de massa e a lei do resfriamento de Newton, Omoto et al., (2009) obtiveram um modelo teórico para descrever dados cinéticos de hidratação de produtos agroindustriais. Sabendo disso esse trabalho propõe-se a empregar o modelo teórico de hidratação obtido por Omoto e demais autores na hidratação de amido natural e comparar esse modelo a um modelo empírico clássico de hidratação já consagrado na literatura. Para isso dados cinéticos de hidratação de amostras de amido foram colhidos por meio de um experimento realizado com um banho termostático na temperatura de 40 °C, o modelo em estudo foi reescrito de modo a desconsiderar o formato do material estudado, uma vez que o amido não tem forma geométrica definida. Por fim os modelos foram ajustados e tiveram seu ajuste comparado por alguns critérios de comparação onde constatou-se que o modelo de estudado tem potencialidade para ser empregado na modelagem e simulação da cinética de hidratação de amido natural, uma vez que os dados se ajustaram bem ao modelo teórico.

Palavras chave: Hidratação, Amido Natural, Cinética de Hidratação.

Comparison of models for the adjustment of the kinetics of natural starch hydration

Abstract

When an analogy was made in Newton's mass transfer process and Newton's law of cooling, Omoto et al. (2009) obtained a theoretical model to describe kinetic data on hydration of agroindustrial products. Knowing this work is proposed a job or theoretical model of hydration obtained by Omoto and others authors in the hydration of natural starch and compares this model and a classic empirical model of hydration already consecrated in the literature. Therefore, the kinetic data of hydration of starch samples were collected by means of an experiment performed with a thermostatic bath at 40 °C, the model in study was rewritten in order to disregard the format of the studied material, since the starch has no defined geometric shape. Finally, the models were adjusted and proved their adjustment compared by some criteria of comparison where it was found that the model studied has the potential to be used in the modeling and simulation of kinetics of natural starch hydration, since the data fits well with the theoretical model.

Key-words: Hydration, Natural Starch, Hydration Kinetics.

1. Introdução

A mandioca (*Manihot esculenta cranz*) é considerada uma cultura de suma importância em todo o mundo, pois é utilizada na alimentação humana e animal, além de ser matéria prima para outros produtos industrializados, como a fécula de mandioca (MATTOS & CARDOSO, 2003).

De acordo Groxko (2016) no ano de 2015 o Brasil produziu 24,108 mil toneladas de mandioca, já a fécula de mandioca, produziu 750 mil toneladas, sendo considerado o segundo maior produtor mundial, atrás somente da Tailândia.

A fécula ou amido é o produto amiláceo comestível extraível de dois tipos de vegetais, aéreos (grãos) e subterrâneos (tubérculos), apresenta características que o diferencia dos demais, atendendo a demanda por aplicações específicas, desta forma, surgem cada vez mais pesquisas de como modificar suas características (ABNT, 1978).

Para a produção da fécula, a raiz de mandioca passa pelas etapas apresentadas na Figura 1.

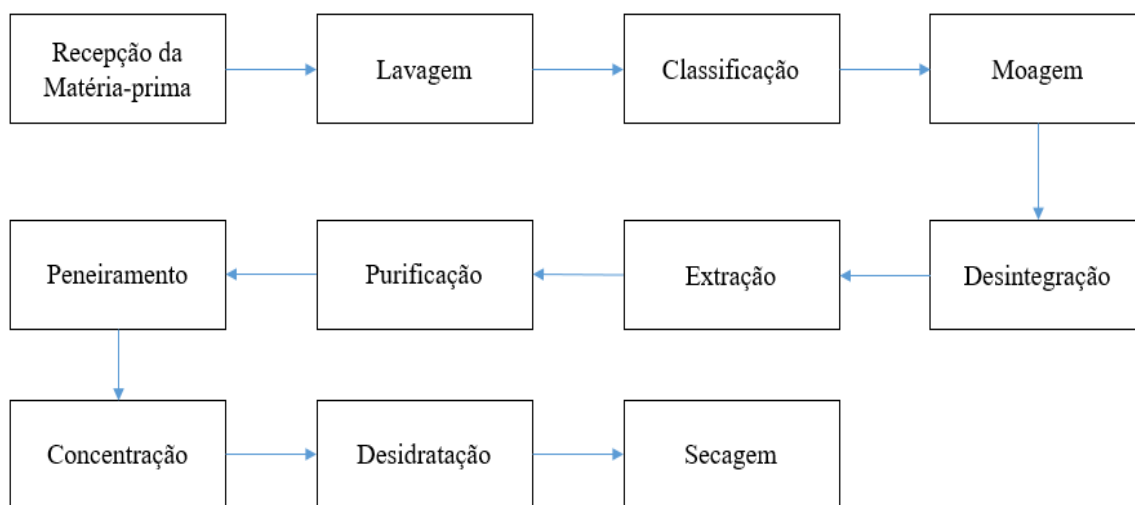


Figura 1 - Fluxograma do processo de produção para obtenção da fécula de mandioca.

As operações de secagem, adsorção e hidratação dos grânulos do amido estão presentes em importantes etapas de purificação do amido natural. A purificação é essencialmente um processo hidrotérmico, no qual o a mandioca triturada é imersa em água potável a uma dada temperatura para realizar a gelatinização total ou parcial do amido presente nele. O processo que acontece quando o amido atinge a temperatura de gelatinização, causa uma ruptura na estrutura cristalina dos grânulos de amido contidos no produto, começam então a intumescer e a formar soluções consideravelmente viscosas promovendo um excesso de água no grão.

Realizando uma analogia a lei do resfriamento de Newton, Omoto et al., (2009), obtiveram um modelo de hidratação por meio do balanço de massa para o processo de hidratação de grãos de ervilha, o modelo obtido por esses autores foi ajustado aos dados cinéticos de hidratação de ervilhas com sucesso. Sabendo disso objetivo desse trabalho é empregar o modelo de Omoto et al., (2009), na hidratação de amido natural e comparar esse modelo com um modelo empírico clássico consagrado na literatura na hidratação de produtos agroindustriais. Os autores empregaram esse modelo no ajuste de dados cinéticos de hidratação de ervilha, dessa forma propõe-se emprega o modelo de Omoto et al., (2009), na hidratação de amido natural e comparar esse modelo com um modelo empírico clássico consagrado na literatura na hidratação de produtos agroindustriais.

2. Cinética de Hidratação

Os fenômenos de secagem e hidratação envolvem transporte de massa, que de acordo com Welty et al., (2007) pode ser definido como o transporte de uma substância da região de maior concentração para a região de menor concentração. Quando um sistema tem dois ou mais componentes a concentração das substâncias pode ser diferente em distintas regiões do espaço nesse sistema, nesse caso existe uma tendência natural de a massa ser transferida minimizando essa diferença de concentração. O transporte de uma substância da região de maior concentração para a região de menor concentração é chamado de Transferência de Massa (WELTY et al., 2007).

A transferência de massa pode ocorrer por dois mecanismos difusão e convecção, além de também ocorrer por uma combinação dos dois (advecção). No processo de transferência de massa por difusão ocorre a movimentação das partículas a nível molecular, dessa forma o fluido se desloca das regiões de maior concentração para as regiões de menor concentração devido ao gradiente de concentração. O fenômeno da difusão é influenciado diretamente pela temperatura devido ao fato de o aumento de temperatura ser proporcional ao aumento da agitação das partículas proporcionando taxas de transferência de massa maiores (WELTY et al., 2007).

Quando a transferência de massa ocorre com o auxílio do escoamento de um fluido ela é denominada transferência de massa por convecção, a convecção é caracterizada por ser um processo macroscópico e ocorrer em meio poroso (WELTY, et al., 2007). Conforme Defendi (2015), a secagem de produtos agroindustriais na maioria das vezes ocorre por difusão, não sendo influenciada por fatores convectivos. Sobre essa constatação sugere-se que a secagem de amido não é influenciada pela circulação de ar durante o processo.

As cinéticas de hidratação descrevem o processo de hidratação que é um processo de transferência de massa análogo e inverso à secagem, dessa forma um modelo utilizado para descrever a cinética de secagem de determinado objeto também pode ser ajustado com o intuito de descrever a cinética de hidratação de outro objeto. Peleg (1988) apresenta um modelo empírico para ajustar a cinética de hidratação esse modelo foi utilizado originalmente para o ajuste da cinética de hidratação de arroz e leite em pó, mas nos anos seguintes foi utilizado por diversos autores no ajuste da cinética de hidratação de uma variedade de produtos agroindustriais, tornando-se um modelo clássico, disposto na Equação (1):

$$X(t) = X_0 \pm \frac{t}{(k_0 + k_1 t)} \quad (1)$$

Sendo: $X(t)$ - teor de umidade do produto em decimal (b.s) em função do tempo de secagem; X_0 - teor de umidade inicial do produto (b.s); k , k_0 , k_1 - constantes de secagem em h^{-1} a, b, c; n - coeficientes dos modelos; t - tempo de secagem em h.

Omoto et al., (2009) fez uma analogia a lei de Newton do resfriamento obtendo um modelo para o ajuste da cinética de hidratação por meio do balanço de massa em termos de densidade dos grãos de ervilha e da água. Por simplificação é possível realizar o balanço de massa em termos do teor de umidade do grão (X), considerando o volume constante obtém-se a relação apresentada na Equação (2):

$$\frac{d(X)}{dt} = N_A \cdot A \quad (2)$$

Sendo: N_A – Fluxo mássico ($g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$); A – Área superficial do grão m^2 .

Para determinar o fluxo mássico (NA) Omoto et al., (2009), definiram o fluxo mássico em função do produto de uma constante pela diferença entre a densidade de equilíbrio (ρ_e), onde ocorre estabilização do processo, e a densidade variável ao longo do processo (ρ), dessa forma os autores obtiveram a seguinte relação: $NA = K_s(\rho - \rho_e)$. O mesmo pode ser feito em relação à o teor de umidade (X), conforme evidenciado pela Equação (3), apresentada a seguir, onde se observa que ao contrario do trabalho de Omoto, et al., (2009) K_s apresenta um sinal negativo o que ocorre devido ao fato de a equação ter sido elaborada conforme o balanço de massa para a secagem, o processo de secagem é um processo inverso ao de hidratação:

$$NA = -K_s(X - X_e) \quad (3)$$

Sendo: K_s – é a constante cinética de transferência de massa (g. cm. min^{-1}); X_e – teor de umidade de equilíbrio.

No trabalho de Omoto, et al., (2009), a constante K_s é dada na unidade cm. min^{-1} , isso ocorreu devido a os autores trabalharem com a variação de densidade e não de X, pois X é adimensional. Os autores também levaram em consideração a geometria esférica dos granulos com raio (r_0) para determinar a variação de densidade pelo tempo, propondo o mesmo modelo para obter a variação de X pelo tempo tem-se na Equação (4):

$$\frac{d(X)}{dt} = \frac{-3K_s}{r_0}(X_e - X) \quad (4)$$

Sendo: r_0 – é o raio do grão.

Ao se integrar a Equação (4) obtém-se a seguinte relação: $X = c \cdot \exp\left(-\frac{3k_s}{r_0} \cdot t\right) + X_e$, onde c é a constante de integração, aplicando a condição inicial ($t = 0$) obtém-se a relação da Equação (5) para a razão de umidade pois c assume o valor $X_0 - X_e$ conforme observa-se:

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp\left(-\frac{3k_s}{r_0} \cdot t\right) \quad (5)$$

X_0 – Teor de umidade em $t = 0$.

Nota-se que o modelo apresentado por Omoto et al., (2009), é um modelo baseado em uma derivada de primeira ordem, portanto é possível generalizar o modelo apresentando na forma de uma derivada de ordem fracionária.

Para ajustar os modelos não lineares podem ser usados diversos métodos matemáticos, como, por exemplo, o Método de Mínimos Quadrados que de acordo com Esteves (2010), consiste em um estimador que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos de uma regressão, ou seja, é utilizado quando temos uma distribuição de pontos e queremos ajustar a melhor curva a este conjunto de dados.

2.1. Comparação de modelos não lineares.

Para a comparação e aceitação de modelos em geral empregam-se critérios baseados em relações quantitativas, esses critérios de comparação de modelos servem para indicar qual o melhor modelo (BURNHAM & ANDERSON, 2004).

Entre os principais critérios de comparação utilizados na literatura para modelos não lineares podemos citar o Erro Quadrático Médio (EQM) e Akaike.

2.1.1. EQM – Erro Quadrático Médio

O Erro Quadrático Médio (EQM) de um modelo é dado pelos desvios do modelo, considerando a diferença entre os valores preditos e os valores experimentais ou reais (VIEIRA, et al., 2008). O EQM é apresentado na Equação (6):

$$EQM = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{j} \quad (6)$$

Sendo: y_i – i-ésimo valor da resposta; $\hat{y}_i$ – Estimativa de y_i ; j – Número de observações da amostra.

Quanto menor o EQM melhor um modelo representa o processo, pois, os dados simulados são mais próximos dos reais.

2.1.2. Raiz de EQM

Hallak e Pereira Filho (2011) empregam a Raiz de EQM como Critério de Informação, a Equação (7) apresenta a relação utilizada pelos autores para calcular o critério:

$$\text{Raiz de EQM} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{j}} \quad (7)$$

A Raiz de EQM proporciona a vantagem de estimar o modulo do erro em suas proporções reais (HALLAK & PEREIRA FILHO, 2011).

2.1.3. AIC – Critério de Informação de Akaike

Conforme Akaike (1974), o viés dos dados é fornecido de forma assintótica pelo número de parâmetros a serem estimados no modelo, dessa forma o autor definiu um critério de informação pela relação da Equação (8):

$$AIC = 2k - 2\ln(\hat{L}) \quad (8)$$

$\hat{L}$ – valor da função máxima verossimilhança do modelo.

O modelo Akaike baseia-se na existência de um modelo real que é desconhecido, dessa forma busca quantificar a diferença entre o modelo avaliado e esse modelo real desconhecido. Portanto, quanto menor o valor de Akaike para o modelo melhor o modelo se ajusta aos dados experimentais. O Critério de Informação Akaike pode ser empregado para comparar diversos modelos (AKAIKE, 1974)

2.1.4. BIC- Critério de Informação Bayesiano

O Critério de Informação Bayesiano é um modelo proposto por Schwarz (1978), sendo representado pela Equação (9):

$$BIC = \ln(j)k - 2\ln(\hat{L}) \quad (9)$$

O critério da Informação BIC de Schwarz (1978) é semelhante ao modelo proposto por Akaike (1974), porém em estrutura Bayesiana.

3. Materiais e métodos

Para realização do experimento foram empregados os seguintes materiais: Estufa, Banho termostático, cronometro, Peneira Tyler Mesh 500 e balança analítica. Primeiramente foram

separadas duas amostras do mesmo amido natural, uma foi para a secagem de 48 horas a 105°C em estufa e outra foi levada ao banho termostático a temperatura de 40 °C de modo que sua pesagem foi realizada em intervalos pré-determinados de tempo. Dessa forma obteve-se a massa seca da amostra. A massa úmida nesse caso é determinada por balanço de massa conforme a Equação 10:

$$M_u = M_t - M_s \quad (10)$$

Onde: M_u – Massa úmida kg; M_t – Massa total kg; M_s – Massa seca kg.

Conhecendo-se M_u e M_s é possível determinar o teor de umidade (X) dos grânulos do amido em kg de água por kg de solido seco (b.s), como é demonstrado pela Equação 11:

$$X = \frac{M_u}{M_s} \quad (11)$$

Por balanço de massa a umidade nos diferentes intervalos de tempo de hidratação é determinada, esse experimento foi realizado em duas repetições de modo que trabalhou-se com as médias na determinação da cinética.

Com o objetivo de avaliar o modelo de Omoto et al., (2009) na representação da cinética de hidratação de amido natural esse modelo foi reescrito de modo a desconsiderar a forma geométrica do material uma vez que o amido ao contrário de grãos o amido não tem uma forma geométrica definida.

O modelo de Omoto et al., (2009) reescrito como foi empregado nesse trabalho é evidenciado pela Equação (12) apresentada a seguir, nota-se que o formato é desconsiderado uma vez que o raio do grão é uma constante e isso não influencia o ajuste apenas o valor da constante do modelo, o modelo também foi rearranjado em termos de X para facilitar a comparação com o modelo de Peleg:

$$X = (X_0 - X_e) \exp(-k_s \cdot t) + X_e \quad (12)$$

O ajustes dos modelos foi realizado pela função nls() do software R desenvolvido por R Core Team (2016), com o objetivo de testar a aceitabilidade do modelo de Omoto et al., (2009) para o ajuste de dados cinéticos de hidratação de amido natural, esse modelo foi comparado com modelos clássicos. Para a comparação dos modelos foram empregados os critérios AIC, BIC, EQM e $\sqrt{EQM}$.

4. Resultados e Discussões

Os dados cinéticos representados pela variação da umidade em relação ao tempo no processo de hidratação de amido natural a 40°C são demonstrados na Tabela 1, nela estão presentes as duas repetições do experimento e a média que foi empregada diretamente no ajuste dos modelos.

Tempo (s)	Repetição 1	Repetição 2	Média
	X(kg H ₂ O/ kg s.s)	X(kg H ₂ O/ kg s.s)	X média (kg H ₂ O/ kg s.s)
0	0,19047619	0,19047619	0,19047619
15	1,595238095	1,5	1,547619048
30	2,142857143	2,071428571	2,107142857
45	2,166666667	2,238095238	2,202380952
60	2,476190476	2,404761905	2,44047619
90	2,5	2,523809524	2,511904762
120	2,547619048	2,523809524	2,535714286
150	2,595238095	2,595238095	2,595238095
180	2,666666667	2,642857143	2,654761905
240	2,666666667	2,666666667	2,666666667
300	2,69047619	2,666666667	2,678571429
360	2,69047619	2,738095238	2,714285714
420	2,714285714	2,642857143	2,678571429
480	2,523809524	2,571428571	2,547619048
540	2,619047619	2,523809524	2,571428571
600	2,642857143	2,595238095	2,619047619

Tabela 1 – Cinética de hidratação para as duas amostras de amido natural

A partir dos dados cinéticos da Tabela 1 foi realizado o ajuste dos parâmetros do modelo pelo *software* R, o valor dos parâmetros de ajuste de cada modelo demonstrado na Tabela 2 apresentada a seguir.

Peleg	Omoto
$k_0 = 4.3089$	$k = 0.04893$
$k_1 = 0.3929$	

Tabela 2 – Valores ajustados dos parâmetros dos modelos

Com a finalidade de comparar o ajuste do modelo de Omoto com o modelo de Peleg foi construído o Gráfico da Figura 2, por ele é possível observar o ajuste dos modelos aos dados.

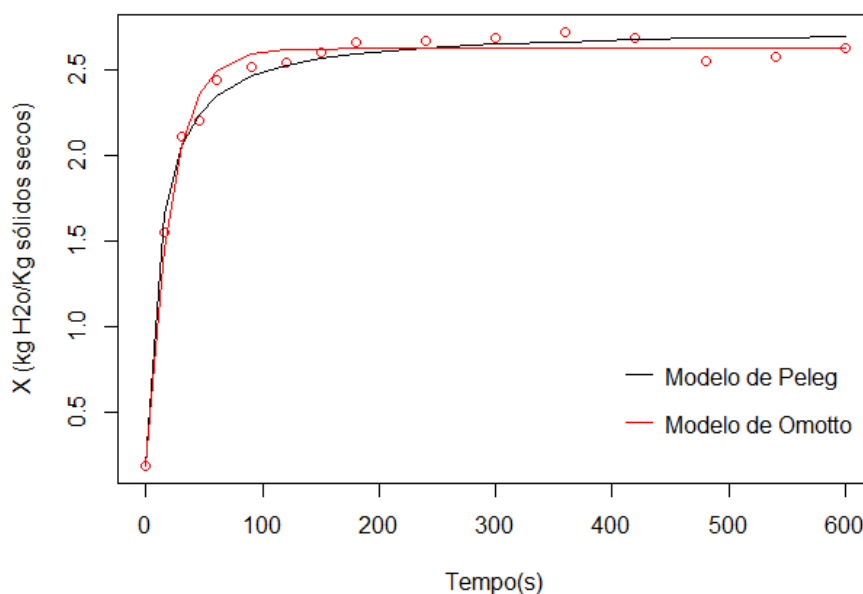


Figura 2 – Ajuste dos modelos aos dados cinéticos de hidratação de amido natural

Por meio do gráfico observa-se que a curva apresenta um crescimento logarítmico nos primeiros momentos, porém tende a se estabilizar com o passar do tempo, também se observa que ambos os modelos comportam bem os dados. Para determinar qual modelo se ajustou melhor aos dados foram empregados os critérios de comparação de modelos AIC, BIC, EQM e $\sqrt{\text{EQM}}$, cujos valores para o ajuste dos modelos são apresentados na Tabela 3.

Critério	Peleg	Omoto
AIC	-34.26015	-36.40111
BIC	-31.94238	34.85593
EQM	0.004728553	0.004687076
$\sqrt{\text{EQM}}$	0.06876447	0.06846222

Tabela 3 – Critérios de comparação de modelos

Quanto menor o valor dos 4 critérios de comparação melhor o ajuste proporcionado pelos modelos, ao que a Tabela 3 indica o modelo de Omoto foi o que melhor se ajustou aos dados, isso indica que esse modelo pode ser empregado com sucesso no ajuste de dados cinéticos da hidratação de amido natural.

O modelo de Peleg que é um modelo já consagrada na literatura para o ajuste da cinética de hidratação de materiais agroindustriais, teve resultados inferiores ao modelo de Omoto apesar de próximos para os 4 critérios. Vale ressaltar que os modelos AIC e BIC penalizam o modelo pelo número de parâmetros, portanto quanto menor o número de parâmetros menor o valor desses critérios, isso reforça o fato de o modelo de Omoto ter se saído bem perante a comparação nesses critérios. Porém, os resultados do modelo de Omoto também foram superiores em relação a EQM e $\sqrt{\text{EQM}}$.

Além de indicarem que o modelo de Omoto pode ser empregado com sucesso no ajuste da cinética de hidratação de amido natural os resultados desse trabalho também abrem caminho para que esse modelo possa ser empregado na simulação e otimização do processo de hidratação de amido natural, o que demandaria um ajuste para mais amostras em diferentes temperaturas.

5. Considerações Finais

Os resultados desse trabalho indicam que o modelo de Omoto pode ser empregado com sucesso no ajuste de dados cinéticos de hidratação de amido representado bem a variação da umidade em relação ao tempo.

Para novas pesquisas sugere-se empregar esse modelo na simulação da cinética de hidratação para uma faixa de temperaturas com um modelo generalizado para diversas temperatura é possível realizar a otimização do custo do banho termostático empregado no processo de hidratação de amido.

Referências

- ABNT – Associação brasileira de normas técnicas.** Amidos e Féculas. Resolução - CNNPA nº 12, de 1978.
- AKAIKE, H.** *A new look at the statistical model identification.* IEEE Transactions on Automatic, IEEE Transactions on Automatic, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R.** *Multimodel inference: understanding aic and bic in model.* Sociological Methods and Research, Beverly Hills, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.
- DEFENDI, R. C.** *Otimização da secagem periódica de soja em leito fixo.* Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

ESTEVES, E. *Regressão não linear usando o Solver® do Microsoft Excel®*. Instituto superior de Engenharia. Universidade Algarve, Campus Penha. Faro. 2010.

GROXKO, M. *Análise Da Conjuntura Agropecuária Mandioca - Safra 2015/16*. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento – SEAB, 2016.

HALLAK, R.; PEREIRA FILHO, A. J. *Metodologia para análise de desempenho de simulações de sistemas convectivos na região metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: sensibilidade a variações com os esquemas de advecção e assimilação de dados*. Revista Brasileira de Meteorologia, 26, n. 4, 2011. 591-608.

LI, Q.; SHU, S.; ZENG, Q. *A fractional kinetic model for drying of cement-based porous materials*. Drying Technology, v. 34, p. 1231-1242, 2016.

MARQUES, B. C. *Cinética de hidratação de grãos de milho transgênico e convencional e estudo de suas propriedades físico-químicas e tecnológicas*. p. 124. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MATTOS, P. L. P. de; CARDOSO, E. M. R. *Cultivo de Mandioca para o Estado do Pará*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa, 2003.

OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, R. M. M.; COUTINHO, M. R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. *Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 29, n. 1, p. 12-18, 2009.

PELEG, M. *An empirical model for the description of moisture sorption curves*. Journal of Food Science, v. 52, n. 4, p. 1216-1219, 1988.

SCHWARZ, G. *Estimating the dimensional of a model*. Annals of Statistics. Annals of Statistics, Hayward, v. 6, n. 2, p. 461-464, 1978.

VIEIRA, F. H. T.; SOUSA, L. M. C.; LING, L. L. *Esquema de controle adaptativo de tráfego de redes baseado em um algoritmo de predição fuzzy*. Sba Controle & Automação, Goiás, v. 19, n. 3, p. 281-301, 2008.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. R. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.