

ESTUDO DAS INCERTEZAS NO AJUSTE DA DIFUSIVIDADE EFETIVA A PARTIR DA SOLUÇÃO ANALÍTICA DA SEGUNDA LEI DE FICK

D. J. NICOLIN^{1*}, D. F. ROSSONI², L. M. M. JORGE¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Estatística

*e-mail: douglas.nicolin@gmail.com

RESUMO

A Segunda Lei de Fick da Difusão é vastamente utilizada na descrição física e matemática de processos de transporte de calor e massa. Mediante as considerações adequadas, esta equação admite solução analítica. Uma das formas de obter a solução analítica para a Segunda Lei de Fick é por meio do método da separação de variáveis. A solução resultante deste método é uma série infinita, geralmente composta pelo produto de funções trigonométricas e exponenciais. Um modelo baseado na Segunda Lei de Fick foi proposto e sua solução analítica em série foi obtida para modelar matematicamente o processo de hidratação de grãos de soja. O modelo foi validado frente a dados experimentais de umidade em função do tempo para diferentes temperaturas. As difusividades efetivas foram ajustadas por regressão não linear. O método *Bootstrap* foi utilizado para avaliar as incertezas que ocorrem no ajuste da difusividade. O estudo se baseou na análise da influência que a quantidade de termos da série (solução analítica) exerce na variabilidade dos valores de difusividade efetiva ajustados. Os resultados mostraram que a variabilidade destes valores diminui consideravelmente conforme mais termos da série são considerados na solução analítica. A partir de cinco termos considerados na série, a variabilidade da difusividade se torna estável. O intervalo de predição dos valores calculados pelo modelo também foram influenciados pelo número de termos da série, se tornando mais estreitos conforme mais termos eram considerados.

1 INTRODUÇÃO

Uma das maneiras mais difundidas em literatura para a descrição da difusão de massa e calor em regime transiente é utilizando-se a Segunda Lei de Fick da Difusão. Sua dedução e exemplos de sua utilização podem ser encontrados em livros didáticos de fenômenos

de transporte, por exemplo. Uma vez resolvida, descreve como calor ou massa se transporta num meio, tanto em função da posição, quanto do tempo (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002; WELTY et al., 2008). Por ser composta por uma equação diferencial parcial, são necessárias para sua

solução uma condição inicial e duas condições de contorno.

A Segunda Lei de Fick da Difusão admite solução analítica quando hipóteses adequadas são levadas em conta. Crank (1975) apresentou uma gama de soluções analíticas para a equação da difusão para várias geometrias diferentes. Destaque deve ser dado aos problemas que possuem variáveis separáveis e que admitem solução em forma de série infinita.

Esta metodologia matemática é amplamente utilizada para a descrição do processo de difusão de massa na hidratação e secagem de alimentos, geralmente truncando a solução no primeiro termo da série, com principal intuito de estimar a difusividade mássica que é um parâmetro importantíssimo nos processos difusivos. Soluções analíticas em série da equação da difusão já foram aplicadas em processos de hidratação de arroz branco e integral (ENGELS et al., 1986), feijão guandu (KADER, 1995), soja (GOWEN et al., 2007), cereal matinal (TÜTÜNCÜ; LABUZA, 1996), avelã (MARTINEZ-NAVARRETE; CHIRALT, 1999) e legumes de forma geral (SEYHAN-GÜRTAS; AK; EVRANUZ, 2001).

Exemplos de aplicação de soluções em série também são encontrados na secagem de alimentos como carne (TRUJILLO; WIANGKAEW; PHAM, 2007), batata (HASSINI et al., 2007), tomate (FIORENTINI et al., 2015). Todos estes trabalhos se utilizaram de soluções analíticas em série que para a geometria que se adequasse melhor ao formato de cada alimento analisado. O trabalho de Liu, Chen e Hou (2012) se destaca por apresentar uma análise teórica do ajuste de coeficientes de difusão para problemas de secagem como um todo, utilizando-se da solução apresentada por Crank (CRANK, 1975) para difusão em uma barra infinita. Em seu trabalho os autores analisam a qualidade das difusividades ajustadas pela equação analisada e os fatores

que mais interferem na qualidade de suas estimativas.

Uma prática comum presente em alguns dos trabalhos citados anteriormente é a consideração apenas do primeiro termo da solução analítica em série. Isto torna possível a linearização da solução, por meio da aplicação do logaritmo natural em ambos os lados da igualdade, e faz com que a obtenção da difusividade se reduza à obtenção do coeficiente angular da reta resultante (HASSINI et al., 2007; LIU; CHEN; HOU, 2012; MARTINEZ-NAVARRETE; CHIRALT, 1999; TÜTÜNCÜ; LABUZA, 1996). Porém, esta prática descarta os demais termos da série, que possui infinitos termos.

Em sua formulação original, o bootstrap é uma variação do método de Monte Carlo que numericamente determina a forma da distribuição (CHERNICK, 1999; DIACONIS, EFRON, 1983). Dada uma amostra aleatória e independente, o método consiste nas seguintes etapas (OLEA; PARDO-IGÚZQUIZA, 2010):

1. Obtenha aleatoriamente uma amostra com reposição da amostra original;
2. Calcule e salve as estatísticas de interesse;
3. Retorne a etapa 1 e repita o processo pelo menos 1000 vezes;
4. Apresente corretamente os valores obtidos para cada estatística;
5. Pare.

Todavia, na presença de correlação temporal a etapa 1 é inapropriada pois a reamostragem pode resultar em uma amostra contendo dados não correlacionados.

Uma das primeiras soluções para o problema de bootstrap com dados correlacionados foi proposta por Solow (1985). A ideia básica do trabalho foi transformar dados correlacionados em dados não correlacionados. Journal (1994) propôs um método de reamostragem condicional

baseado na distribuição do erro. Berkowitz e Kilian (2007) apresentaram uma reamostragem bootstrap em bloco para dados com dependência temporal. Liang et al (2013) propuseram um método de reamostragem através de sub amostras, todavia, aplicável apenas em grandes bancos de dados. Outras abordagens podem ser verificadas em Olea e Pardo-Igúzquiza (2010) e Chrysikopoulos e Vogler (2004).

Cribari-Neto e Zarkos (2001, 2004) apresentaram uma série de vantagens de aplicação dos métodos bootstrap, desde a facilidade de obtenção de novas estimativas, construção de intervalos de confiança e correção de vies.

Neste contexto o objetivo do presente trabalho foi o de modelar matematicamente a hidratação de grãos de soja utilizando-se a solução analítica em série da Segunda Lei de Fick da Difusão. Pretendeu-se também estudar as incertezas na obtenção destes parâmetros utilizando-se o método *Bootstrap*, principalmente analisando-se como o número de termos da série influencia na variabilidade da difusividade ajustada e nos intervalos de predição do modelo.

2 TEORIA

A Segunda Lei de Fick da Difusão foi obtida a partir de um balanço de massa transiente num elemento diferencial do volume de um grão de soja, considerado esférico e a volume constante. A Equação (1) apresenta a Segunda Lei de Fick da Difusão, que, para este trabalho, teve a difusividade efetiva (D) considerada constante. A Equação (2) é a condição inicial do problema e estabelece que no início da hidratação os grãos possuem umidade conhecida e uniformemente distribuída. A Equação (3) é a condição de simetria no centro da esfera e a Equação (4) é a condição de contorno na superfície e estabelece que neste ponto a

umidade de equilíbrio é atingida imediatamente.

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

$$X(r, 0) = X_0 \quad \forall r \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \quad (3)$$

$$X(R, t) = X_{eq} \quad t > 0 \quad (4)$$

sendo X a umidade em base seca, X_0 a umidade inicial em base seca, X_{eq} a umidade de equilíbrio em base seca, r a coordenada radial, R o raio dos grãos, t a coordenada temporal e D a difusividade efetiva.

O modelo constituído pelas Equações (1) a (4) possui solução analítica na forma $X(r, t) = Y(r)W(t)$ sendo Y uma variável que é função apenas de r e W uma variável que é função apenas de t . Quando aplicada à Equação (1), a solução na forma apresentada separa suas variáveis e possibilita a obtenção de uma solução analítica. A solução analítica é obtida pelo método da separação de variáveis que pode ser encontrado em livros de matemática e fenômenos de transporte (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002; KREYSZIG, 2011; WELTY et al., 2008) A Equação (5) apresenta a solução obtida, que é equivalente à solução originalmente proposta por Crank (1975).

$$X^*(r, t) = \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi r}{R} \right) e^{\left[-D \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 t \right]} \quad (5)$$

$$\text{sendo } X^*(r, t) = \frac{X(r, t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}}.$$

A condição de contorno representada pela Equação (3) causa uma indeterminação na forma 0/0 quando aplicada à solução analítica (Equação (5)), pois quando $r \rightarrow 0$ o termo $\text{sen}(n\pi r/R)/r$ tende a esta indeterminação. Para contornar este problema e obter uma solução válida no centro dos grãos esféricos ($r = 0$), avalia-se o limite da Equação (5) quando $r \rightarrow 0$ utiliza-se a regra de L'Hôpital para resolver este limite (SMITH, 1987). A Equação (6) apresenta a equação resultante que é válida em $r = 0$.

$$X^*(0, t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} e^{-D \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 t} \quad (6)$$

Geralmente em sistemas particulados mede-se experimentalmente a umidade média da partícula ao longo do tempo. Desta forma, para que fosse possível comparar os resultados do modelo com os valores experimentais médios de umidade, torna-se necessário calcular a média geométrica dos valores de umidade na partícula. Isto pode ser feito por meio da Equação (7).

$$X_m^*(t) = \frac{\int_0^R X^*(r, t) r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} \quad (7)$$

sendo X_m^* a umidade média no volume dos grãos.

Inserindo-se a Equação (5) na Equação (7) e efetuando-se os cálculos, foi possível obter o perfil médio de umidade em função do tempo, Equação (8), cujas previsões podem ser comparadas com a cinética da hidratação dos grãos obtida experimentalmente.

$$X_m^*(t) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{2(n+1)}}{n^2} e^{-D \left(\frac{n\pi}{R} \right)^2 t} \quad (8)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Umidade em função do tempo

Os valores de umidade foram obtidos para as temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50°C e foram utilizados grãos de soja do cultivar CD 202, fornecidos pela Cooperativa Agropecuária Mourãoense Ltda (COAMO). O volume de 1,5 L de solução de benzoato de sódio, 0,2% (m/m), foi preparada e o benzoato de sódio foi utilizado para evitar a proliferação de microrganismos durante a submersão dos grãos na solução. A solução foi posta em contato com um banho termostático até que atingisse a temperatura na qual seria realizado o teste. A partir deste momento, os grãos de soja foram adicionados à solução e o tempo começou a ser medido. Em tempos pré-determinados amostras eram retiradas da solução, tinham o excesso de umidade superficial retirados com papel toalha e tinham sua massa aferida. Então, as amostras foram inseridas em estufa a 105°C, durante 24h (LUTZ, 1985). Após este tempo a massa da amostra era medida novamente. Com estes dados foi possível obter a umidade dos grãos em cada instante de tempo.

3.2 Ajuste dos parâmetros

Os parâmetros dos modelos considerados neste trabalho foram ajustados por meio de regressão não linear utilizando-se o comando "nls" do software R. O algoritmo utilizando para a regressão foi o Método de Gauss-Newton, que é o algoritmo padrão do comando "nls".

Considere o seguinte modelo:

$$X_m^*(t)_{\text{exp}} = X_m^*(t)_{\text{mod}} + \varepsilon \quad (9)$$

em que $X_m^*(t)_{\text{exp}}$ são os dados obtidos experimentalmente; $X_m^*(t)_{\text{mod}}$ são os valores preditos pelo modelo ajustado e ε é o vetor

de erros inerentes a cada observação, tal que $\varepsilon \stackrel{iid}{\sim} N(0, \sigma^2)$.

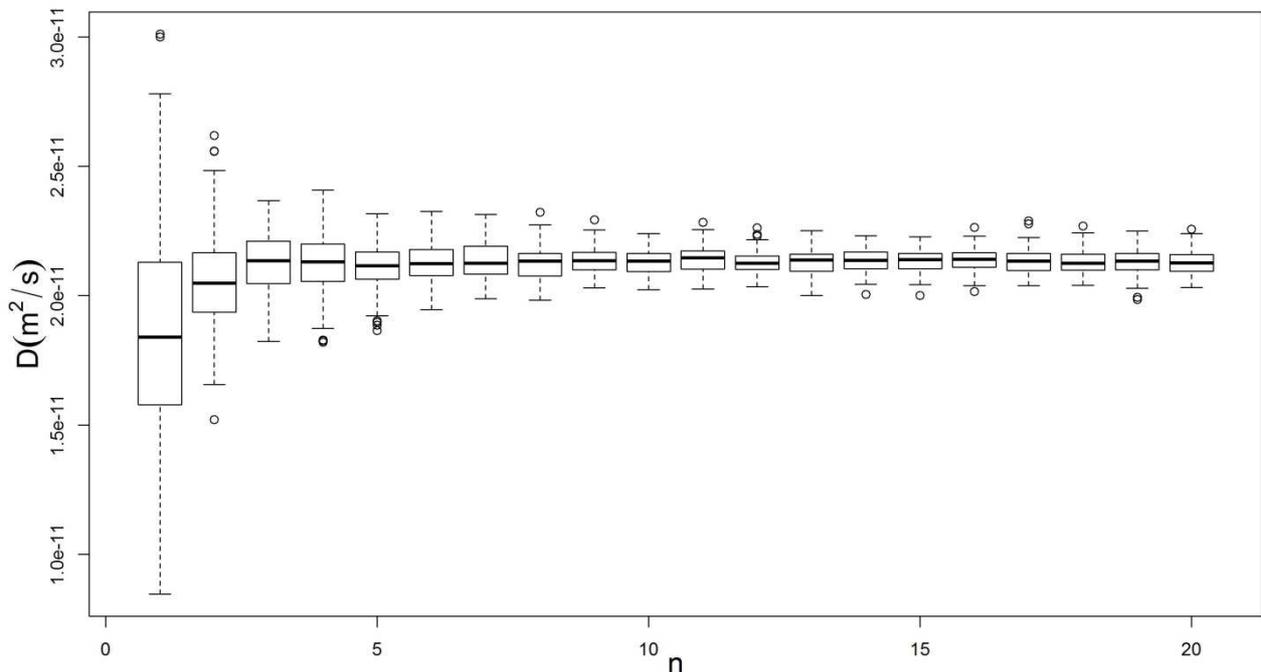
O algoritmo bootstrap para regressão não-linear definido por Davison e Hinkley (1997) é:

- 1- Considere $t^* = t$;
- 2- Amostre aleatoriamente e com reposição ε^* de $\varepsilon - \bar{\varepsilon}$;
- 3- A nova amostra será $X_m^*(t^*)_{new} = X_m^*(t^*)_{mod} + \varepsilon^*$;
- 4- Obtenha as estimativas de interesse;
- 5- Retorne a etapa 1 e repita o processo pelo menos 100 vezes;
- 6- Pare.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das incertezas foi iniciada avaliando a influência do número de termos

Figura 1: Boxplot das difusividades efetivas em função do número de termos da solução em série.



A quantidade de termos da solução analítica em série influenciou significativamente a variabilidade do

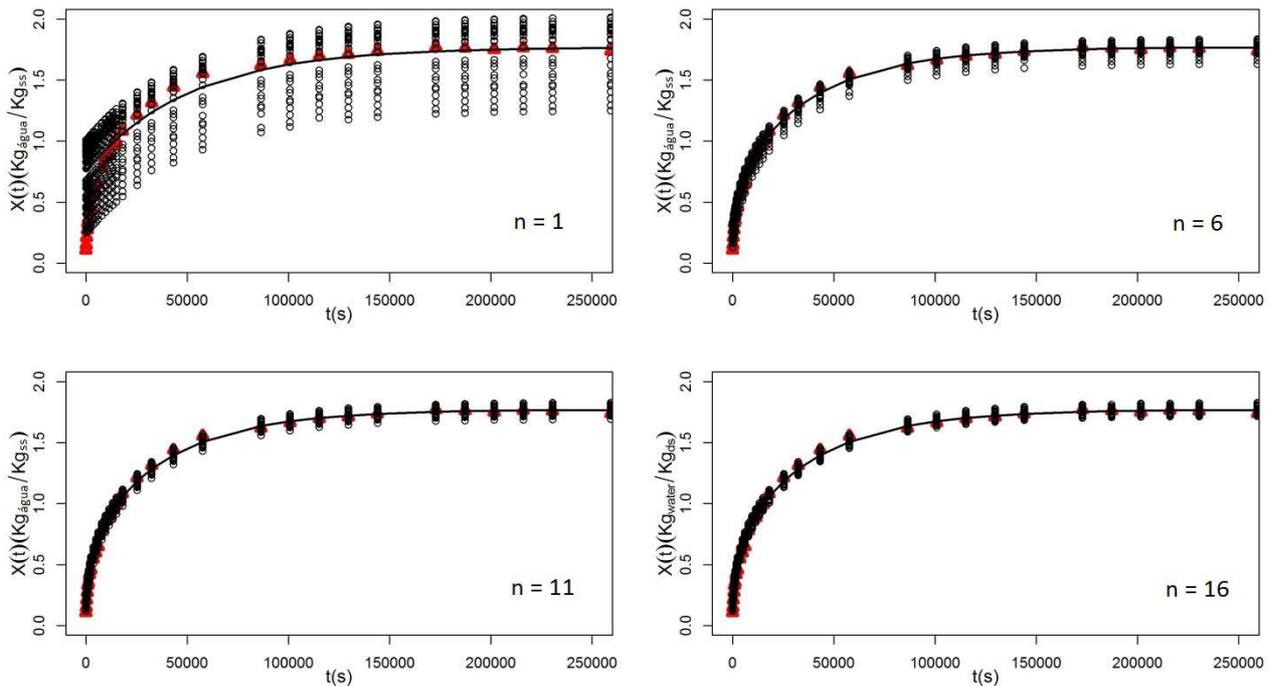
da solução analítica em série na variabilidade da difusividade efetiva ajustada para cada conjunto de dados. A Figura 1 apresenta estes resultados para a temperatura de 10°C em forma do boxplot obtido para cada valor de difusividade. É possível observar que com apenas um termo considerado na solução em série, prática executada com recorrência na literatura, a variabilidade é muito maior e o valor estimado para a difusividade não é representativo. Conforme mais termos são considerados na série, a difusividade ajustada apresenta menos variabilidade até que para 5 termos, o valor da difusividade torna-se praticamente constante, mas somente a partir de dez termos os intervalos de confiança se estabilizam, sugerindo a utilização de no mínimo dez termos na solução analítica para a estimativa da difusividade.

experimento (Figura 2). Com apenas um termo o modelo não ficou bem ajustado, resultando em grande variabilidade. Isto fica evidente pela amplitude das novas

realizações. Conforme se considera mais termos a variabilidade das novas realizações

diminui e passam a abranger todos os pontos experimentais.

Figura 2: Realização de 100 bootstrap com base no modelo ajustado (linha cheia) considerando 1, 6, 11 e 16 termos da série.



Os resultados fornecidos pelo método *Bootstrap*, mostraram que a partir de cinco termos considerados na solução analítica, a difusividade tende a ficar constante, enquanto os intervalos de confiança tendem a se tornar praticamente constantes somente a partir de dez termos. Desta forma, decidiu-se utilizar a solução analítica em série considerando-se 10 termos para a obtenção dos valores de difusividade.

A Tabela 1 apresenta os valores de umidade inicial e de equilíbrio, obtidos experimentalmente, que foram utilizados nos cálculos. A tabela também apresenta as médias dos erros quadráticos resultantes do ajuste das difusividades.

Tabela 1: Umidade inicial, umidade de equilíbrio e média dos erros quadráticos.

T (°C)	X ₀	X _{eq}	$(\phi / N_{exp}) \cdot 10^2$
10	0,126	1,651	6,798
20	0,128	1,651	5,581
30	0,122	1,727	5,491
40	0,121	1,897	3,986
50	0,103	1,791	3,748

A Tabela 2 apresenta os valores de difusividades efetivas em função da temperatura e do número de termos da série adotado pelo modelo. Através dos intervalos de confiança apresentados nas Figura 3 e Figura 4 podemos verificar sobreposições intervalares. Para o caso em que é adotado um termo da série para o modelo, a difusividade para 10, 20 e 30°C não apresentou diferenças

significativas entre si. O mesmo pode ser verificado para 20, 30 e 40°C e finalmente para 30, 40 e 50°C. Para o caso em que são adotados 10 termos da série para o modelo, não há sobreposição das difusividades em função da temperatura. Logo, pode-se concluir que as mesmas diferem-se significativamente pela sobreposição dos intervalos de confiança (95%).

Tabela 2 Comparação entre difusividades efetivas.

D (m ² /s)	n = 1		n = 10	
10°	1,935E-11	a	2,268E-11	a
20°	3,406E-11	ab	3,919E-11	b
30°	4,882E-11	abc	5,538E-11	c
40°	8,044E-11	bc	8,781E-11	d
50°	1,037E-10	c	1,128E-10	e

*valores seguidos da mesma letra (em coluna) não diferem significativamente pela sobreposição de intervalos de confiança (95%).

Figura 3: Difusividade efetiva em função da temperatura considerando 1 termo da solução em série.

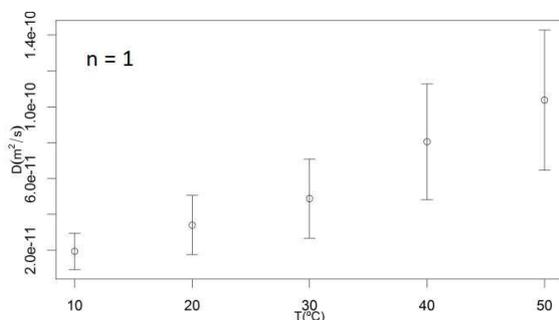
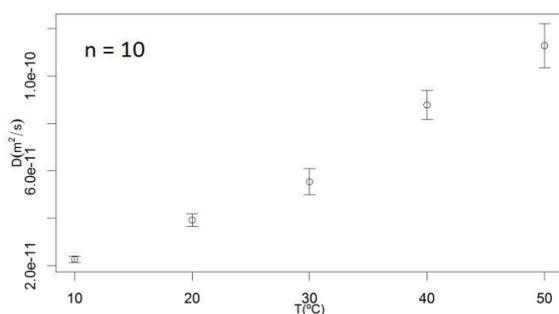


Figura 4: Difusividade efetiva em função da temperatura considerando-se 10 termos da solução em série.



É interessante notar que para o caso da hidratação de soja, ora estudado, tanto a difusividade como os intervalos de confiança tendem a aumentar exponencialmente com a elevação da temperatura, conforme pode-se observar nas Figuras 3 e 4.

5 CONCLUSÕES

- O uso do método estatístico BOOTSTRAP proporcionou uma análise crítica eficiente sobre a estimativa da difusividade térmica a partir da solução analítica da segunda lei de Fick.
- Comprovou-se que a metodologia convencionalmente aceita em literatura de truncamento da solução analítica da solução analítica da segunda lei de Fick conduz a valores equivocados da difusividade efetiva.
- Sugere-se a utilização de no mínimo dez termos na solução analítica a fim de obterem-se valores realistas de difusividade efetiva e de intervalos de confiança deste parâmetro.
- Os valores e os intervalos de confiança das difusividades efetivas ajustadas para a hidratação de grãos de soja tenderam a aumentar com a elevação da temperatura.

6 NOMENCLATURA

- D* Difusividade (m²/s)
n Número de termos da série (adim.)
N Distribuição normal
r Coordenada radial (m)
R Raio dos grãos (m)
t Coordenada temporal (s)
T Temperatura (°C)
W Variável de separação dependente somente do tempo
X Umidade em base seca (kg_{água}/kg_{SS})
Y Variável de separação dependente somente do raio

Letras gregas

ε Erro ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$)
 σ Desvio padrão ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{SS}}$)

Subscritos e sobrescritos

0 Inicial
eq Equilíbrio
exp Experimental
m Médio
mod Modelo
 * Adimensional

7 REFERÊNCIAS

BERKOWITZ, J.; KILIAN, L. Recent developments in bootstrapping time series. **Econometric Reviews**, n. June 2013, p. 37–41, 2007.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CHERNICK, M. R. **Bootstrap methods : a practitioner's guide**. [s.l: s.n.].

CHRYSIKOPOULOS, C. V.; VOGLER, E. T. Estimation of time dependent virus inactivation rates by geostatistical and resampling techniques: application to virus transport in porous media. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment (SERRA)**, v. 18, n. 2, p. 67–78, abr. 2004.

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

CRIBARI-NETO, F.; ZARKOS, S. G. Heteroskedasticity-consistent covariance matrix estimation:white's estimator and the bootstrap *. **Journal of Statistical**

Computation and Simulation, v. 68, n. 4, p. 391–411, mar. 2001.

CRIBARI-NETO, F.; ZARKOS, S. G. Leverage-adjusted heteroskedastic bootstrap methods. **Journal of Statistical Computation and Simulation**, v. 74, n. 3, p. 215–232, mar. 2004.

DIACONIS P, E. B. Computer-intensive methods in statistics. **Sci Am**, v. 5, p. 116–130, 1983.

ENGELS, C. et al. Modelling Water Diffusion During Long-grain Rice Soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 5, n. 1, p. 55–73, 1986.

FIORENTINI, C. et al. Arrhenius activation energy for water diffusion during drying of tomato leathers: The concept of characteristic product temperature. **Biosystems Engineering**, v. 132, n. 1900, p. 39–46, 2015.

GOWEN, A. et al. Influence of pre-blanching on the water absorption kinetics of soybeans. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 965–971, fev. 2007.

HASSINI, L. et al. Estimation of potato moisture diffusivity from convective drying kinetics with correction for shrinkage. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 47–56, 2007.

JOURNEL, A. G. Resampling from stochastic simulations. **Environmental and Ecological Statistics**, v. 1, n. 1, p. 63–91, mar. 1994.

KADER, Z. M. A. Study of some factors affecting water absorption by faba beans during soaking. **Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 235–238, jan. 1995.

KREYSZIG, E. **Advanced Engineering Mathematics**. 10th. ed. Jefferson City: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

LIANG, F. et al. A Resampling-Based Stochastic Approximation Method for Analysis of Large Geostatistical Data. **Journal of the American Statistical Association**, v. 108, n. 501, p. 325–339, mar. 2013.

LIU, X.; CHEN, J.; HOU, H. Theoretical analysis of water diffusivity estimated by Crank's equation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 55, p. 24–28, 2012.

LUTZ, I. A. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

MARTINEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Water diffusivity and mechanical changes during hazelnut hydration. **Food Research International**, v. 32, p. 447–452, 1999.

OLEA, R. A.; PARDO-IGÚZQUIZA, E. Generalized Bootstrap Method for Assessment of Uncertainty in Semivariogram Inference. **Mathematical Geosciences**, v. 43, n. 2, p. 203–228, fev. 2010.

SEYHAN-GÜRTAS, F.; AK, M. M.; EVRANUZ, E. Ö. Water Diffusion Coefficients of Selected Legumes Grown in Turkey As Affected by Temperature and Variety. v. 25, p. 297–304, 2001.

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

SOLOW, A. R. Bootstrapping correlated data. **Journal of the International Association for Mathematical Geology**, v. 17, n. 7, p. 769–775, out. 1985.

TRUJILLO, F. J.; WIANGKAEW, C.; PHAM, Q. T. Drying modeling and water diffusivity in beef meat. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 74–85, 2007.

TÜTÜNCÜ, M. A.; LABUZA, T. P. Effect of Geometry on the Effective Moisture Transfer Diffusion Coefficient. v. 30, n. m, p. 433–447, 1996.

WELTY, J. et al. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 5th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2008.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil.