

SUMÁRIO PORMENORIZADO DA LIÇÃO APRESENTADA A PROVAS DE AGREGAÇÃO

## DIFUSÃO FICKIANA E MODELOS EMPÍRICOS: APLICAÇÃO NA DEMOLHA DE LEGUMINOSAS



Rui Manuel Machado da Costa

Fevereiro 2023

O sumário pormenorizado de lição que aqui se apresenta visa dar cumprimento legal ao estabelecido no Decreto-Lei n.º 239/2007; Art.º 5º, alínea c), que exige “um seminário ou lição sobre um tema dentro do âmbito do ramo do conhecimento ou especialidade em que são prestadas as provas”.

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| ENQUADRAMENTO .....   | i  |
| 1. INTRODUÇÃO À TRANSFERÊNCIA DE MASSA E A SUA IMPORTÂNCIA NA ENGENHARIA ALIMENTAR .....                      | 1  |
| 2. MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....  | 3  |
| 3. MODELOS DE DIFUSÃO FICKIANA.....   | 4  |
| 3.1. Difusão em meio estacionário.....  | 4  |
| 3.1.1. Teoria microscópica da difusão: passeio aleatório.....   | 4  |
| 3.1.2. Teoria macroscópica da difusão .....   | 10 |
| 3.2. Difusão em meio em movimento.....  | 11 |
| 3.3. Segunda lei de Fick e soluções.....  | 13 |
| 4. MODELOS EMPÍRICOS.....   | 14 |
| 4.1. Modelo de Peleg.....   | 14 |
| 4.2. Modelo de Mitscherlich.....  | 14 |
| 4.3. Modelo de Page.....  | 14 |
| 4.4. Modelo exponencial .....   | 15 |
| 4.5. Solução da segunda lei de difusão de Fick.....   | 15 |
| 4.6. Dependência dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa da temperatura.....                     | 15 |
| 4.7. Qualidade de ajustes de modelos matemáticos .....  | 15 |
| 5. APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS EM CASO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA: O CASO DA DEMOLHA DE LEGUMINOSAS ..... | 17 |
| 5.1. A crescente importância das leguminosas nas dietas alimentares.....                                      | 17 |
| 5.2. Tornar as leguminosas comestíveis.....   | 18 |
| 5.3. Visão geral da transferência de massa na demolha de leguminosas.....                                     | 19 |
| 5.3.1. Descrição dos mecanismos.....  | 19 |
| 5.3.2. Quantificação de alterações no volume, teor de água e teor de sólidos .....                            | 21 |
| 5.4. Os dois grandes tipos de cinética de demolha de leguminosas .....  | 24 |
| 5.5. Modelagem da demolha de grão-de-bico.....  | 25 |
| 5.6. Modelagem da demolha de chícharo .....   | 26 |
| 5.7. Limitações dos modelos.....  | 28 |
| BIBLIOGRAFIA.....   | 30 |

## ENQUADRAMENTO

Estas notas são um resumo de uma lição a ser apresentada em exames de agregação em Ciências Biotecnológicas (ramo Alimentar) e serão apropriadas para uma disciplina de Fenómenos de Transferência ao nível de Mestrado ou Doutoramento.

A lição pretende proporcionar uma visão do conhecimento atual de transferência de massa em legumes secos. Começa por abordar o modelo de difusão Fickiana e modelos empíricos comumente usados na modelagem matemática da demolha de grãos. Depois desenvolve a importância da demolha e os mecanismos envolvidos nesta. Usando investigação recente, termina com ilustração da aplicação dos modelos nos casos da demolha de grão-de-bico e de chícharo, apontando as vantagens e limitações destes modelos.

Oportunamente leciona-se o conceito de difusão Fickiana, que é um conceito aparentemente simples, mas frequentemente mal interpretado e mal aplicado, usado como modelo empírico sem consciência disso por parte de alguns investigadores. Para o estudante que inicie a carreira de investigação nesta área, é importante que este adquira este conceito corretamente.

Neste texto não estão apresentadas todas as imagens e gráficos e possíveis de serem incluídos nos dispositivos da lição - como por exemplo, gráficos para todas as temperaturas abordadas - para não tornar este texto demasiado longo. A leitura das algumas das referências aqui citadas será necessária para aceder a todo o conhecimento dos temas aqui abordados.

A lição é estimada para uma hora, mas poderá ser alargada conforme o nível de estudos e formação dos estudantes. Eventualmente, pode ainda incluir mais informação, como por exemplo, maior detalhe de alterações de propriedades e de composição química dos legumes durante a demolha.

## **1. INTRODUÇÃO À TRANSFERÊNCIA DE MASSA E A SUA IMPORTÂNCIA NA ENGENHARIA ALIMENTAR**

A indústria alimentar é uma indústria que transforma ingredientes crus em produtos finais que são seguros, saudáveis e apelativos para os consumidores. Para produzir produtos alimentares de alta qualidade, é importante compreender e controlar os vários processos físicos e químicos que ocorrem durante o processamento de alimentos.

Um dos principais processos físicos que ocorrem durante o processamento de alimentos é a transferência de massa, que é o movimento da matéria de um local para outro. A transferência de massa desempenha um papel fundamental em muitas operações de processamento de alimentos, tais como secagem, fritura e demolha, e afeta a qualidade, textura e valor nutricional do produto final. Compreender a transferência de massa é essencial para conceber e otimizar muitos processos industriais.

Nesta lição vão ser abordados conceitos básicos e teorias da transferência de massa e a sua importância para a demolha de legumes. Explorar-se-á também os diferentes mecanismos de transferência de massa, em particular a difusão.

A transferência de massa caracteriza-se por uma força motriz, que é o potencial químico, e mecanismos de transporte, que são os processos físicos que movem a massa. A taxa de transferência de massa é determinada pelo produto da força motriz e pelo mecanismo de transporte.

Há muitos fatores que afetam a taxa de transferência de massa, incluindo temperatura, pressão, concentração e propriedades dos fluidos e dos sólidos. Compreender a influência destes fatores na transferência de massa é essencial para conceber e otimizar processos industriais.

A modelagem da transferência de massa no processamento de alimentos é importante porque proporciona uma compreensão quantitativa do processo que é essencial para a otimização e controlo do processo. Ao modelar a transferência de massa no processamento de alimentos, é possível prever a taxa, a sua extensão e identificar os fatores críticos que influenciam o processo. Por exemplo, os modelos podem ser usados para determinar a temperatura, pressão e tempo ideais para secar produtos alimentares de forma a preservar a sua qualidade e valor nutricional. Os modelos também podem ser usados para prever o teor de nutrientes e o teor calórico. Além disso, os modelos podem ser usados para projetar operações de processamento de alimentos que sejam energeticamente eficientes e amigas do ambiente. Por exemplo, os modelos podem ser usados para otimizar o uso de calor e arrefecimento em operações de processamento de alimentos, com os objetivos de reduzir o consumo de energia e as emissões de gases com efeito de estufa.

Concluindo, a modelagem da transferência de massa no processamento de alimentos é uma ferramenta essencial para a otimização e controlo do processo, e desempenha um

papel fundamental na garantia da qualidade, segurança e sustentabilidade dos produtos alimentares. Utilizando modelos para compreender e controlar a transferência de massa na transformação de alimentos, é possível melhorar a eficiência, eficácia e rentabilidade da indústria alimentar.

## **2. MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA**

Os mecanismos de transferência de massa no processamento de alimentos podem ser classificados em vários tipos: difusão, convecção, capilaridade e fluxo hidrodinâmico.

A difusão é o mecanismo mais comum de transferência de massa, é o movimento da matéria de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração devido ao movimento aleatório de átomos e moléculas. Na transformação de alimentos, a difusão é o principal mecanismo responsável pelo movimento da água e de outros componentes de um ponto para outro dentro do produto alimentar. A taxa de difusão pode ser influenciada por vários fatores, incluindo temperatura, pressão e as propriedades do produto alimentar, tais como a sua porosidade. Existem diversos tipos diferentes de difusão, tais como a difusão multi-componente, a difusão de Knudsen e a difusão em superfícies, mas o âmbito desta lição é a difusão Fickiana (ou comum ou molecular).

Convecção é o movimento da matéria causada pelo fluxo de um fluido e ocorre quando há uma diferença de temperatura ou concentração entre duas regiões. A convecção é um mecanismo ativo de transferência de massa que ocorre devido ao movimento de um fluido, como ar ou óleo, sobre um produto alimentar. No processamento de alimentos, a convecção é responsável pela transferência de calor, humidade e outros componentes do fluido para o produto alimentar. A taxa de convecção pode ser influenciada por vários fatores, incluindo velocidade do fluido, temperatura do fluido e as propriedades do produto alimentar, tais como a sua forma.

O fluxo por capilaridade refere-se ao fluxo de um líquido num espaço pequeno, como um poro, devido à tensão superficial e à adesão do líquido à superfície sólida. A tensão superficial do líquido cria uma força que puxa o líquido para espaços estreitos. A adesão do líquido à superfície sólida aumenta ainda mais a força motriz para o fluxo do líquido.

O fluxo hidrodinâmico refere-se ao movimento de um fluido devido a diferenças de pressão ou concentração. A força motriz é a diferença de pressão entre duas regiões do fluido que origina o movimento dos fluidos. Esta força pode resultar de diferenças de elevação, temperatura ou concentração.

### 3. MODELOS DE DIFUSÃO FICKIANA

#### 3.1. Difusão em meio estacionário

##### 3.1.1. Teoria microscópica da difusão: passeio aleatório

###### 3.1.1.1. Energia térmica/velocidade de uma partícula

Difusão é a migração aleatória de moléculas ou pequenas partículas devido à energia térmica. A partícula a uma temperatura absoluta  $T$  tem, em média, uma energia associada ao movimento ao longo de cada eixo de coordenadas que depende da constante de Boltzman ( $k$ ):

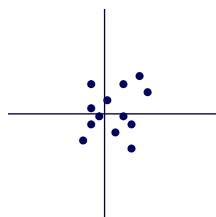
$$E_c = \frac{\overline{mv_x^2}}{2} = \frac{kT}{2} \quad (1)$$

A raiz da média do quadrado da velocidade é uma estimativa da velocidade que cada partícula possui em qualquer instante:

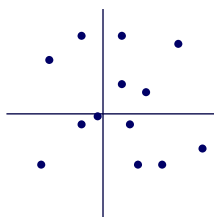
$$\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (2)$$

Por exemplo, a lisozima possui um peso molar de  $1,4 \times 10^4$  g. Como cada mole possui  $6,0 \times 10^{23}$  moléculas, a massa de uma molécula é  $2,3 \times 10^{-20}$  g. Sendo o valor de  $kT$  igual a  $4,14 \times 10^{-14}$  g cm<sup>2</sup> s<sup>-2</sup> a 300 K, a velocidade da lisozima seria  $13$  m s<sup>-1</sup>. Ou seja, se não houvesse obstáculos, cada molécula de lisozima percorreria 13 metros por cada segundo. Mas, uma vez que se encontra em solução aquosa, o choque com as moléculas vizinhas vai fazer diminuir a sua velocidade aparente e a direção do seu movimento vai mudar várias vezes, obrigando-a a percorrer um passeio aleatório. Isto é difusão Fickiana, também designada de difusão molecular ou difusão Fickiana. A Figura 1 exemplifica como ocorreria a dispersão de um grupo de partículas posicionadas inicialmente na origem dos eixos coordenados. Se fosse aplicada uma força exterior (por exemplo, pressão) a dispersão ocorreria em maior grau no sentido da aplicação dessa mesma força.

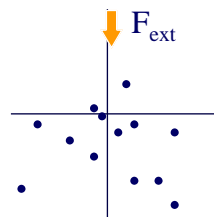
**Passado algum tempo...**



**Passado mais tempo...**



**Passado mais tempo com força externa**



**Figura 1** - Dispersão de partículas inicialmente confinadas à origem dos eixos coordenados

### 3.1.1.2. Passeio aleatório a uma dimensão

Para caracterizar a dispersão de uma partícula é conveniente reduzir o problema ao mínimo essencial e assim considerar a análise a uma só dimensão. Assim, considerando uma partícula que no tempo inicial de dispersão ( $t=0$ ) está na posição  $x=0$ . A partícula inicia um passeio aleatório de acordo com as seguintes hipóteses:

- Considera-se que o deslocamento da partícula se dá por passos para a direita ou para a esquerda com um tempo médio de  $\tau$  segundos (tempo entre colisões com outras partículas), movendo-se a uma velocidade média  $\pm v_x$  ( $m\ s^{-1}$ ) por uma distância média  $\delta = \pm v_x \tau$  (m). Na Tabela 1 são apresentadas ordens de grandeza dos tempos entre colisões, deslocamento entre colisões e velocidade média, em gases e líquidos.
- A probabilidade de ir para a direita ou para a esquerda é igual. A direção que cada partícula toma depende da orientação resultante após os choques com moléculas que estão colocadas aleatoriamente ao seu redor. Portanto, o choque pode-se dar num ângulo qualquer e o movimento daí resultante é aleatório e independente dos anteriores.
- Cada partícula move-se independentemente e não interage com as outras a não ser através de colisões aleatórias.

**Tabela 1** - Escalas de comprimento e tempo moleculares representativas de gases e líquidos (retirado de Deen, 1998)

|   | GASES*              | LÍQUIDOS <sup>+</sup> |
|---|---------------------|-----------------------|
| Densidade de nº de moléculas ( $m^{-3}$ ) | $3 \times 10^{25}$  | $2 \times 10^{28}$    |
| Diâmetro molecular (m)                    | $3 \times 10^{-10}$ | $3 \times 10^{-10}$   |
| Espaço intermolecular (m)                 | $3 \times 10^{-9}$  | $4 \times 10^{-10}$   |
| Velocidade molecular (m/s)                | $5 \times 10^2$     | $\sim 10^3$           |
| Espaço de deslocamento (m)                | $1 \times 10^{-7}$  | $\sim 10^{-12}$       |
| Tempo de deslocamento (m)                 | $\sim 10^{-10}$     | $\sim 10^{-15}$       |
| Duração das colisões (m)                  | $\sim 10^{-12}$     | $\sim 10^{-13}$       |

\*Baseado num gás ideal a 1 atm, 293 K e 30 g/mol

<sup>+</sup> Baseado num líquido de  $10^3\ kg/m^3$  e 30 g/mol

A segunda hipótese gera uma conclusão imediata: o deslocamento médio de todas as partículas é nulo. Ou seja, não há deslocamento do centro de massa. Assim, a posição de uma partícula ao fim de  $n$  passos,  $x_i(n)$ , é a seguinte:

$$x_i(n) = x_i(n-1) \pm \delta \quad (3)$$

O deslocamento médio de  $N$  partículas ao fim de  $n$  passos é o seguinte:

$$\bar{x}(n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n) \quad (4)$$

Esta equação pode-se simplificar e expressar em ordem ao deslocamento médio no passo anterior:

$$\bar{x}(n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i(n-1) \pm \delta] \quad (5)$$

Uma vez que o segundo termo do somatório da equação 5 é positivo para metade das partículas e negativo para a outra metade, este termo é nulo e a equação reduz-se a:

$$\bar{x}(n) = \bar{x}(n-1) \quad (6)$$

Conclui-se que o deslocamento médio das partículas é nulo, uma vez que este em cada passo é igual ao do passo anterior. Portanto, não é possível prever a dispersão das partículas a partir do deslocamento médio. Então, é conveniente medir a dispersão pela raiz da média do quadrado do deslocamento, um valor sempre maior que zero. Assim, o quadrado do deslocamento no passo  $n$  é dado por:

$$x_i^2(n) = (x_i^2(n-1) \pm \delta^2) \quad (7)$$

A média do quadrado do deslocamento é:

$$\overline{x^2}(n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x_i^2(n) \quad (8)$$

Substituindo na equação 8 o quadrado do deslocamento conforme está apresentado na equação 7 e desenvolvendo:

$$\begin{aligned} \overline{x^2}(n) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i(n-1) \pm \delta)^2 \\ \Leftrightarrow \overline{x^2}(n) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2) \end{aligned} \quad (9)$$

O segundo termo do somatório anula-se (negativo para metade das partículas e positivo para a outra metade) e a equação reduz-se a:

$$\overline{x^2}(n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i^2(n-1) + \delta^2) \quad (10)$$

A equação 10 pode ter um aspeto mais simples:

$$\overline{x^2}(n) = \overline{x^2}(n-1) + \delta^2 \quad (11)$$

A equação 11 pode-se simplificar deduzindo os valores para os vários passos a partir do primeiro. A posição inicial de todas as partículas é zero:

$$\overline{x^2}(0) = 0 \quad (12)$$

A partir daqui pode-se deduzir o valor do quadrado do deslocamento para os passos seguintes:

$$\overline{x^2}(1) = \overline{x^2}(0) + \delta^2 = \delta^2 \quad (13)$$

$$\overline{x^2}(2) = \overline{x^2}(1) + \delta^2 = 2\delta^2 \quad (14)$$

$$\overline{x^2}(3) = \overline{x^2}(2) + \delta^2 = 3\delta^2 \quad (15)$$

Pode-se deduzir que o valor do quadrado do deslocamento para o passo  $n$  é simplesmente a multiplicação do número de passos pelo passo médio ao quadrado:

$$\overline{x^2}(n) = n\delta^2 \quad (16)$$

A cada passo corresponde um tempo de deslocamento  $\tau$ . Ao fim de  $n$  passos o tempo passado é  $t=n\tau$ . Portanto, o valor médio do quadrado do deslocamento é proporcional ao tempo decorrido durante a dispersão e a raiz quadrada do valor médio do quadrado do deslocamento é proporcional à raiz quadrada do tempo. O quadrado do deslocamento pode ser transformado numa função contínua se  $n$  for suficientemente grande (ou  $\tau$  suficientemente pequeno). Assim sabendo que  $t=n\tau$ :

$$\overline{x^2}(t) = \frac{t}{\tau} \delta^2 \quad (17)$$

Definindo o coeficiente de difusão segundo Einstein (1956), de unidades  $m^2s^{-1}$ :

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau} \quad (18)$$

O coeficiente de difusão pode-se relacionar com a média do quadrado do deslocamento da seguinte forma:

$$D = \frac{\overline{x^2}(t)}{2t} \quad (19)$$

Portanto, o coeficiente de difusão aparece assim claramente definido como o quociente de um coeficiente de dispersão (variância) por intervalo de tempo. À medida que o tempo passa a dispersão (média do quadrado do deslocamento) aumenta na proporção de  $2D$  pelo que este quociente se mantém constante.

Por aqui também se pode deduzir a velocidade de difusão numa só dimensão, simplesmente obtendo a raiz quadrada da média do quadrado do deslocamento e dividindo pelo tempo:

$$\frac{\sqrt{\overline{x^2(t)}}}{t} = \sqrt{\frac{2D}{t}} \quad (20)$$

Este resultado indica que a velocidade não é constante e que é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo. Fazendo um cálculo simples para uma partícula de  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  de coeficiente de difusão, demora  $5 \times 10^{-4} \text{ s}$  para percorrer  $1 \text{ }\mu\text{m}$  e demora  $5 \times 10^4 \text{ s}$  para percorrer  $1 \text{ cm}$ . Ou seja, para uma distância 10 vezes superior demora  $10^2$  vezes mais a percorrer esse percurso.

### 3.1.1.3. Passeio aleatório a duas e três dimensões

A expressão da média do quadrado do deslocamento deduzida para uma só dimensão é igualmente válida para as outras duas dimensões uma vez que o movimento em cada direção é independente. Portanto, para cada uma das dimensões em coordenadas cartesianas estabelece-se que:

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt \quad (21)$$

$$\overline{y^2(t)} = 2Dt \quad (22)$$

$$\overline{z^2(t)} = 2Dt \quad (23)$$

Para duas dimensões uma vez que o quadrado do deslocamento total ( $r^2$ ) é dado pela soma do quadrado dos deslocamentos nas duas direções:

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad (24)$$

Substituindo pelas expressões dos respectivos deslocamentos resulta a seguinte expressão final:

$$r^2(t) = 4Dt \quad (25)$$

Uma vez que o passo a duas dimensões (2D) se relaciona com os passos a cada uma das outras dimensões (1D) da seguinte forma:

$$\delta_{2D}^2 = \delta_{1D,x}^2 + \delta_{1D,y}^2 = 2\delta_{1D}^2 \quad (26)$$

A difusividade definida em função do passo em 2D é:

$$D = \frac{\delta_{1D}^2}{2\tau} = \frac{\delta_{2D}^2}{4\tau} \quad (27)$$

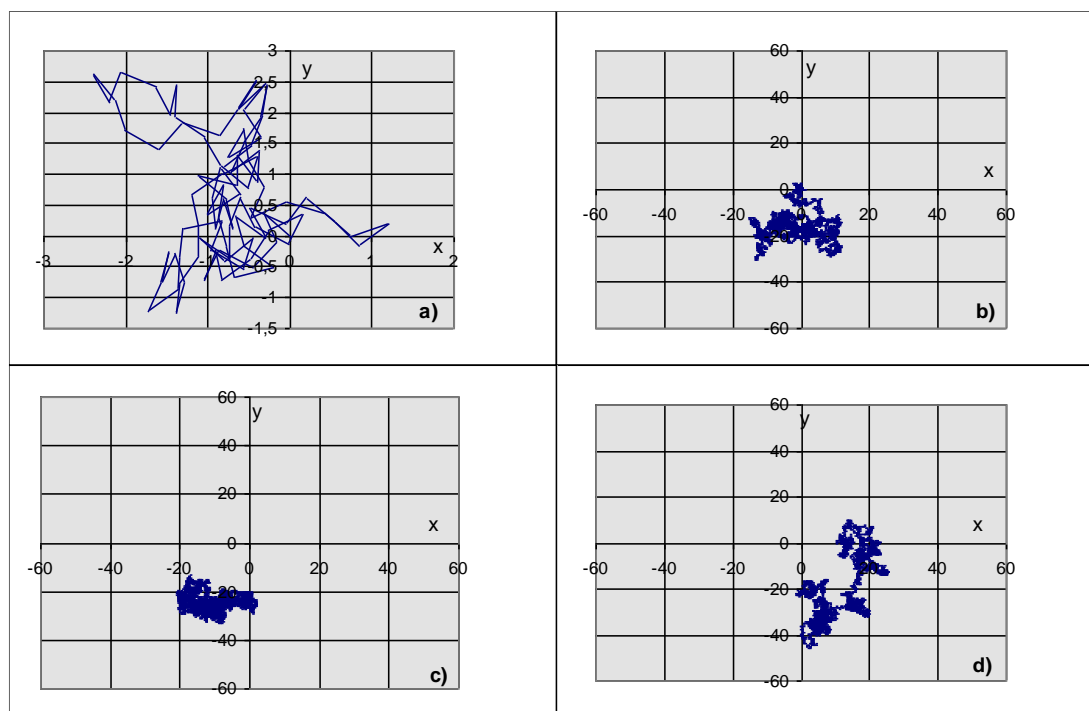
De forma similar deduzem-se as expressões para três dimensões:

$$r^2(t) = 6Dt \quad (28)$$

$$\delta_{3D}^2 = 3\delta_{1D}^2 \quad (29)$$

$$D = \frac{\delta_{3D}^2}{6\tau} \quad (30)$$

Na Figura 2 é apresentada uma simulação de passeio aleatório a duas dimensões até 16000 passos. A simulação é facilmente realizada numa folha de cálculo que disponha de uma função de geração de números aleatórios. Gerando um número - por exemplo entre -0,5 e 0,5 - numa direção, após geração do sentido do seu deslocamento na outra direção, calcula-se o deslocamento nesta última (fixando o módulo de 0.5). Após realização da simulação, verifica-se que uma vez que a exploração em distâncias curtas é realizada em tempos mais pequenos que a exploração em distâncias longas, a partícula tende a explorar bastante uma determinada região do espaço, voltando ao mesmo local várias vezes, antes de se afastar.



**Figura 2-** Passeio aleatório a duas dimensões: a) primeiros 100 passos; b) primeira série de 4000 passos; c) segunda série de 4000 passos; d) terceira série de 4000 passos.

### 3.1.1.4. Curva de distribuição das partículas a uma dimensão

Uma vez que, num determinado passo do passeio aleatório, a probabilidade de uma partícula ir para a direita ou para a esquerda é igual, a probabilidade de encontrar uma partícula numa determinada posição segue uma distribuição binomial. Como já referido se o número de passos for elevado - observa-se nos dados apresentados na Tabela 1, que cada passo (movimento entre colisões) é muito pequeno em termos de tempo e espaço, pelo que durante segundo, em gases por exemplo, cada partícula dá aproximadamente  $10^{10}$  passos - pode-se passar de uma variável discreta  $\mathbf{n}$  para uma variável contínua  $\mathbf{t}$  e, portanto, de uma distribuição binomial para uma distribuição normal.

Como a curva de distribuição de probabilidade de uma curva normal é a seguinte:

$$p(k) = \frac{e^{-\frac{(k-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \quad (31)$$

onde  $\mathbf{p(k)}$  é a probabilidade de encontrar um valor  $\mathbf{k}$ ,  $\mu$  é o valor esperado e  $\sigma^2$  a variância. Na dispersão de partículas colocada inicialmente em  $x=0$ , esse será o valor esperado e  $\sigma^2=2Dt$  (equação 19). Assim, a distribuição de partículas ao longo de uma dimensão segue a seguinte distribuição de probabilidade:

$$p(x) = \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (32)$$

A concentração das partículas dispersas pode, assim, prever-se pela distribuição normal.

### 3.1.2. Teoria macroscópica da difusão

Em seguida apresenta-se a dedução da primeira lei de Fick pela teoria do passeio aleatório. Analisando a uma dimensão, vamos supor que no ponto  $\mathbf{x}$  temos  $\mathbf{n(x)}$  partículas e no ponto  $\mathbf{x+\delta}$  temos  $\mathbf{n(x+\delta)}$  partículas. Passado um tempo  $\tau$ ,  $\mathbf{n(x)/2}$  partículas deslocaram-se para o ponto  $\mathbf{x+\delta}$  e  $\mathbf{n(x+\delta)/2}$  partículas deslocaram-se para o ponto  $\mathbf{x}$ . Portanto, o saldo resultante deste deslocamento de partículas é:

$$\Delta n = \frac{1}{2} [n(x) - n(x + \delta)] \quad (33)$$

Para obter o fluxo ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) divide-se pela área normal ( $\text{m}^2$ ) ao eixo do  $\mathbf{x}$ ,  $A$ , e pelo intervalo de tempo  $\tau$ :

$$\bar{j}_x = \frac{1}{2A\tau} [n(x) - n(x + \delta)] \quad (34)$$

Multiplicando por  $\delta^2/\delta^2$  e rearranjando obtém-se:

$$\bar{j}_x = -\frac{\delta^2}{2\tau} \frac{1}{\delta} \left[ \frac{n(x+\delta)}{A\delta} - \frac{n(x)}{A\delta} \right] \quad (35)$$

Uma vez que  $\mathbf{n}(\mathbf{x}+\delta)/A\delta$  é a concentração em  $(\mathbf{x}+\delta)$ ,  $\mathbf{n}(\mathbf{x})/A\delta$  é a concentração em  $(\mathbf{x})$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) e a difusividade a uma dimensão é definida como na equação 18, consequentemente:

$$\bar{j}_x = -D \frac{1}{\delta} [C(x+\delta) - C(x)] \quad (36)$$

Como  $\delta$  é muito pequeno, no limite quando  $\delta \rightarrow 0$  e pela definição de derivada:

$$\bar{j}_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (37)$$

Esta é a primeira lei de Fick. Descreve que o fluxo num determinado ponto  $\mathbf{x}$  é proporcional ao gradiente de concentração ao longo desse ponto e que a constante de proporcionalidade é  $-D$ . O sinal negativo é colocado por se convencionar positivo o deslocamento de partículas no sentido crescente de  $\mathbf{x}$ , o que só acontece se a concentração diminuir ao longo desse mesmo sentido (gradiente negativo).

### 3.2. Difusão em meio em movimento

Até este ponto considerou-se a difusão num meio estacionário, em que os únicos movimentos que se verificavam eram originados pela energia térmica das partículas e não existia um movimento da mistura como um todo. No entanto, em muitas situações as velocidades e fluxos das espécies em solução devem-se a dois mecanismos: convecção e difusão Fickiana, já apresentada.

O problema mais simples possível para se tratar este caso envolve um sistema binário (composto por duas espécies A e B) e deslocamento ao longo de uma dimensão. Assume-se que a concentração total das duas espécies se mantém constante ao longo do espaço, mas que cada uma das concentrações parciais pode variar. O deslocamento de cada uma das espécies pode-se dever à existência de um gradiente de concentrações (difusão) e/ou à aplicação de uma força (por exemplo, força de impulsão, como ocorre na convecção natural). A taxa de transferência de massa da mistura  $\dot{N}$  ( $\text{kg s}^{-1}$ ) devido aos vários mecanismos é simplesmente a soma da taxa de cada uma das espécies:

$$\dot{N} = \dot{N}_A + \dot{N}_B \quad (38)$$

ou:

$$\rho \bar{v} A = \rho_A \bar{v}_A A + \rho_B \bar{v}_B A \quad (39)$$

em que  $\bar{v}$  é a velocidade mássica média do deslocamento da mistura e  $\rho_i$  é a concentração mássica da espécie  $i$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ). A velocidade mássica média do deslocamento da mistura, medida por um sensor de velocidade, pode ser obtida através de uma média ponderada das velocidades médias das espécies:

$$\bar{v} = \frac{\rho_A \bar{v}_A + \rho_B \bar{v}_B}{\rho} = w_A \bar{v}_A + w_B \bar{v}_B \quad (40)$$

Vários casos particulares de velocidade da mistura se podem considerar. No caso particular de  $\bar{v} = 0$ , não implica que não exista qualquer movimento, mas que A e B circulem em sentidos opostos de tal forma que  $w_A \bar{v}_A = -w_B \bar{v}_B$ , situação em que existem gradientes de concentração. Noutro caso particular em que não haja gradientes de concentração (portanto, não haja difusão), a velocidade das espécies é igual à velocidade da mistura ( $\bar{v} = \bar{v}_A = \bar{v}_B$ ). Portanto, a velocidade de cada uma das espécies é o resultado da velocidade da mistura (convecção) e da velocidade de difusão da própria espécie:

$$\bar{v}_A = \bar{v} + \bar{v}_{A,dif} \quad (41)$$

Multiplicando a equação 41 pela densidade da espécie e pela área perpendicular ao deslocamento:

$$\rho_A \bar{v}_A A = \rho_A \bar{v} A + \rho_A \bar{v}_{A,dif} A = \dot{N}_{A,conv} + \dot{N}_{A,dif} \quad (42)$$

Substituindo nas equações anteriores a expressão da primeira lei de Fick, dividindo por A e multiplicando por  $\rho/\rho$  pode-se obter o fluxo ( $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ):

$$j_A = w_A \rho \bar{v}_A = w_A \rho \bar{v} - \rho D_{AB} \frac{dw_A}{dx} \quad (43)$$

Na equação 43 o coeficiente de difusão aparece como  $D_{AB}$ . Em cálculos referentes a uma mistura binária, assinala-se no subscrito do coeficiente de difusão ( $D_{AB}$ ) a espécie em difusão (A) e a espécie onde a primeira se difunde (B). A equação 43 pode ser alterada substituindo o fluxo da mistura ( $\rho \bar{v}$ ) pela soma dos fluxos das espécies ( $j_A + j_B$ ):

$$j_A = w_A (j_A + j_B) - \rho D_{AB} \frac{dw_A}{dx} \quad (44)$$

Portanto, o fluxo de uma espécie A numa mistura com B só se deve unicamente à difusão se se verificar um contra-fluxo de B ( $j_A = -j_B$ ) de igual valor ou quando a fração de A for muito pequena ( $w_A \sim 0$ , soluções diluídas). Em qualquer das situações a concentração total mantém-se constante. Em soluções em que se verifique a transferência de massa de zonas de elevada concentração de uma espécie para zonas de concentração bastante inferior, se as espécies possuírem massas volúmicas bastante diferentes pode haver diferenças na concentração mássica total originando correntes de convecção.

O desenvolvimento apresentado nesta secção pode ser deduzido usando concentrações molares em vez de concentrações mássicas. A escolha para o uso de uma ou outra unidade depende dos dados que se obtêm do problema. Quando a velocidade mássica é conhecida é mais conveniente utilizar a formulação em concentração mássica. Se a pressão total e a temperatura forem constantes é mais conveniente usar a formulação molar.

### 3.3. Segunda lei de Fick e soluções

As cinéticas de absorção de água, de absorção de sal e de perda de sólidos (totais ou totais menos cinzas) podem ser modelados pela segunda lei de Fick. Esta modelagem implica a escolha de uma geometria que é frequentemente aproximada. Por exemplo, a geometria do grão-de-bico não é perfeitamente esférica e demonstra-se que está mais próxima de uma elipsoide, com uma excentricidade próxima de 0,7 (0 para uma esfera, 1 para elipse ideal). No entanto, a esfera é a geometria mais próxima para a qual existe uma solução analítica para a segunda lei de Fick. Consequentemente, esta é comumente a geometria considerada na modelagem do grão-de-bico. A solução da equação de difusão numa esfera sem resistência externa, com concentração inicial uniforme é:

$$\frac{X^n - X_i^n}{X_\infty^n - X_i^n} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp\left[\frac{-Dn^2\pi^2 t}{r^2}\right] \quad (45)$$

onde  $X^n$  é a massa normalizada de água, sólidos sem cinzas<sup>1</sup> ou sal no grão-de-bico após um tempo infinito (g/g),  $X_\infty^n$  is a massa normalizada de água, sólidos sem cinzas ou sal no grão-de-bico após o tempo infinito (g/g),  $X_i^n$  é a massa normalizada de água, sólidos sem cinzas ou sal no grão-de-bico no momento inicial (g/g),  $D$  é o coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/s),  $r$  é o raio da semente (m), e  $t$  é o tempo de demolha a que o grão-de-bico foi sujeito.

Existem muitas outras soluções da segunda lei de Fick para diferentes condições fronteira, diferentes condições iniciais e diferentes geometrias, que não são aqui apresentadas porque não se aplicaram nos exemplos aqui abordados na secção 5.

---

<sup>1</sup> Em publicações em inglês é referido como *non-ash solids* (nas).

## 4. MODELOS EMPÍRICOS

Existem vários modelos empíricos que são frequentemente usados para modelar a transferência de massa em alimentos. Aqui são apresentados alguns dos mais utilizados, em particular na modelagem da demolha de legumes. Os modelos empíricos são muitas vezes desenvolvidos a partir de dados experimentais e não têm uma base física, o que dificulta a interpretação dos resultados e a previsão de novas condições. Além disso, estes são muitas vezes baseados em simplificações e pressupostos que podem não representar com precisão os complexos processos físicos que ocorrem durante a demolha de legumes.

### 4.1. Modelo de Peleg

O modelo de Peleg, introduzido por Peleg (1998), foi utilizado para prever a absorção de água durante o processo de demolha de grãos e sementes. Este modelo foi utilizado para descrever a absorção de água, a absorção de sal e a perda de sólidos, utilizando a seguinte equação:

$$X^n = X_i^n \pm \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (48)$$

onde  $K_1$  ( $\text{h}\cdot\%^{-1}$ ) e  $K_2$  ( $\%^{-1}$ ) são constantes. O sinal da fração é positivo para a absorção de água e sal e negativo para a perda de sólidos. Com o tempo, o valor de  $X^n$  aproxima-se de  $X_e^n$ , que representa o teor de sólidos de água de equilíbrio, sal ou sólidos que não são cinzas. Este valor pode ser calculado como:

$$X_e^n = X_i^n \pm \frac{1}{K_2} \quad (49)$$

### 4.2. Modelo de Mitscherlich

O modelo de Mitscherlich, que tem sido usado principalmente na agricultura, foi adaptado a partir de Wood e Harden (2006). A forma do modelo utilizado foi:

$$X_w^n = X_{w,e}^n + (X_{w,i}^n - X_{w,e}^n) k^{-t} \quad (50)$$

onde  $k$  é a cinética uma constante ( $\%^t$ ).

### 4.3. Modelo de Page

O modelo de Page é semelhante ao modelo Exponencial, mas com o tempo elevado a uma terceira constante (da Silva et al., 2012):

$$X_w^n = X_{w,e}^n + (X_{w,i}^n - X_{w,e}^n) e^{-k_1 t^{k_2}} \quad (51)$$

e  $k_1$  e  $k_2$  são constantes cinéticas.

#### 4.4. Modelo exponencial

O modelo exponencial é o modelo mais utilizado para descrever fenómenos de transferência de massa (Gekas, 1992). Pode ser escrito como:

$$X_W^n = X_{W,e}^n + (X_{W,i}^n - X_{W,e}^n)e^{-k t} \quad (52)$$

onde  $k$  é a constante cinética ( $\text{h}^{-1}$ ). Este modelo pode ser visto como sendo derivado do modelo de convecção, utilizando  $kt$  em vez de  $\frac{k'At}{V}$ , onde  $k'$  seria o coeficiente de transferência de massa ( $\text{m/s}$ ).

#### 4.5. Solução da segunda lei de difusão de Fick

Este é um dos modelos mais simples e mais utilizados para a transferência de massa nos alimentos. Descreve a taxa de transferência de massa devido à difusão como proporcional ao gradiente de concentração. No entanto, implica que o processo seja puramente controlado por difusão, o que pode nem sempre ser o caso, assim como o tamanho do sólido e todas as propriedades (por exemplo, o coeficiente de transferência de massa) serem constantes ao longo do processo. Nesses casos, a solução da lei de difusão de Fick deve ser considerada como modelo empírico, uma vez que os pressupostos teóricos não são verificados.

#### 4.6. Dependência dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa da temperatura

Uma equação do tipo Arrhenius pode ser usada para descrever a dependência da temperatura de parâmetros de transferência de massas e os parâmetros cinéticos de água, sólidos sem cinzas e sal:

$$K = K_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (57)$$

onde  $K$  é o parâmetro  $D$  dos modelos de difusão (ou  $K_I$  do modelo Peleg, ou outro parâmetro de outro modelo),  $K_0$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) é uma constante,  $Ea$  ( $\text{kJ/mol}$ ) é a energia de ativação,  $R$  é a constante gasosa ( $8.314 \text{ J/kmol}$ ), e  $T$  ( $\text{K}$ ) é a temperatura.

#### 4.7. Qualidade de ajustes de modelos matemáticos

Para avaliar a qualidade dos ajustes (*goodness of fit*), podem ser realizadas várias análises estatísticas:

Root Mean Square Error (RMSE): RMSE é uma medida da diferença entre os valores observados e previstos. Mede a diferença média entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo. Um valor RMSE menor indica um melhor ajuste do modelo.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y - \hat{y})^2}{n}} \quad (53)$$

Coefficient of Determination ( $R^2$ ):  $R^2$  é uma medida de como o modelo se encaixa bem nos dados. Varia de 0 a 1, em que 1 identifica um ajuste perfeito. O valor de  $R^2$  dá a proporção da variação total na variável dependente que é explicada pelo modelo.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2} \quad (54)$$

Lack of Fit test (LoF): O teste *Lack of fit* é utilizado para determinar se o modelo é adequado para os dados experimentais. Se o LoF for significativo, quer dizer que o modelo não é adequado aos dados. O teste LoF subdivide os resíduos nos resíduos resultantes de erros experimentais (estimados em desvios entre réplicas) e resíduos devido à diferença entre resultados experimentais e valores previstos. Um valor de P abaixo de 0,05 indica que o modelo matemático não descreve adequadamente os dados experimentais.

Akaike Information Criterion (AIC): AIC é uma medida da qualidade relativa de um modelo, considerando tanto o ajuste do modelo como a sua complexidade. O valor AIC equilibra a qualidade do ajuste e a complexidade do modelo. Quanto menor o valor AIC, melhor o ajuste do modelo.

$$AIC = 2p - 2\ln(L) \quad (55)$$

$$\ln(L) = 0.5 \left( -n(\ln(2\pi) + 1 - \ln(n)) + \ln(\sum_{i=1}^n (y - \hat{y})^2) \right) \quad (56)$$

## **5. APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS EM CASO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA: O CASO DA DEMOLHA DE LEGUMINOSAS**

### **5.1. A crescente importância das leguminosas nas dietas alimentares**

As leguminosas são um grupo de alimentos importante e cada vez mais popular ao longo das últimas décadas devido a uma crescente consciência dos muitos benefícios para a saúde das leguminosas, que estão a tornar-se cada vez mais importantes como componente-chave da dieta alimentar mundial.

Nas leguminosas secas, segundo a FAO (2016) são reconhecidos 11 tipos de leguminosas: feijão seco, favas secas, ervilhas secas, grão-de-bico, feijão de corda, ervilhas, lentilhas, feijão bambara, ervilhacas, tremoços e leguminosas NES<sup>2</sup>.

As leguminosas são uma excelente fonte de proteína, fibra e outros nutrientes essenciais, e são um alimento com baixo teor de gordura e baixas calorias que é rico em antioxidantes e outros fitoquímicos. As leguminosas são também uma boa fonte de hidratos de carbono complexos, que fornecem uma fonte lenta e constante de energia, tornando-os uma ótima escolha para as pessoas que procuram gerir o seu peso ou manter uma dieta saudável.

Uma das principais razões para a crescente popularidade das leguminosas é a sua versatilidade. Estas podem ser preparadas de diversas formas e podem ser usadas numa ampla gama de pratos, desde sopas e guisados a saladas e pratos de acompanhamento. São também um ingrediente popular nas dietas vegetarianas e veganas, pois constituem uma rica fonte de proteína à base de plantas.

Outro fator importante que está a contribuir para a crescente popularidade das leguminosas é a sua sustentabilidade. As leguminosas são um tipo de alimento altamente eficiente e sustentável, pois podem fixar o azoto do ar e usá-lo para crescer, o que significa que requerem menor recurso a fertilizantes e pesticidas em comparação com outros tipos de culturas. Isto torna-as numa opção muito mais amiga do ambiente do que outras fontes de proteína, como a carne e os laticínios.

Além dos seus benefícios para a saúde e sustentabilidade, as leguminosas estão também a tornar-se cada vez mais importantes do ponto de vista da segurança alimentar. A população mundial está a crescer rapidamente e há uma preocupação crescente com a capacidade do abastecimento alimentar mundial para satisfazer as necessidades decorrentes deste crescimento. As leguminosas são uma componente importante da dieta alimentar mundial, uma vez que são um alimento altamente nutritivo e sustentável que pode desempenhar um papel fundamental na resposta aos desafios da segurança alimentar e da desnutrição.

---

<sup>2</sup> *Not elsewhere specified* – leguminosas de menor consumo que não se incluem numa das outras categorias.

Apesar dos muitos benefícios das leguminosas, estão ainda são subutilizadas em muitas partes do mundo. Para concretizar plenamente o potencial das leguminosas como componente da dieta alimentar mundial, é importante aumentar a consciencialização sobre os seus benefícios para a saúde e sustentabilidade e investir na investigação e desenvolvimento para melhorar a sua produção, processamento e distribuição.

## **5.2. Tornar as leguminosas comestíveis**

As leguminosas secas são um tipo de leguminosa que podem ser processadas de várias formas para as tornar mais convenientes e apelativas para os consumidores. Existem diversos métodos comuns e relevantes de processamento de leguminosas, e cada método tem os seus próprios benefícios e desvantagens únicos (Fabbri e Crosby, 2015). A escolha do método de transformação dependerá das necessidades e preferências específicas do consumidor. Os métodos mais comuns e relevantes de processamento das leguminosas são o descasque, a moagem, a conserva e a demolha:

Descasque: Consta da remoção da camada exterior da semente da leguminosa para a tornar mais fácil de cozinhar e digerir.

Torra: Este método consiste em cozinhar as leguminosas a uma temperatura elevada até ficarem crocantes e estaladiças, tornando-os um alimento popular para petiscos. As leguminosas torradas são frequentemente aromatizadas com especiarias, sal ou outros temperos.

Moagem: Consta em moer a leguminosa a um pó fino, que pode ser usado como farinha ou adicionado a outros alimentos para aumentar o seu teor de nutrientes. As leguminosas moídas são frequentemente usadas para fazer massas, bolachas e outros alimentos.

Conserva: Este método envolve o embalamento das leguminosas em latas herméticas, que são depois esterilizadas para prolongar a sua vida útil. Leguminosas em conserva são uma opção conveniente e fácil de usar para aqueles consumidores que não têm acesso a leguminosas frescas ou secas.

Germinação: A leguminosa germinada aumenta o seu conteúdo proteico e diminui os anti-nutrientes, tornando-a mais fácil de digerir. As leguminosas germinadas podem ser consumidas cruas ou cozidas e são muitas vezes adicionadas a saladas e sandes.

Demolha: Este método consiste em imergir os grãos em água durante várias horas, o que os torna mais fáceis de cozinhar e reduz o seu tempo de cozedura.

A demolha de leguminosas é uma prática comum em muitas culturas e é usada na preparação de uma vasta gama de pratos, incluindo sopas, guisados, saladas e pratos vegetarianos. Também é usada na produção de alimentos fermentados como tofu, tempeh e miso. O processo de demolha tem vários benefícios:

Hidratação: A demolha ajuda a hidratar as leguminosas e torna-as mais fáceis de cozinhar. Também ajuda a reduzir o tempo de cozedura e o consumo de energia.

Melhor textura: A demolha de leguminosas melhora a sua textura, tornando-as mais suaves e agradáveis.

Melhoria do sabor: A demolha de leguminosas também pode melhorar o seu sabor, reduzindo a amargura e a adstringência e melhorando o seu aroma.

Valor nutricional acrescido: A demolha de leguminosas aumenta o valor nutricional destas, decompondo hidratos de carbono complexos e tornando os nutrientes mais facilmente disponíveis para absorção. Para além de aumentar a sua digestibilidade, reduz a probabilidade de problemas digestivos uma vez que ajuda a reduzir os níveis de anti-nutrientes, como o ácido fítico, que interfere com a absorção de nutrientes.

Embora o foco desta lição seja a demolha de leguminosas em água, a demolha em soluções de sal também é usada, nomeadamente no caso do *leblebi*, produto típico da Turquia (Coşkuner e Karababa, 2004). Além disso, a demolha em solução de baixo teor de sal (1%), resulta numa maior absorção de água e textura mais estaladiça.

### **5.3. Visão geral da transferência de massa na demolha de leguminosas**

Otimizar a transferência de massa durante a demolha de leguminosas é útil porque pode melhorar a qualidade e o valor nutricional do produto final. Controlando a taxa e a extensão da absorção de água, é possível reduzir o tempo de cozedura, o consumo de energia e melhorar a uniformidade do produto final. Adicionalmente, otimizar a transferência de massa pode ajudar a manter a cor natural, o sabor e a textura das leguminosas, evitando ao mesmo tempo o consumo de anti-nutrientes como o ácido fítico, que podem interferir com a absorção de zinco, ferro e cálcio ou inibidores enzimáticos, como inibidores da tripsina, que inibem a atividade da enzima digestiva, que é responsável por quebrar proteínas no intestino. Além disso, pode ajudar a maximizar o rendimento e eficiência globais do processo de demolha, reduzindo o desperdício e os custos e aumentando a sustentabilidade da cadeia de produção alimentar.

#### **5.3.1. Descrição dos mecanismos**

Resumidamente, uma semente de leguminosa é composta por uma pele e dois cotiledóneos, com espaços vazios pelo meio (ver exemplo de ervilha seca na Figura 3). Cada cotiledóneo é composto por vários tipos de células com orientação anisotrópica que são compostas principalmente, dentro das paredes celulares, por grânulos de amido rodeados de proteína (Wood et al., 2011).



**Figura 3** – Tomografia de uma ervilha seca

A absorção de água na demolha de sementes de leguminosas pode ser dividida em várias etapas, da seguinte forma:

Fluxo em massa: A água entra primeiro através do hilo, da radícula e da micrópila, dependendo da leguminosa (Coffigniez et al., 2019; Miano et al., 2017).

Absorção superficial: A pele das sementes pode ser completamente impermeável à água, mas, após a entrada de água através das estruturas referidas anteriormente, a superfície da semente absorve água, aumentando o seu teor de humidade.

Preenchimento de espaços vazios interiores: A água preenche espaços vazios. Os espaços vazios contribuem para a elevada porosidade das sementes de leguminosas, atingindo 7% no grão-de-bico (Costa et al., 2018) e 14% no chícharo (Costa et al., 2021).

Aumento do volume da semente: À medida que a superfície da leguminosa absorve a água, esta incha, causando um aumento do volume e da área da superfície. Fibras, amido e proteínas têm uma capacidade de retenção de alta, levando à absorção de água assim que há contacto com esta, causando o rearranjo de moléculas e sua expansão. Este aumento de volume cria um gradiente de concentração, que impulsiona ainda mais a absorção de água para o interior dos cotiledóneos.

Difusão e fluxo por capilaridade de água: O gradiente de concentração faz com que a água se difunda da solução circundante para a semente, aumentando o teor total de humidade na semente. Células semelhantes a ossos (osteoscleridos) possuem grandes espaços intercelulares onde a água pode fluir por capilaridade.

Teor de água de equilíbrio: A leguminosa continua a absorver água até atingir um teor de água de equilíbrio, altura em que a taxa de absorção de água e a taxa de perda de água são iguais.

Alterações de propriedades: A continuação da absorção da água leva à hidratação da leguminosa, causando alteração das suas propriedades físicas, como textura.

Em termos mecanismos, o fluxo da água em sementes de leguminosas pode ser dividido em três fases. Primeiro, no caso da pele ser impermeável, a água entra na radícula através do hilo e da ranhura hilar. De seguida, a permeabilidade da camada de sementes aumenta, e a água começa a entrar por difusão. Finalmente, o cotilédoneo é hidratado por difusão e capilaridade até atingir o teor de água do equilíbrio.

Este caminho da água provoca uma fase de latência na cinética de hidratação devido à impermeabilidade da pele das sementes, mas as sementes de leguminosas com peles de sementes em estado permeável não têm esta fase de latência.

Estas etapas são influenciadas por vários parâmetros, tais como a temperatura, o tempo e as propriedades da solução de demolha, tornando a modelagem da absorção de água durante a demolha de sementes de leguminosas uma tarefa complexa.

### 5.3.2. Quantificação de alterações no volume, teor de água e teor de sólidos

Para avaliar os diferentes períodos de demolha, devem ser realizadas várias análises. Em primeiro lugar, para quantificar a absorção de água, deve-se utilizar, para uma única semente, a massa de água ou de sólidos por massa inicial de sementes:

$$X_w^n = \frac{X_w}{X_i} \quad (58)$$

onde  $X_w$  é a massa de água na semente de leguminosa e  $X_i$  é a massa inicial da semente de leguminosa (g). Trata-se de uma normalização das alterações de massa que diminui os desvios causados pela diferença inicial no tamanho do grão-de-bico cru.

Uma vez que, para analisar os resultados, o valor de  $X_{w,\infty}^n$  (massa total normalizada de água de equilíbrio) não tem significado físico relevante, deve ser estimado o teor de água em base seca ( $C_{w,\infty}$ , g/100g):

$$C_{w,\infty} = \frac{X_{w,\infty}^n}{X_{nas,\infty}^n} \times 100 \quad (59)$$

onde  $X_{nas,\infty}^n$  são os sólidos sem cinzas que não se perdem para a solução de demolha ao fim de tempo infinito. Além disso, para a análise da transferência de massa, a fração de sólidos iniciais (g/100 g) na leguminosa ao fim de tempo infinito (fração de sólidos de equilíbrio), não perdido para a solução de demolha, deve ser obtida como:

$$f_s = \frac{X_s^n}{X_{s,i}^n} \times 100 \quad (60)$$

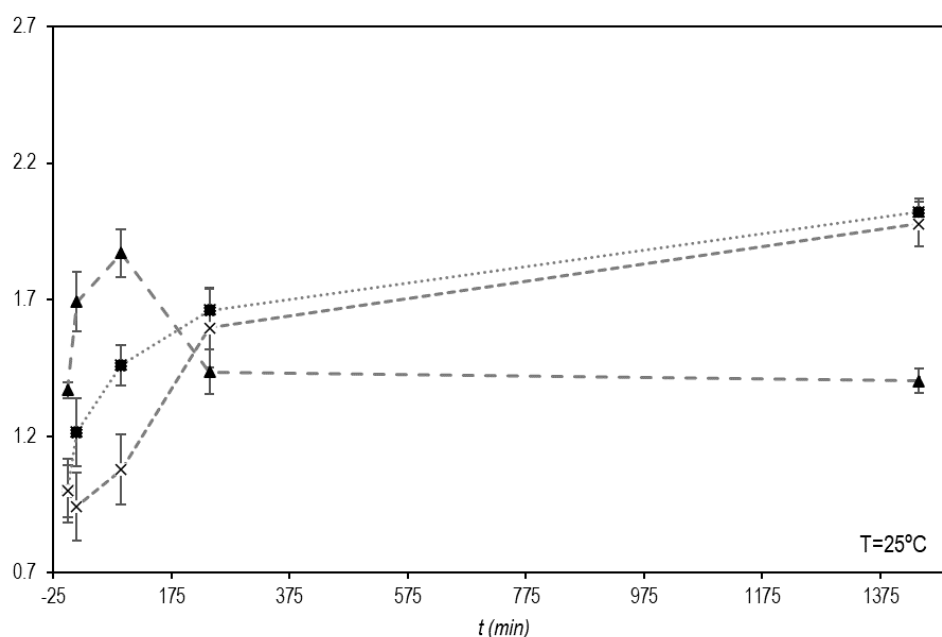
A avaliação destes parâmetros permite a divisão, em termos macroscópicos, do processo de demolha em fases distintas (como se pode observar nas Figuras 4, 5 e 6), mas em que todas apresentam um ganho sustentado da água:

Aumento inicial da massa volúmica: O teor de água aumenta na semente e o volume diminui devido ao colapso da pele da semente e dos cotilédóneos que adquirem maleabilidade após a absorção da água. Além do ganho de água, ocorre perda de sólidos.

Expansão do volume: O ganho de água e a perda de sólidos continuam, bem como a expansão do volume até a semente atingir a sua expansão máxima.

Maior perda de sólidos por ganho de água: O ganho de água continua, mas principalmente devido à perda de sólidos sem aumento de volume relevante, até que seja atingido um teor máximo de água.

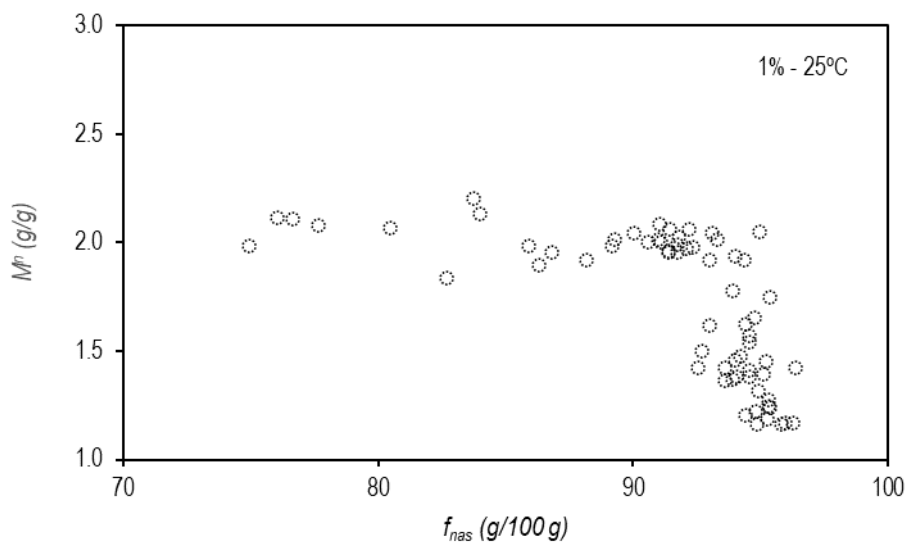
Na demolha do grão-de-bico, o ganho de água é superior à perda de sólidos até que o último atinja uma redução de  $X_{nas}$  de aproximadamente 90% (aproximadamente o teor em sólidos inicial) para 80%, levando a um aumento global da massa da semente (Figura 5). Abaixo de 80% dos sólidos por massa inicial de sementes, o rácio de perda de sólidos por ganho de água é maior, particularmente a 100 °C. O grão-de-bico pode atingir mais do dobro do seu peso durante a demolha, com valores que entre 1,8 e 2,6 para toda a gama de temperatura e tamanho de sementes (Costa et al., 2018; 2021). Tendências semelhantes são observadas para o chícharo (Costa et al., 2022).



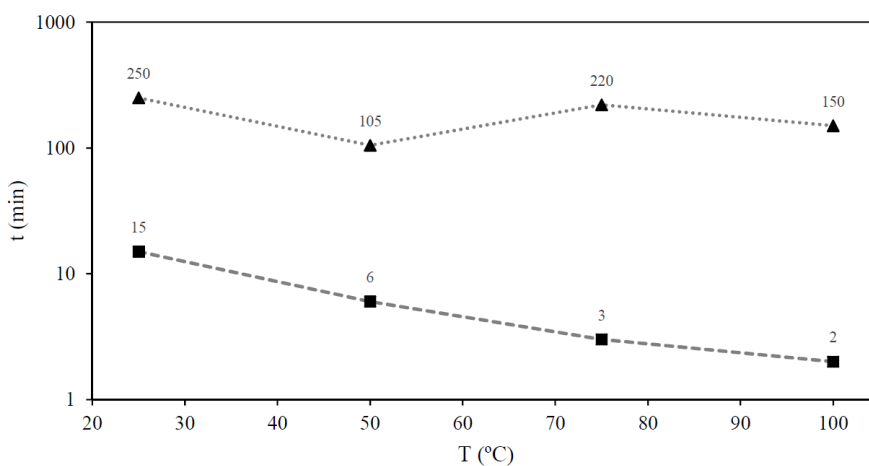
**Figura 4** – Massa volúmica ( $\rho$ , ▲), massa total normalizada ( $M^n$ , ■) e volume normalizado ( $V^n$ , ×) do grão-de-bico durante a demolha em água a 25 °C

Os ganhos de massa e de volume variam com o teor de sal da solução de demolha e a temperatura desta (Figura 7). Um teor de sal de 1% leva a um aumento do ganho de volume em comparação com a demolha em água, dando origem a um grão-de-bico mais leve com uma textura diferente. No entanto, na demolha em soluções de 5% e 20% de sal, o aumento de volume é menor, causando uma menor variação ganho de peso, apesar da

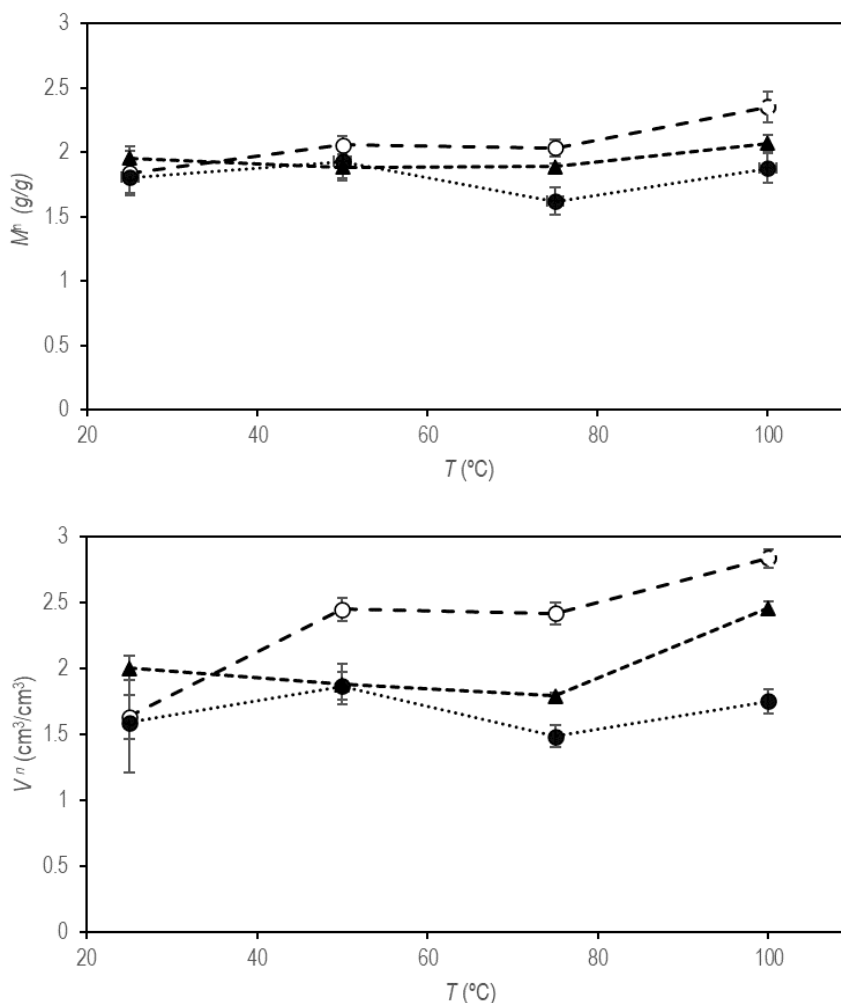
semente absorver uma solução com maior massa volúmica do que 1% de sal. As concentrações de 5% e 20% de sal causam uma diminuição da perda de sólidos, provavelmente devido à força de arrasto e ao reduzido teor de água de equilíbrio, uma vez que o sal compete com o amido, as proteínas e as fibras para ligação com a água.



**Figura 5** - Massa de grão-de-bico normalizada ( $M^n$ ) versus fração de sólidos iniciais ( $f_s$ ) no grão-de-bico durante a demolha a 25 °C numa solução de 1% de sal



**Figure 6** -  $\ln$  do tempo de massa volúmica máxima (■) e do tempo para se atingir 5% de perda de sólidos (▲) versus temperatura na demolha do grão-de-bico em água



**Figura 7** – Ganho de massa (cima) e ganho de volume (baixo) de grão-de-bico durante a salga ao longo tempo em salmoura a 1% ( $\circ$ ), 5% ( $\blacktriangle$ ) e 20% ( $\bullet$ ) de teor de sal a 25, 50, 75 e 100  $^{\circ}\text{C}$

#### 5.4. Os dois grandes tipos de cinética de demolha de leguminosas

As sementes de leguminosas apresentam dois grandes tipos de cinética de hidratação, que consistem em duas ou três fases e refletem-se na forma de evolução do teor de água versus tempo (Miano et al., 2017):

Curva sigmoide: Esta tem três fases. Uma fase de latência com uma taxa de ganho de água lenta, uma fase de rápido ganho de água e uma fase final de abrandamento do ganho de água até teor de água constante. Os modelos de Mitscherlich e de Peleg são adequados para encaixar nestas curvas e também nas curvas crescentes de concavidade negativa.

Curva crescente de concavidade negativa: Esta tem duas fases. A primeira corresponde a um ganho de água rápido inicial e a segunda um abrandamento até teor de equilíbrio

da água. Os modelos de Page, Exponencial e de difusão Fickiana são adequados apenas para estas curvas.

A cinética de hidratação das sementes de leguminosas é mais complexa do que a dos grãos de cereais, porque podem apresentar uma forma sigmoide. Apesar da complexidade, tem havido poucos estudos sobre compreensão e modelagem deste comportamento.

### **5.5. Modelagem da demolha de grão-de-bico**

A cinética do ganho de água na demolha de grão-de-bico é caracterizada por uma curva crescente de concavidade negativa. Diversos estudos aplicaram modelos de difusão e de Peleg, entre outros, a estas curvas, para ajustar a ganhos de água e de perda de sólidos (Costa et al, 2018; 2021).

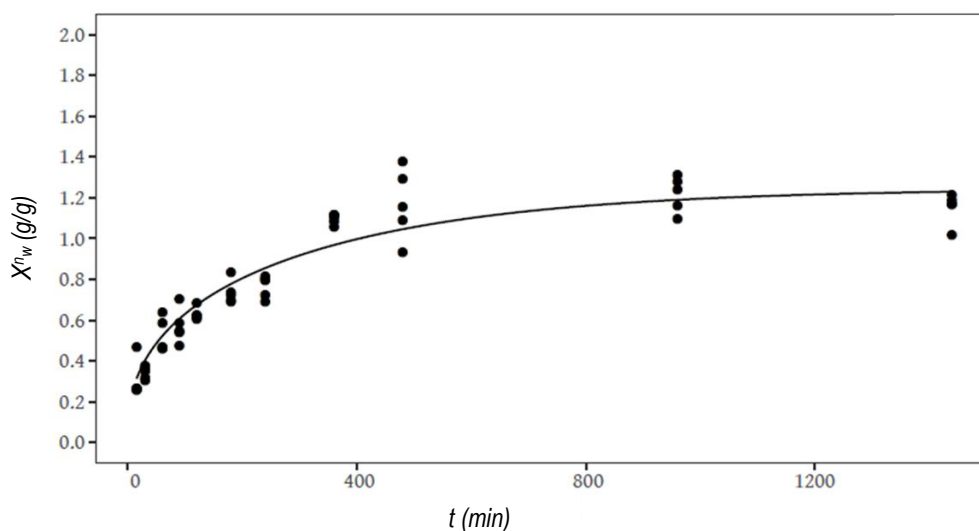
O modelo de difusão Fickiana aplicada a uma esfera prevê razoavelmente bem o ganho de água durante a demolha de grão-de-bico, não obstante o grande erro experimental (Figura 8). O modelo é também capaz de prever com precisão a perda de sólidos e a massa total também pode ser prevista e validada.

A gama de temperaturas que pode ser usada na demolha é ampla, embora energeticamente ineficiente a temperaturas acima do ambiente. No geral, há uma tendência do tempo de demolha diminuir com o aumento da temperatura. O teor máximo de água aumenta com a temperatura, particularmente acima de 50 °C, e está relacionado com a absorção de água por amido e proteína. A difusividade da água aumenta com a temperatura, mas com uma abrupta alteração entre 50 °C e 75 °C devido à gelatinização que começa a ocorrer quando a relação entre o amido e a água é igual ou superior a 0,75 (Delcour & Hosney, 2010) a temperaturas acima dos 55 °C.

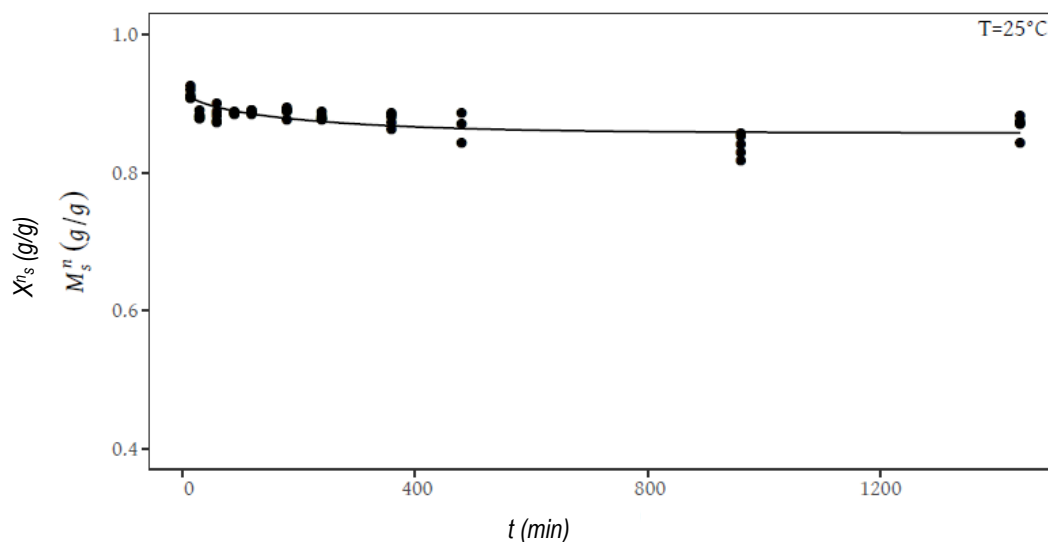
Os sólidos do grão-de-bico são perdidos para a solução de demolha assim que a água começa a entrar no grão-de-bico e é absorvida. A perda inicial de sólidos de 5% a 25 °C e 50 °C verifica-se a ganhos máximos de água de 1,1 a 1,2 g/g de massa de grão-de-bico inicial. O ganho máximo de água por perda de sólidos é alcançado em tempos de demolha de 360 min a 25 °C e 100 min a 50 °C. A temperaturas mais elevadas de 75 °C e 100 °C, o ganho de água supera a perda de sólidos após se atingir a perda de sólidos de 5%, devido à gelatinização do amido e à absorção de água por proteína que aumentam a capacidade de retenção de água. A maior perda de sólidos a temperaturas mais elevadas pode dever-se à destruição de materiais celulares.

O modelo de difusão também prevê bem a perda de sólidos (Figura 9). Durante a demolha de grão-de-bico ocorrem perdas significativas de sólidos, que variam de 7% a 25 °C a 27-29% a 75-100 °C. Em geral, a difusividade dos sólidos aumenta com a temperatura, mas diminui entre 50 °C e 75 °C, provavelmente devido à gelatinização do amido. A energia de ativação para a difusão de sólidos durante a demolha foi estimada como sendo 29,1

kJ/mol na gama de temperaturas de 25-50 °C e 28,2 kJ/mol no intervalo de 75-100 °C, revelando uma influência semelhante da temperatura na aceleração da perda de sólidos dentro destas gamas.



**Figura 8** - Massa de água normalizada experimental e prevista ( $X_w^n$ ) durante o tempo de demolha de grão-de-bico em água a 25 °C



**Figura 9** – Massa experimental e massa prevista de sólidos de grão-de-bicos ( $X_s^n$ ) ao longo do tempo durante a demolha em água a 25°C

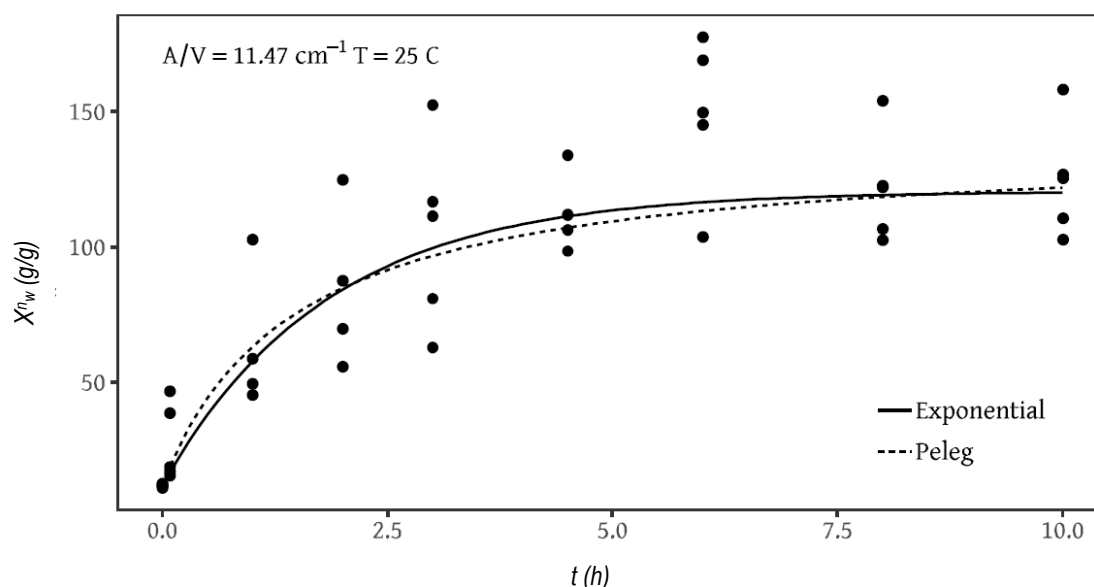
## 5.6. Modelagem da demolha de chicharo

Devido à forma não ideal do chicharo, é impossível usar uma solução analítica da lei de difusão de Fick, mesmo quando usada como um modelo empírico. Uma forma ideal

(placa plana, cilindro, esfera ou geometria derivada destes) teria de ser definida, mas o chicharo não tem semelhanças próximas com estas formas ideais, nem a geometrias resultantes da interseção das ideais. Por esta razão, os modelos empíricos são os modelos viáveis óbvios neste caso.

O erro experimental é grande devido aos defeitos das sementes de chicharo. Sementes antigas *versus* jovens, diferentes tamanhos entre sementes e pele de sementes danificadas, podem levar a uma absorção de água e perda de sólidos substancialmente diferentes entre sementes, dificultando a determinação de alterações ao longo do tempo por aumento da dispersão dos resultados (Figura 10).

A aplicação dos modelos de Peleg, Exponencial, Mitscherlich e Page dão resultados aproximadamente semelhantes, com bons ajustes. A Figura 10 mostra um exemplo dos ajustes com os modelos Exponencial e Peleg.



**Figura 10** – Ajuste dos modelos de Peleg e Exponencial aos dados experimentais de massa de água normalizada de chicharo ( $X_w^n$ ) durante a demolha a 25 °C

A absorção de água pode ser modelada com sucesso com os modelos de Peleg e Exponencial, com várias vantagens quando comparadas com os modelos de Mitscherlich e de Page, permitindo uma análise mais aprofundada da demolha. O teor de água de equilíbrio prevista aumenta a temperaturas entre 50 e 100 °C, quando comparado com 25 °C. Os valores obtidos, quando comparados com valores experimentais, foram sobrestimados pelo modelo Peleg, e subestimados pelo modelo Exponencial. Ambos os modelos detetaram um efeito incremental da relação área por volume da semente na taxa de ganho de água. A perda de sólidos relevantes, de 18 a 44%, ocorre para a demolha entre 25 °C e 100 °C.

A principal distinção entre os modelos Exponencial e de Peleg reside na previsão de  $X_e$ . O modelo Exponencial prevê um valor mais baixo de  $X_e$  do que o modelo Peleg devido à

sua tendência hiperbólica súbita, o que contrasta com a inclinação mais gradual do modelo Peleg. Como se pode observar na Figura 10, ao considerar tempos de demolha mais longos, a curva de Peleg prevê valores mais elevados de  $X_e$  em comparação com os dados experimentais do teor de água, enquanto o modelo Exponencial tende a estabilizar num valor. Isto indica que o modelo Exponencial fornece valores  $X_e$  que estão mais em consonância com as medições experimentais do teor de água por tempos mais longos, tornando-o uma escolha mais apropriada para estimar  $X_e$  em comparação com o modelo de Peleg.

### 5.7. Limitações dos modelos

Os modelos empíricos aplicados à modelagem matemática do ganho de água ou à perda de sólidos na demolha de leguminosas podem fornecer previsões úteis sobre estas alterações, mas as suas limitações devem ser tidas em consideração. Os modelos empíricos são muitas vezes desenvolvidos a partir de dados experimentais e não têm uma base física, o que dificulta a interpretação dos resultados e a previsão de novas condições. Além disso, estas são muitas vezes baseadas em simplificações e pressupostos que podem não representar com precisão os complexos processos físicos que ocorrem durante o processo. Adicionalmente, vários modelos empíricos podem-se ajustar aos mesmos dados experimentais, resultando em ambiguidades na seleção do melhor modelo (Cunningham et al., 2007; Costa et al., 2022)

As limitações específicas estão ligadas ao facto de alguns parâmetros (por exemplo,  $K_2$  no modelo Peleg) incluírem o efeito do tamanho e geometria do sólido demolido – por exemplo, enquanto o grão-de-bico tem uma geometria elipsoide, o chícharo tem uma forma de tipo paralelepípedica e elipsoide, enquanto os feijões têm um tipo de forma cilíndrica - e não esclarece como este parâmetro influencia o processo. Além disso, a distância ao centro ou a relação de área por volume, ambas importantes na dimensão das taxas de transferência de massa, não são geralmente publicadas, o que impossibilita a comparação de muitos dos resultados publicados.

Outro fator de ajustes de modelos em geral, é que os modelos com mais parâmetros podem resultar em  $R^2$  ligeiramente mais altos, que é o caso do modelo de Page que tem 3 parâmetros em comparação com apenas 2 nos modelos Exponencial, de Peleg e de Mitscherlich, embora se obviar ligeiramente este problema calculando o  $R^2$  ajustado ou o AIC.

Além disso, a obtenção de constantes de modelo através de ajustes, pode levar a erros ou a maior incerteza sobre a obtenção de vários parâmetros. Por exemplo, no modelo Peleg, o parâmetro  $K_2$  define o nível de  $X_e$ , enquanto  $K_1$  define a rapidez com que o  $X_e$  é alcançado. Assim, o  $K_2$  tem um peso mais elevado no ajuste implicando que a estimativa de um  $K_2$  menor para a mesma curva irá levar à estimativa de um valor mais elevado de  $K_1$ .

O modelo de difusão Fickiana tem várias limitações quando aplicado à modelagem da absorção de água durante a demolha de leguminosas. Baseia-se em simplificações que não representam com precisão os complexos processos físicos que ocorrem durante a demolha de leguminosas. O modelo de difusão pressupõe que o processo de difusão é o único mecanismo de absorção de água durante a demolha, o que não é o caso. Outros mecanismos, como o fluxo hidrodinâmico e a capilaridade, também ocorrem na demolha. A mudança de volume durante o processo é uma elevada limitação deste modelo, uma vez que o modelo assume que a semente mantém as suas dimensões ao longo do processo, mas estas alteram-se em grande escala durante a demolha. E, por fim, a alteração da difusividade, quando exista, ao longo do processo, é inevitável pela alteração dos teores de água e sólidos e por mudanças de fase, como a gelatinização.

Estes factos realçam a necessidade de se desenvolverem modelos mecanísticos mais avançados que considerem os processos físicos e químicos subjacentes para se poder obter previsões mais precisas e perceber melhor os próprios mecanismos envolvidos.

## BIBLIOGRAFIA

- Berg, H. C. (1983). *Random Walks in Biology*, Princeton University Press, Princeton.
- Coffigniez F, Briffaz A, Mestres C et al (2019) *Impact of soaking process on the microstructure of cowpea seeds in relation to solid losses and water absorption*. Food Res Int 119:268–275. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.02.010>
- Coşkuner Y, Karababa E (2004). *Leblebi: a roasted chickpea product as a traditional Turkish snack food*. Food Rev Int 20:257–274. <https://doi.org/10.1081/FRI-200029424>
- Costa, R., Fusco, F., Gândara, J.F.M. (2018). *Mass transfer dynamics in soaking of chickpea*. J. Food Eng. 42–50 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.02.004>
- Costa, R., Pedroso, V., Madeira, T., Gândara, J. (2021). *Water uptake kinetics in soaking of grass pea*. Food Sci. Technol. <https://doi.org/10.1590/fst.24320>
- Costa, R., Pedroso, V., Madeira, T., Gândara, J. (2022). *Water uptake kinetics in soaking of grass pea*. Food Sci. Technol. 42, 1–10. <https://doi.org/10.1590/fst.24320>
- Cunningham, S. E., McMinn, W. A. M., Magee, T. R. A., & Richardson, P. S. (2007). *Modelling water absorption of pasta during soaking*. J. Food Eng., 82(4), 600-607. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.03.018>
- da Silva WP, e Silva CMDPS, de Sousa, J. A. R., & Farias, V. S. O. (2012). *Empirical and diffusion models to describe water transport into chickpea (Cicer arietinum L.)*. Int. J. Food Sci. & Tech., 48(2), 267-273. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03183.x>
- Deen, W. (1998). *Analysis of Transport Phenomena*, Oxford University Press, New York.
- Delcour, J.A., Hosney, R.C. (2010). *Principles of cereal science and technology*. AACCC International.
- Einstein, A. (1956). *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Dover, New York.
- Fabbri, A.D.T., Crosby, G. (2015). *A review of the impact of preparation and cooking on the nutritional quality of vegetables and legumes*. Int. J. Gastron. Food Sci. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2015.11.001>
- FAO (2016). *Pulses: Nutritious Seeds for a Sustainable Future*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). <https://www.fao.org/3/i5528e/i5528e.pdf>
- Feynman, R.P., Leighton, R.B., Sands, M. (1963). *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading.
- Geankoplis, C.J. (1972). *Mass Transport Phenomena*. Ohio State University Bookstores, Columbus.
- Kärger, J., Ruthven, D. M. (1992). *Diffusion in zeolites*. John Wiley & Sons, New York.

Miano, A.C., Esteves, P., Augusto, D. (2017). *The Hydration of Grains : A Critical Review from Description of Phenomena to Process Improvements*. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 00, 1–19. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12328>

Peleg, M. (1988) *An empirical model for the description of moisture sorption curves*. J Food Sci 53:1216–1217. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>

Wood, J. A., & Harden, S. (2006). A method to estimate the hydration and swelling properties of chickpeas (*Cicer arietinum* L.). J. Food Sci., 71(4), E190-E195. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00009.x>.

Wood, J.A., Knights, E.J., Choct, M. (2011). Morphology of chickpea seeds (*cicer arietinum* L.): comparison of desi and kabuli types. Int. J. Plant Sci. 172, 632e643. <https://doi.org/10.1086/659456>