

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

JULIANA SOARES ZEYMER

**MODELAGEM MATEMÁTICA DOS FENÔMENOS DE HIGROSCOPIA E
RESPIRAÇÃO DE GRÃOS DE SOJA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE
ARMAZENAMENTO**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021**

JULIANA SOARES ZEYMER

**MODELAGEM MATEMÁTICA DOS FENÔMENOS DE HIGROSCOPIA E
RESPIRAÇÃO DE GRÃOS DE SOJA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE
ARMAZENAMENTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

Orientador: Paulo Cesar Corrêa

Coorientadores: Gabriel H. Horta de Oliveira
Márcia C. T. Ribeiro Vidigal

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Zeymer, Juliana Soares, 1991-
Z63m Modelagem matemática dos fenômenos de higroscopia e
2021 respiração de grãos de soja em diferentes condições de armazenamento
 / Juliana Soares Zeymer. - Viçosa, MG, 2021.
 193 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Paulo Cesar Corrêa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Soja - Grãos - Armazenamento - Análise. 2. Água - Absorção e adsorção. 3. Histerese. 4. Aprendizado do computador. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. II. Título.

CDD 22. ed.


JULIANA SOARES ZEYMER

**MODELAGEM MATEMÁTICA DOS FENÔMENOS DE HIGROSCOPIA E
RESPIRAÇÃO DE GRÃOS DE SOJA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE
ARMAZENAMENTO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 15 de abril de 2021.

Assentimento:



Juliana Soares Zeymer
Autora



Paulo Cesar Corrêa
Orientador

AGRADECIMENTOS

Neste momento tão especial, meus agradecimentos devem ser atribuídos às pessoas com quem convivi e compartilhei experiências profissionais e pessoais ao longo do tempo e que tornaram a realização desta tese de doutorado possível e tão gratificante.

Ao meu orientador e grande profissional, professor Paulo Cesar Corrêa, por todos os ensinamentos e recomendações ao longo de 9 anos de laboratório, pela amizade de longa data, pelas oportunidades concedidas, por me encorajar a seguir em frente e, sobretudo, pela orientação, para que eu pudesse concluir esta importante etapa.

À minha querida mãe, Eliana Gomes Soares, amor infinito, estrela que me guia diariamente, obrigada por me iluminar e estar sempre ao meu lado, me amando, protegendo, encorajando, ensinando.

Ao meu pai, Humberto Pimenta Soares Filho, por todo o carinho, amor e incentivo, contribuindo de forma significativa para o cumprimento desta etapa.

Ao meu coorientador, professor Gabriel Henrique Horta de Oliveira, pela colaboração e assistência imensuráveis durante toda a minha caminhada pela pós-graduação.

Ao professor Luís Cesar da Silva, pela contribuição e paciência em me mostrar os caminhos do conhecimento, compartilhando seus ensinamentos que serão muito úteis para minha vida profissional.

A professora Fernanda Machado Baptestini, pela amizade sincera e pelo apoio incondicional ao longo da minha carreira acadêmica.

Ao professor Tetuo Hara, pelo exemplo, pela amizade, pelas conversas e ensinamentos no decorrer da minha formação.

A todos os colaboradores da empresa Procer Automação e Sistemas, em especial aos sócios Eduardo de Aguiar, Murilo Schneider e Tarcísio Selinger, pelas oportunidades concedidas, pela amizade sincera, pela confiança em meu trabalho e pela parceria em prol de um legado no setor da pós-colheita de grãos.

Ao professor Dr. Richard Gates, pela rica oportunidade de realizar parte do meu doutorado na University of Illinois at Urbana-Champaign, pela paciência, pelo apoio incondicional e pelas valiosas conversas durante os almoços.

Aos amigos e companheiros de laboratório da UFV, Marcos, Diana, Camilla, Igor, Sávio e Jeremias, pela amizade, contribuições, conversas, ensinamentos e momentos vividos.

Às companheiras de laboratório da University of Illinois, Ana Beatriz e Yijie, pela amizade, por toda a experiência compartilhada e pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos companheiros de trabalho do Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), pela colaboração, parceria e pela oportunidade de convívio diário.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, pelo apoio na realização deste trabalho.

A todos os familiares e amigos, pelo incentivo durante a realização do curso.

Aos membros da banca de defesa da tese: Fernanda Machado Baptestini, Gabriel Henrique Horta de Oliveira, Luís Cesar da Silva e Osvaldo Resende; pelo interesse em ler o material e auxiliar no desenvolvimento deste trabalho.

A Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (área de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas), pela oportunidade de realizar este treinamento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos necessária ao desenvolvimento desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

E por fim, quero agradecer ao universo, por me conceder essa sublime oportunidade de estar onde estou e de ser quem eu sou, dando continuidade ao meu propósito nesta vida.

GRATIDÃO!

RESUMO

ZEYMER, Juliana Soares, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2021. **Modelagem matemática dos fenômenos de higroscopia e respiração de grãos de soja em diferentes condições de armazenamento.** Orientador: Paulo Cesar Corrêa. Coorientadores: Gabriel Henrique Horta de Oliveira e Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal.

O presente trabalho foi realizado em duas partes: análise do equilíbrio higroscópico e da atividade respiratória de grãos de soja armazenados. Na primeira parte, os objetivos do trabalho foram determinar as propriedades higroscópicas (dessorção, adsorção, histerese) e termodinâmicas da sorção de água de grãos de soja. Na segunda parte, objetivou-se avaliar o dióxido de carbono (CO₂) e a perda de matéria seca acumulada por grãos de soja armazenados em dois diferentes sistemas de respiração (dinâmico e estático), realizando-se a comparação de ambos os sistemas. Ademais, foram determinados o tempo máximo de armazenagem seguro e as mudanças químicas e biológicas sofridas pelos grãos armazenados no sistema dinâmico. Por fim, a partir dos dados de perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados no sistema dinâmico, procedeu-se a modelagem preditiva com diferentes algoritmos de aprendizagem de máquina. Na primeira parte do estudo, foram utilizados grãos de soja da variedade DM 68I69 Ipro (Campo Verde, Mato Grosso, Brasil). Para análise dos processos de dessorção e adsorção, os grãos de soja apresentavam teor de água de 21,95% (b.s.) e 3,50% (b.s.), respectivamente. O método estático-gravimétrico foi empregado na determinação do teor de água de equilíbrio dos grãos, em diferentes condições de temperatura (10, 20, 30, 40 e 50 °C) e umidade relativa (entre 0,11 a 0,92 ± 2%). Oito modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais. Na segunda parte do estudo, utilizaram-se duas diferentes variedades de soja nos sistemas dinâmico e estático: Asgrow AG36X6 (Urbana-Champaign, Illinois, Estados Unidos) e DM 68I69 Ipro (Campo Verde, Mato Grosso, Brasil), respectivamente. Os grãos foram armazenados à 25 °C com teores de água de 12, 14, 18, 22% (b.u.) e 12, 14, 18% (b.u.) nos sistemas dinâmico e estático, respectivamente. No sistema dinâmico, o CO₂ foi capturado por um material absorvente (Sodasorb®). Já no sistema estático, realizou-se a leitura do CO₂ por meio de sensores infravermelhos não-dispersivos. Cinco modelos preditivos foram ajustados aos dados observados da perda de matéria seca dos grãos de soja, sendo os mesmos divididos em duas partições: treinamento e teste, na proporção 90/10, empregando-se validação cruzada (10-fold). Com base nos resultados obtidos, pôde-se concluir na primeira parte do trabalho que: (a) o modelo de Halsey Modificado foi o escolhido para representar a higroscopicidade dos grãos de

soja; (b) as isotermas de dessorção e adsorção exibiram formato tipo J, característica de curva do tipo III; (c) os valores do teor de água de equilíbrio obtidos por dessorção são maiores do que os obtidos por adsorção, evidenciando o fenômeno de histerese; (d) a redução do teor de água de equilíbrio provocou aumento da energia necessária para retirar água do produto e aumento da energia liberada pela adsorção da água no produto; (e) a diminuição do teor de água de equilíbrio levou ao aumento dos valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção; (f) a energia livre de Gibbs diminuiu com o incremento da temperatura nos processos de dessorção e adsorção; (g) a teoria da compensação entalpia-entropia foi satisfatoriamente aplicada ao fenômeno. Na segunda parte do trabalho, concluiu-se que: (a) comparado com teor de água de 12% (b.u.), a taxa respiratória da soja armazenada no sistema dinâmico aumentou 1,3; 2,8 e 19 vezes para grãos de soja com 14, 18 e 22% (b.u.), respectivamente; (b) comparado com teor de água de 12% (b.u.), a perda de matéria seca da soja armazenada no sistema dinâmico aumentou 1,2; 2,7 e 17 vezes para grãos de soja com 14, 18 e 22% (b.u.), respectivamente; (c) o tempo máximo de armazenamento dos grãos de soja aumentou com a diminuição do teor de água; (d) após o período armazenado, os teores de proteína, lipídios, fibra e cinza dos grãos de soja permaneceram constantes; já o teor de carboidratos diminuiu ao longo do tempo e à medida que o teor de água dos grãos aumentou, sendo mais expressivo em 18 e 22% (b.u.); (e) o nível de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 em grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) permaneceu constante ao final do período armazenado; ao passo que grãos armazenados com 22% (b.u.) obteve elevada contaminação por aflatoxinas B1 e B2; (f) as amostras de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) foram armazenadas no sistema estático por 18, 14 e 6 dias de armazenamento, com perda de matéria seca de 0,037%, 0,032% e 0,011%, respectivamente; (g) a perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados no sistema estático aumentou com o acréscimo do teor de água do produto; (h) a perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados no sistema dinâmico foi cerca de 1,35; 1,60 e 3,35 vezes maior, para grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.), respectivamente, quando comparado ao sistema estático; (i) o modelo preditivo de Árvores Aleatórias foi o escolhido para prever a perda de matéria seca dos grãos de soja.

Palavras-chave: Sorção de água. Histerese. Perda de matéria seca. Quebra técnica. Aprendizado de máquina.

ABSTRACT

ZEYMER, Juliana Soares, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2021. **Mathematical modeling of hygroscopy and respiration phenomena of soybean grains in different storage conditions.** Adviser: Paulo Cesar Corrêa. Co-advisers: Gabriel Henrique Horta de Oliveira and Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal.

The present work was conducted in two parts: hygroscopic equilibrium and respiratory activity of stored soybeans. In the first part, the aims of the work were determined the hygroscopic (desorption, adsorption, hysteresis) and thermodynamic properties of water sorption of soybeans. In the second part, the objective was to evaluate carbon dioxide (CO₂) and dry matter loss accumulated by soybeans stored in two different respiration systems (dynamic and static), comparing both systems. In addition, the maximum safe storage time and the chemical and biological changes occurred in grain stored in the dynamic system were determined. Finally, from the dry matter loss data of soybean stored in the dynamic system, predictive modeling was performed with different machine learning algorithms. In the first part of the study, soybeans of the DM 68I69 Ipro variety (Campo Verde, Mato Grosso, Brazil) were used. To analyze the desorption and adsorption processes, the soybeans contained 21.95% (w.b.) and 3.50% (w.b.) of moisture content, respectively. The static-gravimetric method was used to determine the equilibrium moisture content of the grains, under different temperature conditions (10, 20, 30, 40 and 50 °C) and relative humidity (between 0.11 to 0.92 ± 2%). Eight mathematical models were fitted to the experimental data. In the second part of the study, two different soybean varieties were used in the dynamic and static systems: Asgrow AG36X6 (Urbana-Champaign, Illinois, United States) and DM 68I69 Ipro (Campo Verde, Mato Grosso, Brazil), respectively. The grains were stored at 25 °C with moisture content of 12, 14, 18, 22% (w.b.) and 12, 14, 18% (w.b.) in the dynamic and static systems, respectively. In the dynamic system, CO₂ was captured by an absorbent material (Sodasorb®). In the static system, CO₂ was read by means of non-dispersive infrared sensors. Five predictive models were adjusted to observed data of the dry matter loss of soybean and divided in two partitions: training and test, in 90/10 proportion, using cross-validation (10-fold). Based on the results obtained, it was concluded in the first part of the work: (a) the Modified Halsey model was chosen to represent the hygroscopicity of soybeans grains; (b) the desorption and adsorption isotherms exhibited type J format, characteristic of type III curve; (c) the equilibrium moisture content values obtained by desorption are higher than the values obtained by adsorption, showing the hysteresis

phenomenon; (d) the reduction in the equilibrium moisture content caused an increase of energy needed to remove water from the product and an increase of released energy by the water adsorption in the product; (e) the decrease in the equilibrium moisture content led to an increase in the values of the differential entropy of desorption and adsorption; (f) Gibbs free energy decreased with increasing temperature in the desorption and adsorption processes; (g) the enthalpy-entropy compensation theory was satisfactorily applied to the phenomenon. In the second part of the work, it was concluded: (a) compared to 12% (w.b.) of moisture content, the respiratory rate of soybeans stored in the dynamic system increased 1.3; 2.8 and 19 times for soybeans with 14, 18 and 22% (w.b.), respectively; (b) compared to 12% (w.b.) of moisture content, the dry matter loss of soybean stored in the dynamic system increased 1.2; 2.7 and 17 times for soybeans with 14, 18 and 22% (w.b.), respectively; (c) the maximum storage time of soybeans increased with decreasing moisture content; (d) after the stored period, the protein, lipid, fiber and ash contents of soybeans remained constant; the carbohydrate content decreased over time as the moisture content of the grains increased, being more expressive in 18 and 22% (w.b.); (e) the level of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in soybean with 12, 14 and 18% (w.b.) remained constant at the end of the stored period; whereas grains stored with 22% (w.b.) obtained high contamination by aflatoxins B1 and B2; (f) soybeans samples with 12, 14 and 18% (w.b.) were stored in the static system for 18, 14 and 6 days of storage, with dry matter loss of 0.037%, 0.032% and 0.011%, respectively; (g) dry matter loss of soybeans stored in the static system increased with the increase in the product moisture content; (h) dry matter loss of soybeans stored in the dynamic system was around 1.35; 1.60 and 3.35 times higher, for soybeans with 12, 14 and 18% (w.b.), respectively, when compared to the static system; (i) the Random Forest model was chosen to predict the dry matter loss of soybeans stored.

Keywords: Water sorption. Hysteresis. Dry matter loss. Breakage technical. Machine learning.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
REFERÊNCIAS	17
ISOTERMAS DE SORÇÃO, HISTERESE E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DE ÁGUA EM GRÃOS DE SOJA.....	19
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 Água nos alimentos.....	22
2.2 Higroscopicidade dos grãos	23
2.3 Isotermas de sorção.....	23
2.4 Histerese.....	24
2.5 Importância das isotermas de sorção	25
2.6 Métodos de determinação das isotermas de sorção	26
2.7 Modelagem matemática das isotermas de sorção	27
2.8 Propriedades termodinâmicas	28
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1 Local do experimento	30
3.2 Fluxograma do experimento	30
3.3 Preparo dos grãos de soja.....	31
3.4 Preparo das soluções salinas saturadas	31
3.5 Obtenção do teor de água de equilíbrio dos grãos	33
3.6 Modelagem matemática do equilíbrio higroscópico.....	33
3.7 Análise estatística	34
3.8 Análise do fenômeno de histerese.....	36
3.9 Determinação das propriedades termodinâmicas.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Modelagem matemática da sorção de água dos grãos de soja.....	41
4.2 Avaliação da histerese.....	53
4.3 Propriedades termodinâmicas	55
5 CONCLUSÕES.....	67
6 REFERÊNCIAS	68
APÊNDICE I - ILUSTRAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO.....	79

TAXA RESPIRATÓRIA E PERDA DE MATÉRIA SECA DE GRÃOS DE SOJA OBTIDOS POR SISTEMAS DINÂMICO E ESTÁTICO	82
1 INTRODUÇÃO.....	82
2 REVISÃO DE LITERATURA	85
2.1 Taxa respiratória e perda de matéria seca dos grãos.....	85
2.2 Efeito da temperatura e do teor de água na taxa respiratória e perda de matéria seca dos grãos.....	86
2.3 Tempo máximo de armazenamento seguro	88
2.4 Métodos utilizados para medir a respiração dos grãos	91
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	95
3.1 SISTEMA DINÂMICO	95
3.1.1 Local do experimento.....	95
3.1.2 Preparo dos grãos de soja.....	95
3.1.3 Detalhamento do sistema dinâmico de medição da respiração.....	96
3.1.4 Preparação do sistema e início do teste de respiração.....	102
3.1.5 Quantificação da taxa respiratória da soja.....	102
3.1.6 Conversão do CO ₂ produzido para perda de matéria seca	104
3.1.7 Tempo máximo de armazenamento seguro.....	104
3.1.8 Análises químicas.....	104
3.1.9 Análises biológicas.....	106
3.1.10 Análises estatísticas.....	106
3.2 SISTEMA ESTÁTICO	107
3.2.1 Local do experimento.....	107
3.2.2 Preparo dos grãos de soja.....	107
3.2.3 Sistema estático de medição da respiração	108
3.2.4 Início do teste de respiração	111
3.2.5 Quantificação da taxa respiratória da soja.....	111
3.2.6 Conversão do CO ₂ produzido para perda de matéria seca	112
3.2.7 Análise estatística.....	112
3.3 SISTEMA DINÂMICO x SISTEMA ESTÁTICO	113
3.3.1 Análise estatística.....	113
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
4.1 SISTEMA DINÂMICO	114
4.1.1 Teor de água dos grãos de soja armazenados.....	114
4.1.2 Relação entre perda de matéria seca e taxa respiratória dos grãos de soja	115
4.1.3 Taxa respiratória e perda de matéria seca dos grãos de soja.....	117

4.1.4 Tempo máximo de armazenamento seguro.....	124
4.1.5 Análises químicas.....	126
4.1.6 Análises biológicas.....	128
4.2 SISTEMA ESTÁTICO	131
4.2.1 Teor de água dos grãos de soja armazenados.....	131
4.2.2 Estimativa da perda de matéria seca dos grãos de soja.....	132
4.3 SISTEMA DINÂMICO x SISTEMA ESTÁTICO	135
5 CONCLUSÕES	137
6 REFERÊNCIAS	139
APÊNDICE I - ILUSTRAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO SISTEMA DINÂMICO DE RESPIRAÇÃO	150
APÊNDICE II - ILUSTRAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO SISTEMA ESTÁTICO DE RESPIRAÇÃO.....	153
ALGORITMOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA NA PREDIÇÃO DA PERDA DE MATÉRIA SECA DE GRÃOS DE SOJA.....	156
1 INTRODUÇÃO.....	156
2 REVISÃO DE LITERATURA	159
2.1 Modelagem preditiva e Machine learning	159
2.1.2 Ferramentas para o treinamento de modelos preditivos.....	161
2.1.3 Avaliação do modelo final	163
2.2 Modelagem preditiva na Agricultura 4.0	164
2.3 Modelos preditivos de Machine Learning	165
2.3.1 Árvores Aleatórias.....	165
2.3.2 Máquinas de Vetor de Suporte	166
2.3.3 Redes Neurais Artificiais	167
2.3.4 Cubist	168
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	170
3.1 Etapas da modelagem	170
3.2 Coleta de dados	170
3.3 Aplicabilidade dos dados observados	173
3.4 Obtenção dos modelos preditivos	173
3.5 Verificação do ajuste e validação dos modelos	175
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	177
4.1 Análise de dados e estatística descritiva	177
4.2 Relação entre variáveis preditoras e variável resposta	178

4.3 Avaliadores de ajustes dos modelos preditivos	179
5 CONCLUSÕES	185
6 REFERÊNCIAS	186
APÊNDICE I - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO PREDITIVO DE ÁRVORES ALEATÓRIAS	193

INTRODUÇÃO GERAL

A cultura da soja (*Glycine max* L.) estabeleceu o Brasil como maior exportador e produtor mundial na safra 2019/2020, superando os Estados Unidos. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2020), a produção de soja alcançou o recorde de 124,8 milhões de toneladas, aumento de 4,3% em relação à safra 2018/2019. Além disso, o preço da saca de soja atingiu patamares recordes no ano de 2021 (CEPEA, 2021a), trazendo um nível de renda para a atividade nunca antes observado.

Graças à alta do dólar e a demanda aquecida da China, a venda antecipada da safra 2020/2021 tornou-se fator importante na formação do preço da soja. Das 133,7 milhões de toneladas de soja estimadas para a próxima safra, mais de 60% da produção brasileira já foi negociada (CONAB, 2021). Dessa forma, os estoques finais de soja deverão manter-se baixos por mais um ano, com isso, haverá preços mais elevados no mercado interno em 2021.

O agronegócio brasileiro, com destaque para a produção de soja, tem sido reconhecido como vetor crucial para o crescimento econômico do país. Em 2020, o Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio representou uma expansão recorde de 26,6% do PIB brasileiro total (CEPEA, 2021b). Tal relevância da cultura sojícola para a economia brasileira pode ser atribuído a diversos fatores, dentre eles: estruturação de um sólido mercado internacional relacionado ao comércio de produtos do complexo agroindustrial da soja, consolidação dos grãos como importante fonte de proteína vegetal, geração e oferta de tecnologias que viabilizaram a expansão da produção para diversas regiões do mundo (HIRAKURI; LAZZAROTO, 2014).

Embora a exploração da oleaginosa apresente avanço contínuo e gradativo, o Brasil possui fatores limitantes à competitividade do agronegócio da cultura, a começar pela baixa capacidade estática de armazenagem, que segundo dados da COGO (2020), apresenta déficit recorde de 87,6 milhões de toneladas. Isto significa que das 257,7 milhões de toneladas de grãos produzidos na safra 2019/2020 (CONAB, 2020), o país tem capacidade de armazenar somente 170,1 milhões de toneladas. Segundo recomendações da FAO (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura), a capacidade estática de um país deve exceder em 20% sua produção; ou seja, o ideal seria que o Brasil contasse com uma infraestrutura capaz de armazenar cerca de 309 milhões de toneladas de grãos, valor muito superior à atual.

Somado à carência estrutural de armazenagem, deve-se ter em mente que o Brasil é considerado um país de clima tropical, localizado, em quase sua totalidade, entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, onde prevalecem altas temperaturas e chuvas abundantes (CAVALCANTI, 2016). Tais condições são altamente favoráveis à proliferação de bactérias, fungos, insetos e ao aumento da taxa metabólica do próprio grão. Desta forma, para manter a qualidade dos grãos de soja por um longo período, evitar perdas pós-colheita e aumentar a lucratividade dos agricultores, o conhecimento da natureza fisiológica do produto armazenado se torna crucial, com destaque para os fenômenos de higroscopia e da atividade respiratória dos grãos.

Os produtos agrícolas, incluindo grãos de soja, são higroscópicos, ou seja, possuem a capacidade de ceder ou adsorver água do ambiente, convergindo constantemente a manter uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e as condições do ar que o circunda. Quando o teor de água de um material higroscópico se encontra estável com as condições psicrométricas do ar, pode-se afirmar que o produto atingiu o teor de água de equilíbrio, também denominado de equilíbrio higroscópico. A relação entre o teor de água de equilíbrio e a atividade de água do alimento, à temperatura constante, é representada graficamente pelas curvas isotérmicas de dessorção e adsorção (CHEN et al., 2019). A defasagem entre estas duas curvas é denominada histerese (KAPSALIS, 2017).

Conforme combinação das condições psicrométricas do ar (umidade relativa e temperatura), o ar insuflado na massa de grãos pode proporcionar secagem, manutenção ou até mesmo aumento do teor de água de equilíbrio do produto. A fim de manter o teor de água dos grãos dentro de uma faixa segura para a boa conservação de sua qualidade, e ao mesmo tempo evitar secagem excessiva que acarreta em perda de massa do material, conhecido como ‘quebra de umidade’, deve-se fazer o uso correto das tabelas de equilíbrio higroscópico.

As tabelas de equilíbrio higroscópico são construídas por meio de modelagem matemática não linear (PELEG, 2019). O desenvolvimento de modelos matemáticos surge com o intuito de examinar e interpretar a influência das variáveis operacionais sem a necessidade de se recorrer a um grande número de testes experimentais. Na maioria dos casos, o modelo selecionado será específico para determinado alimento, não devendo ser usado para representar outro produto, o que pode resultar em diferenças significativas no teor de água de equilíbrio (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992; AHMED; AZIZ; ISLAM, 2018).

A partir dos modelos matemáticos de equilíbrio higroscópico, é possível realizar o cálculo das propriedades termodinâmicas do processo. Estas propriedades podem ser usadas para estimar a quantidade mínima de energia requerida no processo de secagem ou reumedecimento, e fornece informações a respeito do estado da água no produto alimentício. Além disso, são necessárias quando a taxa de sorção de água é dada em função de um processo simultâneo de transferência de calor e massa, para prever parâmetros da cinética do fenômeno de sorção e fazer deduções aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do material (AGUERRE; SUAREZ; VIOLAAZ, 1986).

Em adição ao equilíbrio higroscópico, a atividade respiratória dos grãos é outro parâmetro de extrema relevância na conservação da qualidade do produto armazenado. A respiração celular é um fenômeno que ocorre em todas as células vivas e consiste basicamente na oxidação de compostos orgânicos de alto teor energético, como a glicose ($C_6H_{12}O_6$) e a consequente formação de substâncias de menor conteúdo energético, como gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), além de certa quantidade de energia na forma de calor (KADER; SALTVEIT, 2002; RAUDIÈNE et al., 2017). O processo respiratório é uma característica do próprio grão armazenado. Ademais, a respiração de bactérias, fungos e insetos presentes no ambiente pode ser responsável por grande parte da atividade respiratória observada no ecossistema do armazenamento (GARCIA-CELA et al., 2019; JIAN et al., 2019).

As principais variáveis que influenciam no aumento da taxa respiratória dos grãos e microrganismos associados são o teor de água e a temperatura da massa de grãos. A atividade respiratória produz água, o que aumenta a umidade relativa do ar intergranular, criando condições propícias ao crescimento e reprodução de microrganismos (KALETA; GÓRNIKI, 2013). Grãos armazenados com elevado teor de água elevam sua temperatura devido ao calor gerado pela atividade respiratória dos grãos úmidos e dos microrganismos associados, como os fungos e insetos-praga (JIAN et al., 2014). O aumento da temperatura pode levar à deterioração dos grãos e a perda de componentes nutricionais (LIU; ZHU, 2017). Desta forma, cria-se um ambiente favorável para uma sequência de reações em cadeia retroalimentadas, em que os fenômenos contribuem entre si para a elevação de todos os índices que culminem na deterioração da massa de grãos.

Como resultado deste ciclo, a produção de CO_2 advinda do processo respiratório dos grãos e dos microrganismos associados, pode ser convertida em perda de matéria seca, acarretando na redução da qualidade do produto final (ATUNGULU; THOTE; WILSON, 2017; GARCIA-CELA et al., 2019). Em outras palavras, a respiração promove o consumo das

substâncias nutritivas do grão, que se traduz em ‘quebra técnica’ do produto armazenado. Consequentemente, a perda de matéria seca gera prejuízo aos gestores de unidades armazenadoras no momento da comercialização, uma vez que a valorização do produto agrícola é baseada na sua massa final.

Por sua vez, a perda de matéria seca do grão fornece uma estimativa do tempo máximo de armazenamento seguro, definido como o período de tempo durante o qual os grãos podem ser armazenados sem perda significativa na sua qualidade e quantidade (KIBAR, 2015). De acordo com estudos realizados por Steele, Saul e Hukill (1969), os grãos devem ser armazenados por um período no qual ocorra perda de matéria seca máxima de 0,5%. A estimativa do tempo máximo de armazenamento de grãos de soja, com base nas taxas de perda de matéria seca, é fundamental para avaliar a deterioração do produto em condições tropicais de armazenamento, como é o caso da maior parte do Brasil. Tal deterioração vem sendo avaliada desde a década de 1920 por diversos pesquisadores, por meio de dois sistemas de medição da respiração: estático e dinâmico.

A perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados pode ser estimada através de modelos preditivos de aprendizado de máquina. A operacionalização desse processo envolve um conjunto de algoritmos utilizados para compreender e processar os dados existentes, gerando regras e análises de predição (DEY, 2016). É uma importante ferramenta de auxílio aos agricultores e indústrias na predição da perda de qualidade e quantidade de produtos agrícolas ao longo do tempo, oferecendo recomendações seguras para as tomadas de decisão (LIAKOS et al., 2018).

A fim de desenvolver sistemas de armazenamento eficientes, reduzir as perdas pós-colheita, preservar a qualidade do produto armazenado e inviabilizar a ocorrência de fenômenos que culminem na deterioração da massa de grãos de soja, se faz necessário compreender os fenômenos higroscópicos e respiratórios do produto armazenado. Desta forma, os objetivos gerais do presente trabalho foram: obter as curvas isotérmicas de dessorção e adsorção de grãos de soja em diferentes condições psicrométricas do ar, avaliar o fenômeno de histerese, determinar as propriedades termodinâmicas do processo de sorção de água, quantificar o CO₂ produzido por grãos de soja armazenados em dois diferentes sistemas (dinâmico e estático), calcular a perda de matéria seca do produto, estimar o tempo de armazenamento seguro dos grãos, analisar as mudanças químicas e biológicas sofridas pelos grãos no decorrer do armazenamento e, por fim, testar diferentes modelos preditivos para estimar a perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados em diferentes condições experimentais.

REFERÊNCIAS

AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C.; VIOLAAZ, P.E. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v.51, p.1547-1549, 1986.

AHMED, M.W.; AZIZ, M.G.; ISLAM, M.N. Modeling of moisture adsorption isotherm of selected commercial flours of Bangladesh. **The Agriculturists**, v.16, n.2, p.35-42, 2018.

ATUNGULU, G.G.; THOTE, S.; WILSON, S. Dry matter loss for hybrid rough rice stored under reduced-oxygen conditions. **Cereal Chemistry**, v.94, n.3, p.497-501, 2017.

CAVALCANTI, I.F. **Tempo e clima no Brasil**. Oficina de textos, 2016. Disponível em: <<https://books.google.com.br/>>. Acesso em 25 de janeiro de 2021.

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Indicador da soja**. 2021a. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/soja.aspx>>. Acesso em 18 de janeiro de 2021.

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **PIB do agronegócio brasileiro**. 2021b. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>>. Acesso em 18 de janeiro de 2021.

CHEN, C. Validation of the component model for prediction of moisture sorption isotherms of two herbs and other products. **Foods**, v.8, n.6, p.191, 2019.

COGO – Inteligência em agronegócio. **Déficit de armazenagem de grãos**. 2020. Disponível em: <<https://www.carloscogo.com.br/index.shtml>>. Acesso em 21 de janeiro de 2021.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, safra 2020/2021, 4º levantamento, v.8, n.4, 2021.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, safra 2019/2020, 12º levantamento, v.7, n.12, 2020.

DEY, A. Machine learning algorithms: a review. **International Journal of Computer Science and Information Technologies**, v.7, n.3, p.1174-1179, 2016.

GARCIA-CELA, E.; KIAITSI, E.; SULYOK, M.; KRŠKA, R.; MEDINA, A.; PETITI DAMICO, I.; MAGAN, N. Influence of storage environment on maize grain: CO₂ production, dry matter losses and aflatoxins contamination. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.36, n.1, p.175-185, 2019.

HIRAKURI, M.H.; LAZZAROTTO, J.J. **O agronegócio da soja nos contextos mundial e brasileiro**. Londrina: Embrapa Soja, 2014.

JIAN, F.; CHELLADURAI, V.; JAYAS, D.S.; DEMIANYK, C.J.; WHITE, N.D.G. Interstitial concentrations of carbon dioxide and oxygen in stored canola, soybean, and wheat seeds under various conditions. **Journal of Stored Products Research**, v.57, p.63-72, 2014.

- JIAN, F.; TANG, P.; AL MAMUN, M.A.; JAYAS, D.S. Effect of field treatment on microflora respiration and storability of canola under different storage conditions. **American Journal of Plant Science**, v.10, n.11, p.1989, 2019.
- KADER, A.A.; SALTVEIT, M.E. **Atmosphere Modification**. In: BARTZ, J.A.; BRECHT, J.K. Postharvest Physiology and Pathology of Vegetables. Marcel Dekker, New York, p.229-246, 2002.
- KALETA, A., GÓRNICKI, K. Criteria of determination of safe grain storage time—A review. In **Advances in Agrophysical Research**, pp. 295-318, 2013.
- KAPSALIS, J.G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In **Water Activity**. Routledge, 2017. p.173-213.
- KIBAR, H. Influence of storage conditions on the quality properties of wheat varieties. **Journal of Stored Products Research**, v.62, p.8-15, 2015.
- LIAKOS, K.G.; BUSATO, P.; MOSHOU, D.; PEARSON, S.; BOCHTIS, D. Machine learning in agriculture: A review. **Sensors**, v.18, n.8, p.2674, 2018.
- LIU, Z.; ZHU, Y. Prediction of grain storage temperature based on deep learning. **Revista de la Facultad de Ingeniería UCV**, v.32, n.14, p.918-924, 2017.
- ONU – United Nations. **World Population Prospects 2019**, Department of Economic and Social Affairs. Disponível em: <<https://population.un.org/wpp/>>. Acesso em 19 de janeiro de 2021.
- PELEG, M. Models of sigmoid equilibrium moisture sorption isotherms with and without the monolayer hypothesis. **Food Engineering Reviews**, vp.1-13, 2019.
- STEELE, J.L.; SAUL, R.A.; HUKILL, W.V. Deterioration of shelled corn as measured by carbon dioxide production. **Transactions of the ASAE**, v.12, n.5, p.685-689, 1969.
- SULEIMAN, R.A.; ROSENTRATER, K.A. Measured and predicted temperature of maize grain (*Zea mays* L.) under hermetic storage conditions. **Journal of Stored Products and Postharvest Research**, v.7, n.1, p.1-10, 2016.

CAPÍTULO 1

ISOTERMAS DE SORÇÃO, HISTERESE E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DE ÁGUA EM GRÃOS DE SOJA

1 INTRODUÇÃO

De modo a garantir a segurança alimentar da população, um país deve estar apto a armazenar sua produção agrícola por vários anos, resguardando-se com relação aos impactos de possíveis condições climáticas adversas ou situações de guerra que inviabilizem a produção agrícola necessária para a alimentação (OLIVEIRA et al., 2017). Além disso, o armazenamento de produtos agrícolas deve contribuir com a manutenção da qualidade do produto vindo do campo, garantindo assim a sua comercialização com menor depreciação do valor de mercado (ZIEGLER et al., 2016).

Para preservar a qualidade e as características dos grãos de soja durante o armazenamento, torna-se necessário conhecer a relação existente entre o teor de água de equilíbrio do produto e a umidade relativa do ar, a uma determinada temperatura (RAJI; OJEDIRAN, 2011; NAVEENKUMAR; DAS, 2015; ARSLAN-TONTUL, 2020). A maioria dos produtos agrícolas, incluindo grãos de soja, possuem a capacidade de ceder ou adsorver água do meio, convergindo, constantemente, a manter uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e as condições do ar ambiente. O teor de água de equilíbrio é alcançado quando a pressão parcial de vapor de água no produto iguala-se a do ar que o envolve (ASHOUR; KORJENIC; KORJENIC, 2015).

O teor de água de equilíbrio de um material higroscópico é dependente do processo utilizado para atingir este equilíbrio (CORRÊA et al., 2014). Assim, para a mesma umidade relativa do ar, pode haver dois teores de água de equilíbrio (adsorção ou dessorção), uma vez que o material biológico pode estar com teor de água menor ou maior que o de equilíbrio para as condições do ambiente. O processo de sorção não é totalmente reversível, o que causa uma diferença entre os valores dos teores de água obtidos por dessorção e por adsorção, fenômeno conhecido por histerese (WOLF; WALKER; KAPSALIS, 1972). Tal fenômeno cria uma situação complexa para o correto controle da armazenagem de grãos, uma vez que no interior do silo a massa de grãos pode apresentar-se por alguns momentos em dessorção, outros em

adsorção, criando uma certa desordem, difícil de ser interpretada pelos sistemas de monitoramento atuais.

Na histerese, a isoterma de dessorção possui valores do teor de água de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção, a uma dada atividade de água (PELEG, 2019). De acordo com Brooker, Bakker-Arkema e Hall (1992), este fenômeno ocorre porque os grãos são materiais porosos formados por capilares estreitos de pequenos diâmetros e tubos de diâmetros maiores; e durante o processo de dessorção, os poros de pequenos diâmetros controlam o esvaziamento dos capilares, resultando na redução da umidade relativa do espaço poroso do grão. Quando o grão ganha água no processo de adsorção, os capilares não são preenchidos completamente, fazendo com que o teor de água anterior não seja alcançado. El-Sharkawy, AbdelMeguid e Saha (2013) afirmam que o fenômeno de adsorção costuma aproximadamente sete vezes mais demorado do que a dessorção.

A relação entre o teor de água de equilíbrio do grão e a umidade relativa do ar, obtidas a uma temperatura constante, pode ser expressa por meio de modelos matemáticos. O desenvolvimento de modelos matemáticos surge com o intuito de examinar e interpretar a influência das variáveis operacionais sem a necessidade de se recorrer a um grande número de testes experimentais. Os parâmetros dos modelos ajustados são utilizados para prever respostas, a partir dos dados experimentais. Assim, modelos matemáticos são instrumentos úteis que podem ser aplicados a sistemas de gerenciamento de armazenagem, para descrever, estimar e simular o teor de água de equilíbrio de produtos agrícolas em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar; auxiliando o agricultor e as indústrias na tomada de decisões e estratégias de manejo pós-colheita.

É importante salientar que os parâmetros gerados do modelo selecionado para representar as isotermas de sorção de um determinado produto será específico, não devendo ser usado para representar outra espécie, o que pode resultar em diferenças significativas no teor de água de equilíbrio. Segundo Brooker, Bakker-Arkema e Hall (1992), a composição química do produto influencia diretamente o processo de sorção de água: grãos com elevado teor de lipídeos adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que grãos com alto teor de amido. Além disso, a variedade, grau de maturidade e as condições físicas e sanitárias, bem como a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido (dessorção ou adsorção), são critérios que devem ser considerados no estabelecimento do teor de água de equilíbrio de um determinado produto inserido no sistema de armazenagem.

Em adição ao equilíbrio higroscópico, o estudo das propriedades termodinâmicas dos grãos de soja torna-se necessário para aprimorar os processos pós-colheita, relacionando a interação entre a água e os fatores que afetam a qualidade dos alimentos (FERREIRA JUNIOR et al., 2018; ARSLAN-TONTUL, 2020). As propriedades termodinâmicas, tais como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, podem ser calculadas por meio das isotermas de sorção (HASSINI et al., 2015; GONELI et al., 2016b), permitindo um maior entendimento da interação das moléculas de água com o produto; e auxiliando no cálculo da energia relacionada à transferência de calor e massa dos sistemas biológicos (TEIXEIRA; ANDRADE; DEVILLA, 2018). Além disso, a determinação dessas propriedades é fundamental para prever o limite de secagem, a fim de obter um produto que possa ser armazenado por longos períodos (RESENDE et al., 2017).

Pesquisas sobre o comportamento de sorção e as propriedades termodinâmicas envolvidas no processo foram realizadas ao longo dos anos para diferentes variedades de soja, tais como: proteína de soja texturizada (CASSINI; MARCZAK; NOREÑA, 2006), isolado de proteína de soja (SU et al., 2010); proteína de soja concentrada (CHINMA; ARAHU; ALAKALI, 2013), grãos de soja verde (YANG; ZHU; ZHU, 2015), resíduos de soja (KARUNANITHI et al., 2017). Entretanto, estudos envolvendo as isotermas de dessorção, adsorção, o fenômeno de histerese e as propriedades termodinâmicas dos grãos de soja da variedade DM 68I69 Ipro (Campo Verde, MT, Brasil) são inexistentes na literatura.

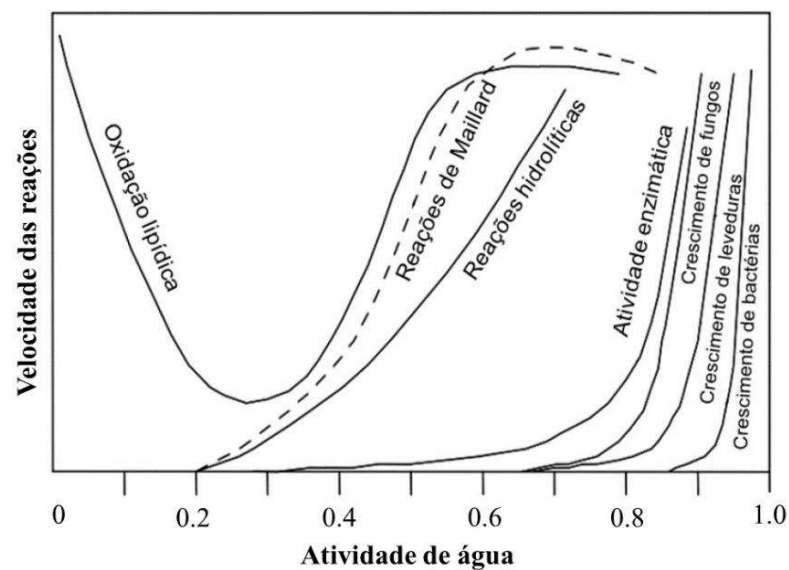
Desta forma, considerando a importância do conhecimento sobre a higroscopicidade de produtos agrícolas e a energia requerida no processo de sorção de água, os objetivos do presente estudo foram obter e analisar as curvas isotérmicas de dessorção e adsorção de grãos de soja em diferentes condições psicrométricas do ar, escolher o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais, avaliar a ocorrência da histerese e determinar as propriedades termodinâmicas do processo de sorção de água de grãos de soja.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Água nos alimentos

A água é o principal componente em alimentos, incluindo grãos de soja, e desempenha papel predominante em suas propriedades físicas e químicas (ADE et al., 2016). A importância da água deve-se à sua capacidade de se ligar a outros componentes dos alimentos por meio de ligações iônicas, covalentes ou de hidrogênio (CHAPLIN, 2001). A maneira como a água se liga ao produto desempenha papel crucial na preservação dos alimentos, sendo representada pelo conceito de atividade de água (a_w) (SYAMALADEVI et al., 2016). A atividade de água provê uma avaliação real da quantidade de água disponível, correlacionando com as velocidades de crescimento microbiano e de outras reações enzimáticas e de deterioração (Figura 2.1) (LABUZA, 1968; DESHMUKH et al., 2017).

Figura 2.1 – Atividade de água e reações de deterioração.



Fonte: TSOTSAS; MUJUMDAR (2011) – adaptado.

Conforme pode ser visualizado na Figura 2.1, as bactérias desenvolvem-se em produtos cuja a_w é superior a 0,85; enquanto para os fungos e leveduras os valores variam entre 0,65 a 0,70 (BEUCHAT, 1983; TAPIA; ALZAMORA; CHIRIFE, 2020). Além de influenciar o crescimento microbiano, a a_w também determina a estabilidade dos alimentos, sendo um parâmetro importante para reações de oxidação, hidrolíticas, enzimáticas e de escurecimento (Maillard) (Figura 1); influenciando desta forma, a estabilidade nutricional, a coloração, o odor, o sabor e a textura do produto (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

2.2 Higroscopicidade dos grãos

Os produtos agrícolas, incluindo grãos de soja, são higroscópicos, ou seja, possuem a capacidade de ceder ou adsorver água do ambiente, convergindo constantemente a manter uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e as condições do ar que o circunda. Quando o teor de água de um material higroscópico se encontra estável com as condições psicrométricas do ar, pode-se afirmar que o produto atingiu o teor de água de equilíbrio.

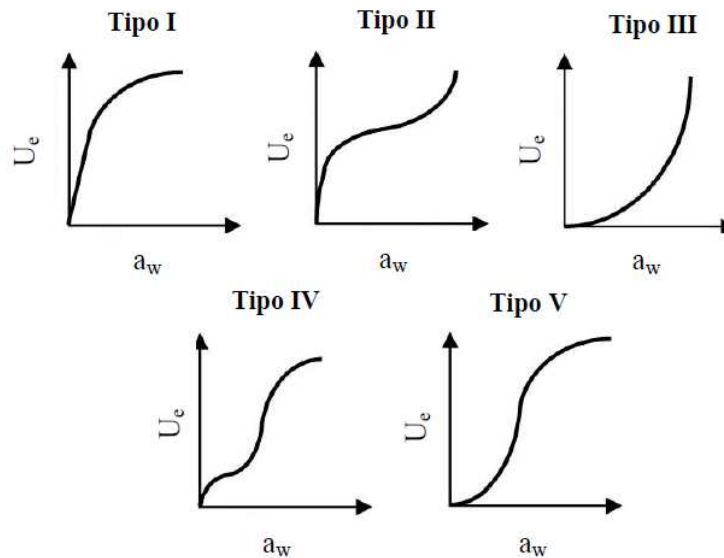
O teor de água de equilíbrio é o teor de água no qual a pressão de vapor da água no grão é igual à do ar que o envolve. É útil na determinação da perda ou ganho de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa (DESHMUKH et al., 2017). Segundo Brooker, Bakker-Arkema e Hall (1992), o teor de água de equilíbrio está sujeito à composição química dos alimentos. Grãos com elevado teor de lipídeos, como é o caso da soja, adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os grãos com alto teor de amido, como por exemplo o milho. Além disso, a variedade, maturidade, teor de água, condições físicas e sanitárias, também são determinantes para o estabelecimento do teor de água de equilíbrio de produtos higroscópicos (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992).

2.3 Isotermas de sorção

A relação entre o teor de água de equilíbrio e a atividade de água do alimento, à temperatura constante, é representada graficamente pelas curvas isotérmicas de sorção (CHEN et al., 2019). As isotermas de sorção podem ser apresentadas de duas maneiras: adsorção ou dessorção. Para obtenção de uma isoterma de adsorção, o material seco é exposto a atmosferas com umidades relativas crescentes, e então é avaliado o ganho de massa (ganho de água) da amostra. Por sua vez, as isotermas de dessorção são obtidas quando o material inicialmente úmido é exposto às mesmas umidades relativas, sendo acompanhada a perda de massa (perda de água) (DESHMUKH et al., 2017).

Cinco tipos de isotermas foram descritas por Brunauer et al. (1940), baseando-se no seu formato e na capacidade que os poros têm de adsorver gases por meio de forças, como a de Van Der Waals. A partir do trabalho de Brunauer et al. (1940), atualizações acerca da classificação das isotermas foram realizadas (IUPAC, 1985). Na Figura 2.2 é apresentado um esboço destes tipos de isotermas, que relaciona o teor de água de equilíbrio (U_e) e a atividade de água (a_w).

Figura 2.2 – Cinco tipos de isotermas de sorção.



Fonte: BRUNAUER et al. (1940) – adaptado.

A isoterma do tipo I é conhecida como isoterma de Langmuir, obtida pela adsorção monomolecular de gases pelos sólidos porosos em um volume finito de vazios. Tipo II é a isoterma sigmoide, comum para produtos solúveis, considera a existência de multicamadas na superfície interna do material e exibe tendência assintótica com o aumento da atividade de água. Tipo III, conhecida como isoterma de Flory-Higgins, é comumente encontrada para solventes com alto conteúdo de açúcares, como o glicerol acima da temperatura de transição vítrea. Tipo IV descreve a adsorção por um sólido hidrofílico até atingir um ponto máximo de hidratação. A do tipo V é classificada como isoterma de BET com adsorção em multicamadas, observada para adsorção de vapor de água no carvão. As duas isotermas mais comumente encontradas em produtos alimentares são as do tipo II e III (BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006; ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011).

2.4 Histerese

O processo de sorção não é totalmente reversível, o que causa uma diferença entre as isotermas de adsorção e dessorção. A isoterma de dessorção possui valores de teor de água de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção a uma dada atividade de água; sendo necessário menor pressão de vapor para atingir certa quantidade de água por dessorção, quando comparado à adsorção. A defasagem entre estas duas curvas é denominada histerese (KAPSALIS, 2017; PELEG, 2019).

De acordo com Deshmukh et al. (2017), o fenômeno da histerese possui importantes características teóricas e implicações práticas no estudo de alimentos perecíveis. As implicações teóricas são evidências de irreversibilidade do processo de sorção e da validade das propriedades termodinâmicas de equilíbrio. Na prática, ocorre efeito da histerese em substâncias químicas e deteriorações microbiológicas.

Em geral, os tipos de alterações encontradas nos processos de dessorção e adsorção dependerá do estado inicial do solvente (amorfo ou cristalino), das transições que ocorrem durante a adsorção e da velocidade da dessorção (WOLF; WALKER; KAPSALIS, 1972). Segundo Henderson (1970), os principais fatores que afetam a histerese são a composição do produto, temperatura e tempo de armazenamento, temperatura de secagem e ocorrência de fenômenos sucessivos de dessorção e adsorção. Em alimentos com alto teor de açúcar ou pectina, a histerese ocorre principalmente abaixo da região da monocamada e a mesma não se pronuncia em atividade de água superior a 0,65. Para alimentos ricos em proteína, o fenômeno pode ser estendido até 0,85 de atividade de água (KAPSALIS et al., 2017). Pode-se afirmar que, para todos os produtos alimentícios, a histerese diminui conforme a temperatura de sorção aumenta (WOLF; WALKER; KAPSALIS, 1972).

2.5 Importância das isotermas de sorção

Existem importantes aplicações associadas às isotermas de sorção no âmbito da ciência e tecnologia de alimentos, tais como descrição das reações que podem diminuir a estabilidade do produto em diferentes teores de água; seleção de ingredientes capazes de mudar a atividade de água para aumentar a estabilidade; previsão do ganho ou perda de água conforme a permeabilidade da embalagem. As isotermas de sorção são de interesse especial em muitos aspectos do armazenamento, secagem e preservação de alimentos, especialmente para a previsão da vida de prateleira de alimentos desidratados. O conhecimento das isotermas também contribui nas operações de mistura e desenvolvimento de uma nova formulação do produto e determina a atividade de água crítica para crocância e dureza (DESHMUKH et al., 2017; SHANKER et al., 2019; ARSLAN-TONTUL, 2020).

Além dessas práticas aplicações, as curvas isotérmicas também são importantes para avaliar as funções termodinâmicas da água adsorvida nos alimentos (ALPIZAR-REYES et al., 2017), tais como o calor isostérico integral de sorção, a entropia e a energia livre de Gibbs. De acordo com Teixeira, Andrade e Devilla (2018), por meio das variações do calor isostérico de

sorção, pode-se determinar alterações das moléculas de água e interações entre os constituintes do produto, bem como analisar por entropia a energia associada às forças de ligação ou repulsão no sistema, as quais estão relacionadas ao arranjo espacial produto-água. De maneira complementar, a energia livre de Gibbs se refere a energia necessária para transferir moléculas de água de uma superfície sólida para o estado de vapor ou vice-versa, isto é, representa a medida do esforço do sistema para realizar o processo de dessorção ou adsorção. Mais detalhes sobre as propriedades termodinâmicas se encontra no item 2.8.

2.6 Métodos de determinação das isotermas de sorção

Três diferentes métodos são empregados para a determinação do teor de água de equilíbrio de produtos agrícolas: método dinâmico, método estático direto e método estático indireto.

No método dinâmico, o ar é movido mecanicamente por aparelhos automatizados, projetados para serem configurados em qualquer faixa de umidade relativa e temperatura (ARGYROPOULOS et al., 2012). Uma das principais vantagens do método dinâmico é que a amostra atinge o equilíbrio mais rápido, quando comparado ao método estático (SIMÓN et al., 2017; CHEN, 2019); entretanto, possui como desvantagem o alto custo do equipamento (ARLABOSSE et al., 2003).

Já no método estático direto, a umidade relativa do ar é mantida por meio de soluções salinas saturadas ou diluições de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (OYELADE et al., 2008). É um método relativamente simples e barato; no entanto, o tempo para que o produto alcance o equilíbrio é maior, especialmente em ambientes com umidade relativa mais alta (BUI; LABAT; AUBERT, 2017; CHEN, 2019). Por sua vez, o método estático indireto é uma metodologia proposta por Crapiste e Rotstein (1982), no qual as amostras com determinado teor de água e temperatura são inseridas em um recipiente fechado onde a atividade de água é mensurada. Para esta técnica, deve-se considerar a distribuição uniforme de água nas amostras e a precisão do equipamento utilizado (CHEN; WENG, 2010; CHEN; CHEN, 2014; CHEN, 2019).

2.7 Modelagem matemática das isotermas de sorção

A relação entre o teor de água de equilíbrio do grão e a atividade de água, a uma temperatura constante, pode ser expressa por meio de modelos matemáticos. O desenvolvimento de modelos matemáticos surge com o intuito de examinar e interpretar a influência das variáveis operacionais sem a necessidade de se recorrer a um grande número de testes experimentais. O princípio básico da simulação e modelagem matemática é obter um conjunto de equações que possam satisfatoriamente descrever o processo, auxiliando na escolha de condições ideais de armazenagem dos produtos agrícolas.

Vários modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos foram propostos na literatura para expressar matematicamente as isotermas de sorção dos produtos agrícolas (BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006). Na maioria dos casos, os parâmetros do modelo selecionado serão específicos para determinado produto, não devendo ser usado para representar outro tipo, o que pode resultar em diferenças significativas no teor de água de equilíbrio (AHMED; AZIZ; ISLAM, 2018).

Os modelos empíricos trazem como vantagem bom ajuste aos dados experimentais para modelagens pouco complexas, mas apresentam como desvantagem o fato de não se basearem em princípios físicos fundamentais. Os modelos semi-empíricos são vantajosos por serem mais fundamentados em teoria, quando comparados aos modelos empíricos; porém, apresentam como desvantagem a baixa funcionalidade para materiais mais espessos, além de muitas considerações teóricas questionáveis. Os modelos teóricos apresentam significativa fundamentação teórica, possuem mais segurança para extrapolação; entretanto, apresentam elevado grau de complexidade e a inter-relação entre as variáveis não é conhecida, necessitando de maior tempo de desenvolvimento, computadores velozes e programas sofisticados (PELEG, 2019).

A utilização de equações empíricas frequentemente fornece bons resultados na previsão do comportamento de sorção de água de produtos agrícolas, tais como: Henderson Modificado (THOMPSON; PEART; FOSTER, 1968), Halsey Modificado (IGLESIAS; CHIRIFE, 1976), Oswin Modificado (CHEN; MOREY, 1989), Chung e Pfof (CHUNG; PFOF, 1967), GAB Modificado (BERG, 1984), Copace (CORRÊA; MARTINS; MELO, 1995), Smith (SMITH, 1947). Para saber qual modelo se ajusta melhor aos dados experimentais, testes estatísticos devem ser executados.

2.8 Propriedades termodinâmicas

O cálculo das propriedades termodinâmicas é realizado a partir de modelos matemáticos de equilíbrio higroscópico. Estas propriedades podem ser usadas para estimar a quantidade mínima de energia requerida na desidratação e fornece informações a respeito do estado da água no produto alimentício. Além disso, são necessárias quando a taxa de sorção de água é dada em função de um processo simultâneo de transferência de calor e massa, para prever parâmetros da cinética do fenômeno de sorção e fazer deduções aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do produto alimentício (AGUERRE; SUAREZ; VIOLAAZ, 1986). Algumas das principais propriedades e termos utilizados em termodinâmica estão definidos nos parágrafos seguintes.

O calor isostérico integral de sorção (Q_{st}) fornece a intensidade da força de ligação entre o sólido e a água, sendo usado como um indicador do estado em que se encontra a água presente no material biológico, de acordo com o tipo de força exercida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção (FASINA; SOKHANSANJ; TYLER, 1997; CORRÊA et al., 2010). O estado da água sorvida indica a estabilidade física, química e microbiológica do alimento (LABUZA, 1968). O conhecimento da magnitude do calor isostérico integral é utilizado para projetar secadores capazes de fornecer calor acima do calor latente de vaporização da água pura, de modo a secar o material a baixos níveis de teor de água (TSAMI et al., 1990).

O calor isostérico líquido de sorção (Δh_{st}) ou entalpia diferencial, definido como a diferença do calor isostérico integral de sorção e o calor latente de vaporização da água pura, para uma determinada temperatura, origina-se da equação de Clausius-Clayperon, assumindo que o calor latente de vaporização da água pura, o calor líquido de sorção e o teor de água de equilíbrio permaneçam constantes com a variação da temperatura (TSAMI et al., 1990; BASU; SHIVHARE; MULEY, 2013).

O valor da entropia diferencial (ΔS) é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis a um nível de energia específico e revela o grau de desordem em um sistema, de tal forma que quanto maior a desordem, maior a entropia associada no processo (LAGO; LIENDO-CÁRDENAS; NOREÑA, 2013), sendo útil na interpretação de fenômenos como dissolução, cristalização e hidratação que geralmente ocorrem durante a sorção de água de produtos alimentícios (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996).

A energia livre de Gibbs (ΔG) é uma função termodinâmica de estado, que representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo que ocorre à temperatura e pressão constantes, e permite avaliar a afinidade entre os constituintes do alimento e as moléculas de água, durante os processos de dessorção e adsorção (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013). É um critério que permite estabelecer se a sorção de água ocorre como um processo espontâneo, caso ΔG apresente um valor negativo, ou não-espontâneo, quando o valor de ΔG é positivo (MCMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005; SOUSA et al., 2015).

Ferro-Fontan et al. (1982) relataram a existência de uma relação linear entre a entalpia e a entropia diferencial durante o processo de sorção de água em alguns alimentos. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação pode ser válida para o processo de sorção de água (HASSINI et al., 2015). Os fenômenos físicos e químicos envolvidos na sorção de água são frequentemente avaliados com base na teoria da compensação entalpia-entropia. Essa teoria é uma ferramenta valiosa para diferenciar os mecanismos de sorção de água em condições variadas e, ainda, identificar se eles são governados pela entalpia ou entropia (SHARMA et al., 2009).

Para confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética (T_B) deve ser comparada com a média harmônica das temperaturas (T_{hm}) utilizadas para a determinação das isotermas de sorção (KRUG; HUNTER; GRIEGER, 1976a; 1976b). T_B representa a temperatura em que todas as reações ocorrem em série a uma mesma taxa. Se T_B for maior do que T_{hm} , o processo é regido pela entalpia, caso contrário a entropia é quem governa o processo (BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996; THYS et al., 2010; SPADA et al., 2013).

3 MATERIAL E MÉTODOS

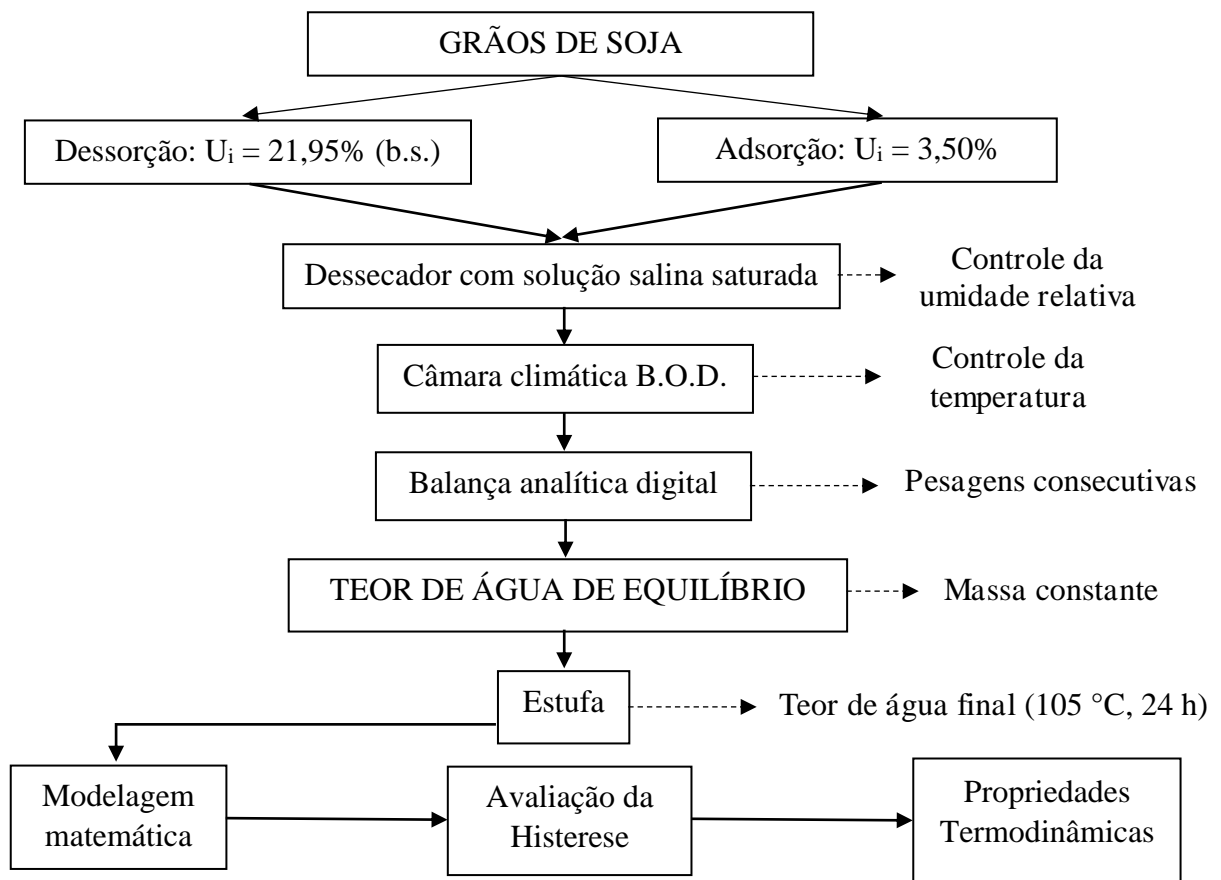
3.1 Local do experimento

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Avaliação de Qualidade de Produtos Agrícolas, pertencente ao CENTREINAR, localizado no Departamento de Engenharia Agrícola, na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

3.2 Fluxograma do experimento

O experimento foi realizado em etapas, as quais estão representadas na Figura 3.1 e serão discriminadas nos tópicos seguintes.

Figura 3.1 – Etapas para determinação do equilíbrio higroscópico de grãos de soja.



Fonte: A autora.

3.3 Preparo dos grãos de soja

Foram utilizados grãos de soja da variedade DM 68I69 Ipro, provenientes de Campo Verde, Mato Grosso, Brasil. Essa variedade foi destaque na safra brasileira de 2019/2020 pelo alto potencial produtivo, precocidade, resistência a doenças e elevada adaptabilidade às diferentes condições climáticas.

Os grãos foram colhidos e trilhados mecanicamente com teor de água de 21,95% (b.s.), homogeneizados e transportados para Viçosa/MG em 3 dias, em sacos de polipropileno de baixa densidade, inseridos em caixas térmicas contendo compartimentos de gelo artificial reutilizáveis.

Ao chegar no laboratório, os grãos foram limpos em lotes, com auxílio de uma peneira metálica com perfurações oblongas (10/24" x 3/4"), para retirada de impurezas, grãos danificados e quebrados. Em seguida, as amostras foram armazenadas em uma câmara climática tipo B.O.D. (modelo 347CD/marca Fanem) com temperatura controlada de 4 ± 1 °C por 5 dias, para manutenção e uniformidade do teor de água do produto.

Os grãos colhidos com teor de água inicial de 21,95% (b.s.) foram utilizados para análise do processo de dessecção. Para análise do processo de adsorção, os grãos foram secos em estufa com circulação forçada de ar (modelo 400-3ND/marca Gehaka) à temperatura de 50 °C até atingirem teor de água em torno de 3,50% (b.s.).

3.4 Preparo das soluções salinas saturadas

Utilizaram-se soluções salinas saturadas capazes de manter a umidade relativa interna estável. As soluções salinas, diluídas em água destilada, foram depositadas em dessecadores de vidro herméticos, ocupando um espaço de aproximadamente 2 cm na parte inferior. Seis soluções salinas que fornecem diferentes umidades relativas foram combinadas com cada temperatura avaliada, conforme pode ser visualizado na Tabela 3.1.

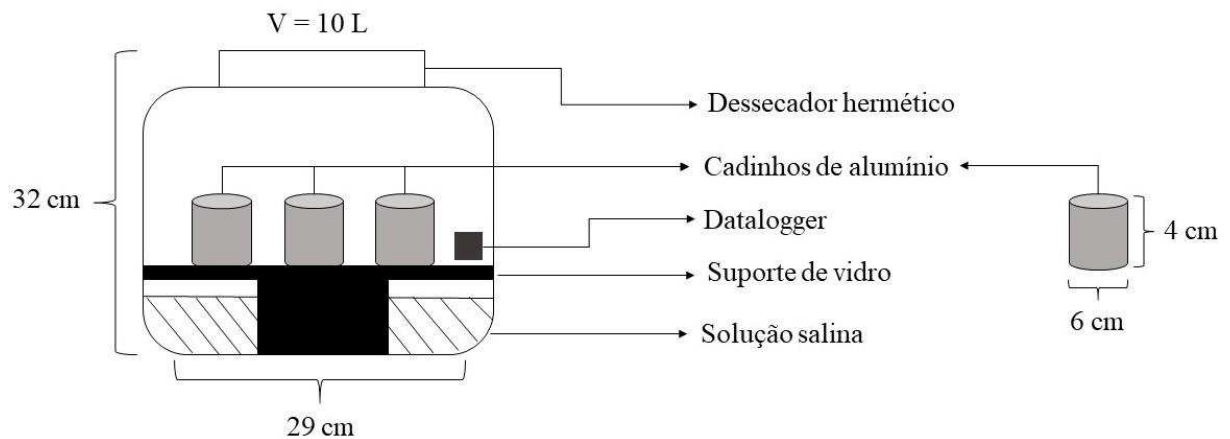
Tabela 3.1 – Valores de umidade relativa do ar (decimal) relacionadas às soluções salinas saturadas nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C.

Soluções Salinas	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	50
LiCl	0,13	0,11	0,11	0,12	0,11
CaCl ₂	0,40	0,35	0,32	0,32	0,31
Ca(NO ₃) ₂	0,59	0,55	0,49	-	0,46
NaCl	-	-	0,76	0,75	0,75
KBr	0,81	0,84	-	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	-	0,92	-

Fonte: DHINGRA; SINCLAIR (1995).

Acima da solução salina, e sem tocar na solução, colocaram-se cadinhos de alumínio contendo aproximadamente 30 g de grãos de soja, em três repetições (Figura 3.2). Os dessecadores foram então acondicionados em câmaras climáticas tipo B.O.D. para o controle das temperaturas estabelecidas no experimento. Um aparelho datalogger foi inserido no interior dos dessecadores para registro da temperatura e umidade relativa. Ilustrações dos equipamentos utilizados no experimento encontram-se no Apêndice I.

Figura 3.2 – Esquema dos recipientes utilizados no experimento.



Fonte: A autora.

3.5 Obtenção do teor de água de equilíbrio dos grãos

O método estático-gravimétrico foi empregado na determinação do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja para os processos de dessecção e adsorção (BRASIL, 2009), em diferentes condições de temperatura (10, 20, 30, 40 e 50 ± 1 °C) e umidade relativa (entre 11 e $92 \pm 2\%$), até o produto atingir o teor de água de equilíbrio com as condições do ar especificadas.

Durante os processos de dessecção e adsorção, as amostras foram pesadas periodicamente em uma balança analítica digital (modelo AY220/marca Marte) e o equilíbrio higroscópico foi atingido quando a massa dos grãos de soja permaneceu invariável em três pesagens consecutivas. O teor de água do produto foi então determinado pelo método gravimétrico, utilizando-se uma estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 1 °C por 24 horas, em três repetições, de acordo com Brasil (2009).

3.6 Modelagem matemática do equilíbrio higroscópico

Para a determinação das isotermas de dessecção e adsorção dos grãos de soja, foram utilizados oito modelos matemáticos cujas equações estão apresentadas na Tabela 3.2. Tais modelos foram ajustados aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja, obtidos pelos processos de dessecção e adsorção, para cada condição de temperatura e umidade relativa do ar.

Tabela 3.2 – Modelos matemáticos utilizados para prever a higroscopicidade de grãos de soja, pelos processos de dessecção e adsorção.

Nome do modelo	Equação	Número da equação
Chung Pfof (CHUNG; PFOST, 1967)	$U_e = a - b \ln[-(T + c) \ln(a_w)]$	(3.1)
Copace (CORRÊA; MARTINS; MELO, 1995)	$U_e = \exp[a - (bT) + (ca_w)]$	(3.2)
Gab Modificado (BERG, 1984)	$U_e = \frac{ab \left(\frac{c}{T}\right) a_w}{\left\{ [1 - ba_w] \left[1 - ba_w + b \left(\frac{c}{T}\right) a_w \right] \right\}}$	(3.3)
Halsey Modificado (IGLESIAS; CHIRIFE, 1976)	$U_e = \left[\frac{\exp(a - bT)}{-\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{c}}$	(3.4)
Harkins Jura (HARKINS, 1945)	$U_e = \frac{\exp(a - bT)}{c - \ln(a_w)}$	(3.5)
Henderson Modificado (THOMPSON; PEART; FOSTER, 1968)	$U_e = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a(T + b)} \right]^{\frac{1}{c}}$	(3.6)
Oswin Modificado (CHEN; MOREY, 1989)	$U_e = (a + bT) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]$	(3.7)
Smith (SMITH, 1947)	$U_e = a - (bT) - c \ln(1 - a_w)$	(3.8)

Fonte: A autora.

Em que: U_e – teor de água de equilíbrio (% b.s.); a_w – atividade de água (decimal); T – temperatura (°C); a , b e c – parâmetros de ajuste dos modelos (adimensional).

3.7 Análise estatística

Na seleção do melhor modelo para prever o teor de água de equilíbrio dos grãos de soja, foram considerados: o erro médio relativo (MRE) e o desvio padrão da estimativa (SDE), sendo que, de modo geral, quanto menores forem as magnitudes desses índices, melhor o ajuste do modelo aos dados experimentais (OLIVEIRA et al., 2017). Além destes parâmetros, foram analisadas a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e a distribuição dos resíduos. O

ajuste dos modelos foi realizado por meio de regressão não linear pelo método Gauss-Newton, utilizando o software Statistica, versão 10.0[®]. Os valores de MRE e SDE para cada modelo matemático foram calculados utilizando as Equações 3.9 e 3.10, respectivamente:

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_i - \hat{Y}_i|}{Y_i} \quad (3.9) \quad SDE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{GLR}} \quad (3.10)$$

Em que:

Y_i = valor experimental (% , b.s.);

\hat{Y}_i = valor estimado pelo modelo (% , b.s.);

n = número de dados observados;

GLR = graus de liberdade do resíduo (número de dados observados menos o número de parâmetros do modelo).

O Critério de Informação de Akaike (AIC) e o Critério de Informação Bayesiano (BIC) também foram utilizados como avaliadores estatísticos do melhor modelo para prever o teor de água de equilíbrio dos grãos de soja. AIC (Equação 3.11) é um avaliador que utiliza seleção mais complexa, como verossimilhança, sendo usado para comparar modelos não aninhados. BIC (Equação 3.12) é semelhante ao AIC em termos de verossimilhança, porém, apresenta penalidades diferentes em relação ao número de parâmetros estimados (BURNHAM; ANDERSON, 2004). Valores mais baixos de ambos os parâmetros indicam melhor ajuste do modelo (EMILIANO; VIVANCO; MENEZES, 2014). Tais avaliadores foram calculados pelo software estatístico R, versão 4.0.2.

$$AIC = -2\log L + 2p \quad (3.11) \quad BIC = -2\log L + p\ln(n - r) \quad (3.12)$$

Em que:

p = número de parâmetros do modelo;

n = número de dados observados;

r = classificação da matriz X (matriz de incidência de efeitos fixos);

L = probabilidade máxima.

3.8 Análise do fenômeno de histerese

Após a seleção do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja, foi feita a análise do fenômeno da histerese, caracterizado pela diferença entre os teores de água de equilíbrio de dessorção e adsorção do produto, analisando a influência da temperatura sobre o processo.

3.9 Determinação das propriedades termodinâmicas

Utilizou-se o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais das isotermas de dessorção e adsorção dos grãos de soja para o cálculo das propriedades termodinâmicas. Os valores da atividade de água foram empregados para o cálculo do calor isostérico integral de sorção e a entropia diferencial de sorção.

De acordo com NaveenKumar e Das (2015), o cálculo do calor isostérico líquido de sorção, ou entalpia diferencial, é necessário para quantificar a energia total utilizada durante os processos de dessorção e adsorção. Tal parâmetro foi calculado a partir da equação de Clausius-Clayperon (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981) (Equação 3.13).

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T_a} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a^2} \quad (3.13)$$

Em que:

a_w = atividade de água (decimal);

T_a = temperatura absoluta (K);

Δh_{st} = calor isostérico líquido de sorção (kJ kg^{-1});

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Integrando a Equação 3.13 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, o calor isostérico líquido de sorção foi determinado para cada teor de água de equilíbrio, conforme a Equação 3.14.

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right)\frac{1}{T_a} + C_1 \quad (3.14)$$

Em que:

C_1 = constante do modelo (adimensional).

O calor isostérico integral de sorção foi obtido pela soma do calor isostérico líquido de sorção e do calor latente de vaporização da água livre, definido pela Equação 3.15.

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = A \exp(BU_e) + L \quad (3.15)$$

Em que:

Q_{st} = calor isostérico integral de sorção (kJ kg^{-1});

U_e = teor de água de equilíbrio (% , b.s.);

A e B = coeficientes do modelo.

O calor latente de vaporização da água livre, necessário ao cálculo do calor isostérico integral de sorção, é obtido em função da temperatura média (\bar{T}) da faixa em estudo (30°C), segundo apresentado na Equação 3.16:

$$L = 2502,2 - 2,39\bar{T} \quad (3.16)$$

Mudanças na entropia diferencial são dadas pela Equação 3.17, conhecida como equação de Gibbs-Helmholtz (RIZVI, 2005).

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (3.17)$$

Em que:

ΔS = entropia diferencial de sorção ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$);

ΔG = energia livre de Gibbs ($\text{kJ kg}^{-1} \text{mol}^{-1}$);

A energia livre de Gibbs, em $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, pode ser calculada pela Equação 3.18. Os sinais “+” e “-” presentes na Equação 3.18 referem-se ao sentido da transferência de calor, sendo atrelado à espontaneidade ou não do processo estudado. Sendo assim, o sinal positivo relata processos de desorção no presente trabalho, enquanto que o sinal negativo está associado aos processos de adsorção.

$$\Delta G = \pm RT_a \ln(a_w) \quad (3.18)$$

Em que:

ΔG = energia livre de Gibbs ($\text{kJ kg}^{-1} \text{mol}^{-1}$);

O efeito de mudanças na sorção da água sobre a energia livre de Gibbs, normalmente é acompanhado de mudanças nos valores do calor isostérico integral. Desta forma, substituindo a Equação 3.17 na Equação 3.18, e rearranjando, tem-se a Equação 3.19:

$$\ln(a_w) = \pm \frac{\Delta h_{st}}{RT_a} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3.19)$$

O calor isostérico líquido de sorção e a entropia diferencial podem ser calculadas a partir da Equação 3.19, plotando os valores do logaritmo neperiano da atividade de água pelo inverso da temperatura, para os respectivos valores do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja.

A dependência linear entre a entalpia e a entropia foi verificada correlacionando os valores calculados de entalpia diferencial de sorção (Δh_{st}) e de entropia (ΔS), conforme a Equação 3.20 (BELL, 1937):

$$\Delta h_{st} = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (3.20)$$

Em que:

T_B = temperatura isocinética (K);

ΔG_B = energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ kg^{-1}).

A temperatura isocinética é uma propriedade característica da superfície do material (AGUERRE; SUAREZ; VIOLAAZ, 1986), sendo descrita pelo coeficiente angular da relação

linear existente entre entalpia e entropia, em que representa a temperatura onde todas as reações ocorrem em série em uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação possa ser válida para a sorção (BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996).

Para confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica (Equação 3.21) das temperaturas utilizadas para determinação das isotermas de sorção (KRUG; HUNTER; GRIEGER, 1976a; 1976b):

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (3.21)$$

Em que:

T_{hm} = média harmônica da temperatura (K);

n = número de temperaturas utilizadas;

T_i = temperatura da i -ésima isoterma (K).

De acordo com Krug, Hunter e Grieger (1976a; 1976b), a compensação química linear ou teoria da compensação só existe se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). Caso $T_B > T_{hm}$, o processo é regido pela entalpia, caso contrário o processo é controlado pela entropia. A temperatura isocinética foi calculada pela Equação 3.22:

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{(m-2, \frac{\alpha}{2})} \sqrt{V_{ar}(T_B)} \quad (3.22)$$

As variáveis \hat{T}_B e $V_{ar}(T_B)$ são definidas pelas equações 3.23 e 3.24, respectivamente.

$$\hat{T}_B = \frac{\sum(\Delta H - \Delta \bar{H})(\Delta S - \Delta \bar{S})}{\sum(\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (3.23)$$

$$V_{ar}(T_B) = \frac{\sum(\Delta H - \Delta \bar{G}_B - \hat{T}_B \Delta S)^2}{(m-2)(\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (3.24)$$

Em que:

m – número de pares de dados de entalpia e entropia;

$\Delta\bar{H}$ - entalpia média (kJ kg^{-1});

$\Delta\bar{S}$ - entropia média ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Se a média harmônica da temperatura T_{hm} se encontra dentro do intervalo calculado da temperatura isocinética T_B , a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção reflete apenas erros experimentais e não a existência de fatores químicos e físicos que regem a teoria da compensação (BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Modelagem matemática da sorção de água dos grãos de soja

As tabelas abaixo apresentam os valores das estimativas dos parâmetros dos modelos ajustados aos dados de teor de água de equilíbrio dos grãos de soja obtidos por dessorção (Tabela 4.1) e adsorção (Tabela 4.2), assim como seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (MRE), desvio padrão da estimativa (SDE), Critério de Informação Akaike (AIC), Critério de Informação Bayesiano (BIC) e distribuição de resíduos.

Tabela 4.1 – Estimativa dos parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico no processo de dessorção dos grãos de soja.

Modelo	Parâmetros*	R^2 (%)	MRE (%)	SDE (decimal)	AIC	BIC	Distribuição dos resíduos
Chung Pfast	a = 44,3681 b = 7,3512 c = 101,8813	95,84	21,71	2,17	92,53	96,51	Tendencioso
Copace	a = 1,1639 b = 0,0055 c = 2,5311	98,64	10,05	1,25	70,45	74,44	Tendencioso
GAB Modificado	a = 5,7397 b = 0,8999 c = 400,5952	98,61	9,90	1,26	70,84	74,82	Aleatório
Halsey Modificado	a = 3,4084 b = 0,0109 c = 1,5445	99,56	7,37	0,71	47,94	51,92	Aleatório
Harkins- Jura	a = 2,2824 b = 0,0059 c = 0,1803	99,14	9,01	0,99	61,30	65,29	Aleatório
Henderson Modificado	a = 0,0003 b = 120,3904 c = 1,2309	97,53	17,09	1,68	82,32	86,30	Tendencioso
Oswin Modificado	a = 11,7057 b = -0,0629 c = 1,9717	99,09	10,01	1,02	62,40	66,39	Aleatório
Smith	a = 4,3370 b = 0,0599 c = 10,8805	98,55	10,62	1,29	71,67	75,66	Tendencioso

Fonte: A autora.

*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste-t.

Tabela 4.2 – Estimativa dos parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico no processo de adsorção dos grãos de soja.

Modelo	Parâmetros*	R ² (%)	MRE (%)	SDE (decimal)	AIC	BIC	Distribuição dos resíduos
Chung Pfof	a = 44,7268 b = 7,3148 c = 121,1709	95,26	24,80	2,31	95,04	99,02	Tendencioso
Copace	a = 1,0121 b = 0,0052 c = 1,6820	98,52	11,23	1,30	72,03	76,01	Tendencioso
GAB Modificado	a = 5,2969 b = 0,9163 c = 396,6801	98,62	10,52	1,26	70,68	74,67	Tendencioso
Halsey Modificado	a = 3,1387 b = 0,0101 c = 1,4746	99,50	8,05	0,76	50,59	54,57	Aleatório
Harkins- Jura	a = 2,1726 b = 0,0058 c = 0,1503	99,16	9,33	0,98	60,73	64,72	Aleatório
Henderson Modificado	a = 0,0003 b = 137,9310 c = 1,1500	97,44	18,36	1,71	82,98	86,96	Tendencioso
Oswin Modificado	a = 10,9182 b = -0,0572 c = 1,8687	98,99	11,18	1,08	64,48	68,47	Aleatório
Smith	a = 3,6431 b = 0,0525 c = 10,8609	98,27	12,32	1,41	75,17	79,15	Tendencioso

Fonte: A autora.

*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste-t.

Analisando as Tabelas 4.1 e 4.2, observa-se que, com exceção do modelo de Chung Pfof, os demais modelos apresentaram valores do coeficiente de determinação (R²) superiores a 96%, para ambos os processos (dessorção e adsorção). Segundo Sheskin (2004), o coeficiente de determinação define o sucesso do modelo ao mesmo tempo em que avalia a variação dos dados experimentais. Todavia, Madamba, Driscoll e Buckle (1996) afirmam que esta medida não deve ser utilizada como critério de avaliação de modelos, por utilizar médias de valores positivos e negativos para modelos não lineares, ocasionando valores extremos. Portanto, a fim de corroborar na seleção do melhor modelo, analisou-se outros parâmetros estatísticos, tais como o erro médio relativo (MRE) e o desvio padrão da estimativa (SDE).

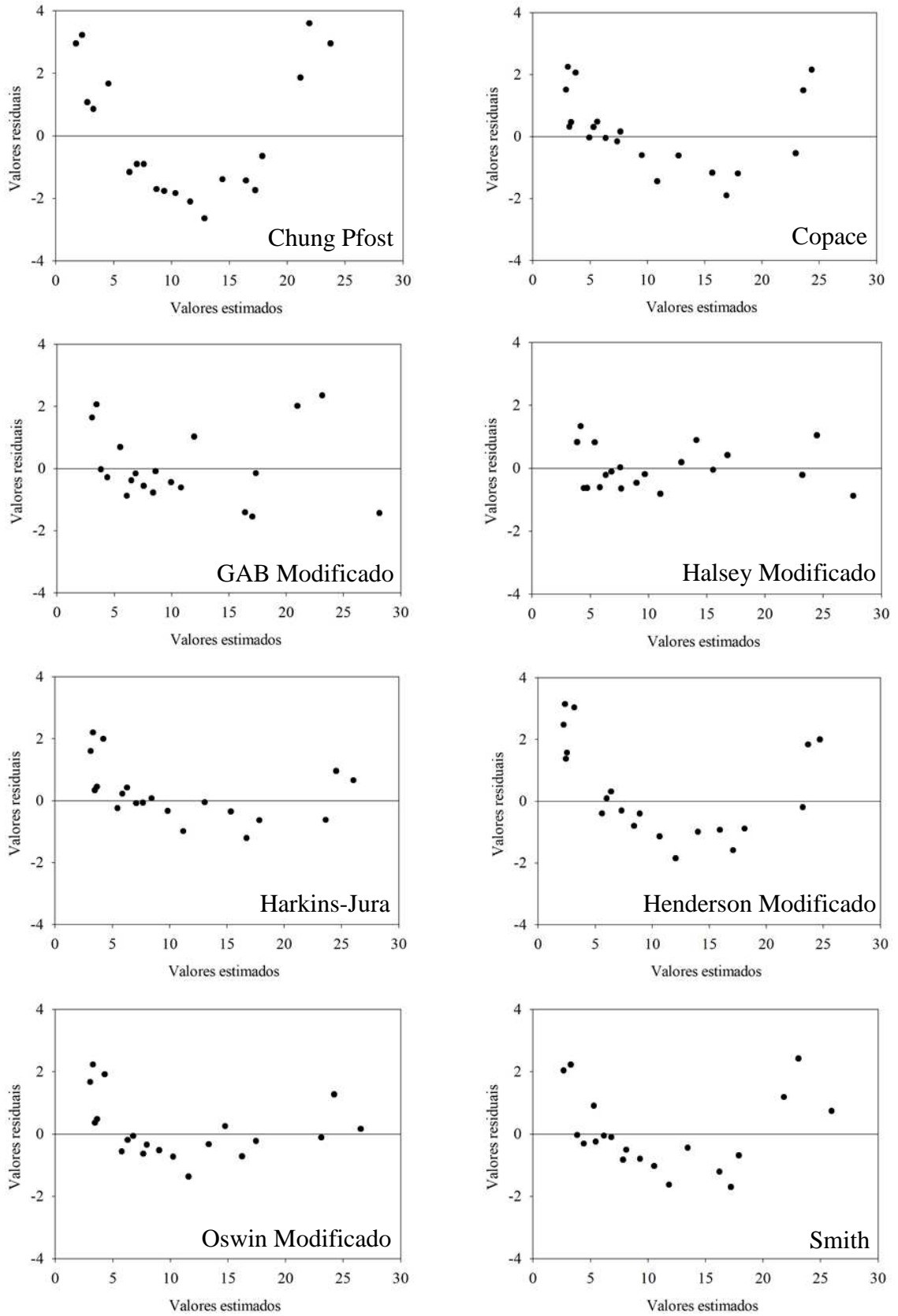
Diversos autores argumentam que um modelo se adequa bem aos dados se o valor do erro médio relativo (MRE) for menor que 10% (MADAMBÁ; DRISCOLL; BUCKLE, 1996; KASHANINEJAD et al., 2007; ROSA; MORAES; PINTO, 2010; COSTA et al., 2015). Segundo Kashaninejad et al. (2007), os valores do erro médio relativo (MRE) indicam desvio dos valores observados em relação à curva estimada pelo modelo. Desta forma, observa-se que na dessorção, os modelos GAB Modificado, Halsey Modificado e Harkins-Jura apresentaram valores satisfatórios de MRE; já na adsorção apenas os modelos Halsey Modificado e Harkins-Jura exibiram magnitudes abaixo de 10%.

Além dos valores do coeficiente de determinação (R^2) e do erro médio relativo (MRE), também foram calculados os valores do desvio padrão da estimativa (SDE). De acordo com Draper e Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do desvio padrão da estimativa. Desta forma, quanto menor for o valor desta variável, melhor será a qualidade de ajuste do modelo em relação aos dados observados. Observou-se que o modelo de Halsey Modificado apresentou as menores magnitudes de SDE, dentre todos os modelos testados, para os processos de dessorção e adsorção.

A fim de utilizar outros parâmetros estatísticos para selecionar o melhor modelo para prever o teor de água de equilíbrio dos grãos de soja, foram determinados os índices AIC e BIC. De acordo com Ferreira Junior et al. (2018), a indicação do melhor modelo pode ser ainda mais precisa, uma vez que esses critérios consideram outros fatores, como a análise da parametrização do grau dos modelos comparados. Emiliano, Vivanco e Menezes (2014) afirmam que valores mais baixos de AIC e BIC indicam melhor ajuste do modelo, em comparação aos demais. Observa-se nas Tabelas 4.1 e 4.2 que o modelo Halsey Modificado foi o que obteve as menores magnitudes desses parâmetros, para dessorção e adsorção. Vários autores utilizaram este critério estatístico para a seleção do modelo matemático que melhor descreve a curva de sorção de produtos agrícolas (FERREIRA JUNIOR et al., 2018; QUEQUETO et al., 2019; SOUZA et al., 2019; FONSECA et al., 2020).

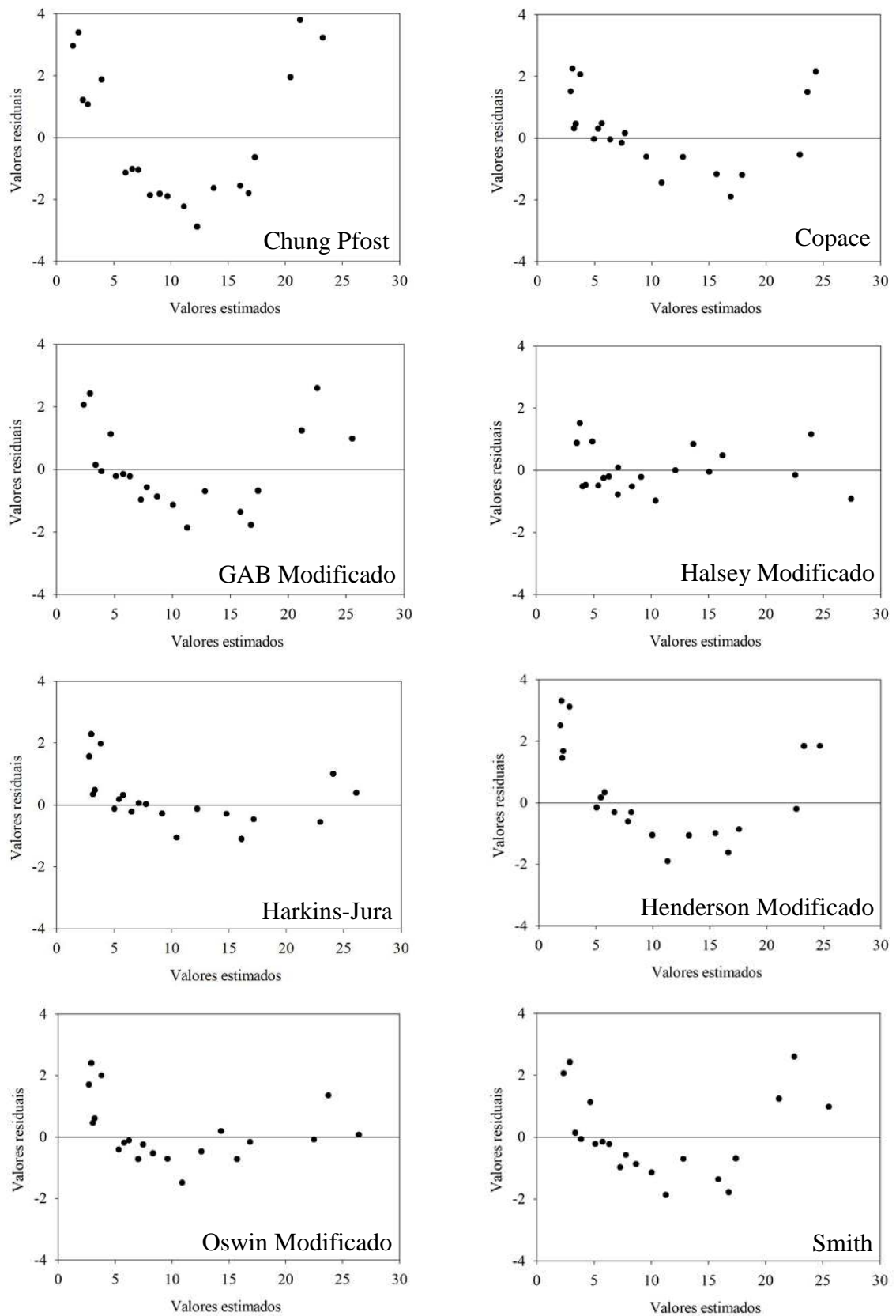
Além dos parâmetros estatísticos avaliados, Baptestini et al. (2017) indicam que seja realizada a análise de dispersão de resíduos, pois o modelo pode exibir distribuição tendenciosa, sendo ineficaz para representar os dados experimentais, apesar de mostrar bons parâmetros estatísticos. Para Corrêa et al. (2014), o modelo deve apresentar os valores residuais próximos da faixa horizontal, em torno do zero, e não formar figuras definidas ou geométricas. Desta forma, a distribuição dos resíduos deve ser avaliada conforme ilustrado nas Figuras 4.1 e 4.2.

Figura 4.1 – Distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos para obtenção do teor de água de equilíbrio de grãos de soja na dessorção.



Fonte: A autora.

Figura 4.2 – Distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos para obtenção do teor de água de equilíbrio de grãos de soja na adsorção.



Fonte: A autora.

Nota-se, pelas Figuras 4.1 e 4.2, que o modelo Halsey Modificado apresentou tendência aleatória de distribuição dos resíduos, na dessorção e adsorção, indicando ajuste mais adequado ao fenômeno da higroscopicidade dos grãos de soja. Desta forma, em razão dos elevados valores de R^2 ; das menores magnitudes de MRE, SDE, AIC e BIC e da aleatoriedade das suas estimativas, recomenda-se o modelo de Halsey Modificado para a representação do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja da variedade DM 68I69 Ipro, obtidos por dessorção e adsorção. O modelo de Halsey Modificado também representou de forma satisfatória a higroscopicidade de farelo de soja (LUZ et al., 2006), sementes de girassol (MACIEL et al., 2015), grãos de soja verde (YANG; ZHU; ZHU, 2015), sementes de colza (LE DUC; DONG HYUK, 2016), grãos de mamona (GONELI et al., 2016b), sementes de abóbora (TEIXEIRA; ANDRADE; DEVILLA, 2018), sementes de chia (BUSTOS-VANEGAS et al., 2018) e farinha de soja (MACIEL et al., 2020).

A literatura indica que o modelo de Halsey Modificado é o melhor para prever o teor de água de equilíbrio de produtos agrícolas que possuem alto teor de óleo e proteína, incluindo sementes de soja (MAZZA; JAYAS, 1991; MACIEL et al., 2015; ABDALLA; ISMAIL; MOHAMED, 2019; MACIEL et al., 2020). Segundo Giner e Gely (2005), isto ocorre porque o comportamento das isotermas de sorção geradas por este modelo se mostra abrupto com aumento do teor de água em valores elevados de umidade relativa do ar.

Na Tabela 4.3 encontra-se a predição dos valores relacionados aos teores de água de equilíbrio (% b.u.) estimados pelo modelo Halsey Modificado, para dessorção e adsorção dos grãos de soja, em diferentes condições de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%), utilizando os coeficientes gerados pelo modelo nas condições experimentais descritas.

Tabela 4.3 – Teores de água de equilíbrio (% b.u.) dos grãos de soja estimados pelo modelo Halsey Modificado, para diferentes condições de temperatura (°C) e umidade relativa (%).

		Umidade relativa (%)																	
		10		20		30		40		50		60		70		80		90	
		U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads	U _e Des	U _e Ads
Temperatura (°C)	5	4,86	4,41	6,06	5,55	7,22	6,68	8,49	7,93	10,01	9,43	11,93	11,35	14,60	14,04	18,81	18,33	27,36	27,19
	8	4,77	4,32	5,94	5,45	7,08	6,55	8,33	7,78	9,82	9,25	11,71	11,14	14,34	13,79	18,49	18,03	26,94	26,78
	10	4,70	4,27	5,86	5,38	6,99	6,47	8,22	7,68	9,70	9,14	11,57	11,01	14,17	13,63	18,28	17,83	26,66	26,52
	12	4,64	4,21	5,78	5,31	6,89	6,39	8,12	7,59	9,57	9,02	11,43	10,87	14,00	13,47	18,07	17,62	26,39	26,25
	14	4,58	4,15	5,71	5,24	6,80	6,30	8,01	7,49	9,45	8,91	11,28	10,74	13,83	13,31	17,86	17,43	26,12	25,98
	16	4,52	4,10	5,63	5,17	6,72	6,22	7,91	7,40	9,33	8,80	11,14	10,61	13,66	13,15	17,65	17,23	25,84	25,72
	18	4,46	4,05	5,56	5,10	6,63	6,14	7,81	7,30	9,21	8,69	11,01	10,48	13,50	13,00	17,45	17,03	25,58	25,46
	20	4,40	3,99	5,48	5,04	6,54	6,07	7,71	7,21	9,10	8,58	10,87	10,35	13,33	12,84	17,25	16,84	25,31	25,20
	22	4,34	3,94	5,41	4,97	6,46	5,99	7,61	7,12	8,98	8,48	10,73	10,23	13,17	12,69	17,05	16,65	25,04	24,94
	24	4,28	3,89	5,34	4,91	6,37	5,91	7,51	7,03	8,87	8,37	10,60	10,10	13,01	12,54	16,85	16,46	24,78	24,68
	26	4,22	3,84	5,27	4,84	6,29	5,83	7,41	6,94	8,75	8,27	10,47	9,98	12,85	12,39	16,65	16,27	24,52	24,43
	28	4,17	3,79	5,20	4,78	6,21	5,76	7,32	6,85	8,64	8,16	10,33	9,85	12,70	12,24	16,46	16,08	24,26	24,18
	30	4,11	3,74	5,13	4,72	6,12	5,69	7,22	6,76	8,53	8,06	10,20	9,73	12,54	12,09	16,27	15,90	24,00	23,93
	32	4,06	3,69	5,06	4,66	6,04	5,61	7,13	6,68	8,42	7,96	10,08	9,61	12,39	11,95	16,08	15,72	23,75	23,68
	34	4,00	3,64	4,99	4,60	5,96	5,54	7,04	6,59	8,31	7,86	9,95	9,49	12,24	11,80	15,89	15,54	23,49	23,43
	36	3,95	3,59	4,93	4,54	5,89	5,47	6,94	6,51	8,21	7,76	9,82	9,38	12,09	11,66	15,70	15,36	23,24	23,18
38	3,89	3,55	4,86	4,48	5,81	5,40	6,85	6,43	8,10	7,66	9,70	9,26	11,94	11,52	15,52	15,18	22,99	22,94	
40	3,84	3,50	4,80	4,42	5,73	5,33	6,77	6,34	8,00	7,56	8,58	9,14	11,79	11,38	15,33	15,00	22,74	22,70	

Fonte: A autora.

Em que: U_e Des – teor de água de equilíbrio na dessorção (% b.u.); U_e Ads – teor de água de equilíbrio na adsorção (% b.u.).

A Tabela 4.3 foi construída com o propósito de oferecer suporte às unidades armazenadoras que utilizam a técnica de aeração para prevenir ou solucionar problemas de conservação de grãos de soja estocados em silos e/ou graneleiros. Nota-se que os teores de água, para dessorção e adsorção, já se encontram em base úmida (% , b.u.). A adequada operação do sistema de aeração requer conhecimento sobre as condições higroscópicas da massa de grãos e psicrométricas do ar. Por exemplo, se a temperatura e umidade relativa do ar forem de 24 °C e 70 %, respectivamente, ao final do processo de aeração, o teor de água da soja armazenada será de 13,01 (% , b.u.) no processo de secagem (dessorção) e 12,54% (b.u.) no reumedecimento (adsorção) (Tabela 4.3). Para as operações de aeração, a condição psicrométrica do ar de secagem deve ser equalizada para o alcance do teor de água final desejado.

A equalização do ar de secagem consiste no ajuste da temperatura e da umidade relativa, que resultarão no teor de água de equilíbrio desejado. No entanto, dependendo da potência do ventilador empregado, com a passagem do ar pelo equipamento, a temperatura pode aumentar de 2 a 4 °C, sendo frequentemente considerado o valor de 2 °C. Na Tabela 4.4 é exemplificada a redução da umidade relativa mediante ao aquecimento do ar ambiente em 2 e 4 °C.

Tabela 4.4 – Valores de umidade relativa do ar após aquecimento do ar ambiente proporcionado pelo ventilador.

Temperatura do ar ambiente (°C)	Umidade relativa do ar ambiente (%)	Aquecimento do ar (°C)	
		2	4
22	60	53,2	47,2
	70	62,0	55,1
	80	70,9	62,9
	90	79,8	70,8
24	60	53,3	47,4
	70	62,2	55,3
	80	71,0	63,2
	90	80,0	71,0
26	60	53,4	47,5
	70	62,3	55,4
	80	71,1	63,4
	90	80,0	71,3

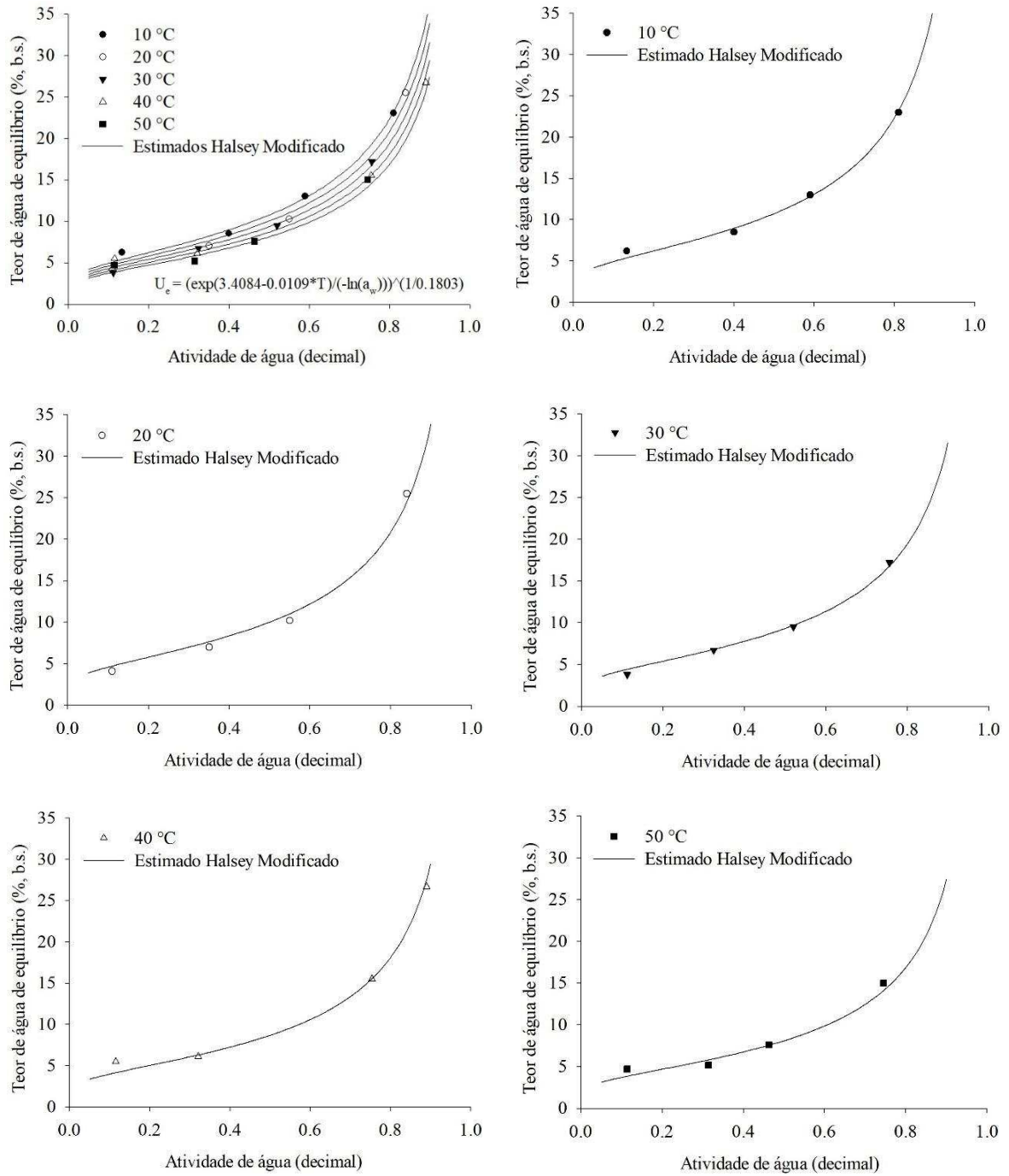
Fonte: A autora.

As umidade relativas do ar aquecido visualizadas na Tabela 4.4 foram calculadas de acordo com uma sequência de equações psicrométricas do ar, sendo elas: pressão atmosférica local, pressão de vapor de saturação no ponto de estado 1, pressão de vapor no ponto de estado 1, razão de mistura no ponto de estado 1, temperatura do ar aquecido, pressão de vapor de saturação do ponto de estado 2 e umidade relativa do ar aquecido no ponto de estado 2.

Por meio da construção das Tabelas 4.3 e 4.4, é possível definir estratégias para a equalização das condições psicrométricas do ar de secagem. Por exemplo, caso a temperatura e umidade relativa do ar ambiente seja de 22 °C e 80%, respectivamente, o teor de água de equilíbrio dos grãos de soja será de 17,05 (% b.u.) para dessorção e 16,65 (% b.u.) para adsorção (Tabela 4.3). Com o aquecimento do ar em mais 2 °C, a temperatura e umidade relativa do ar passarão para 24 °C e 70,9% (Tabela 4.4.). Nestas condições, o teor de água de equilíbrio aproximado dos grãos será de 13,01 (% b.u.) para dessorção e 12,54 (% b.u.) para adsorção (Tabela 4.3). Diante do exposto e considerando este aquecimento proporcionado pelas pás do ventilador, é possível uniformizar a condição psicrométrica do ar para as operações de aeração dos grãos de soja.

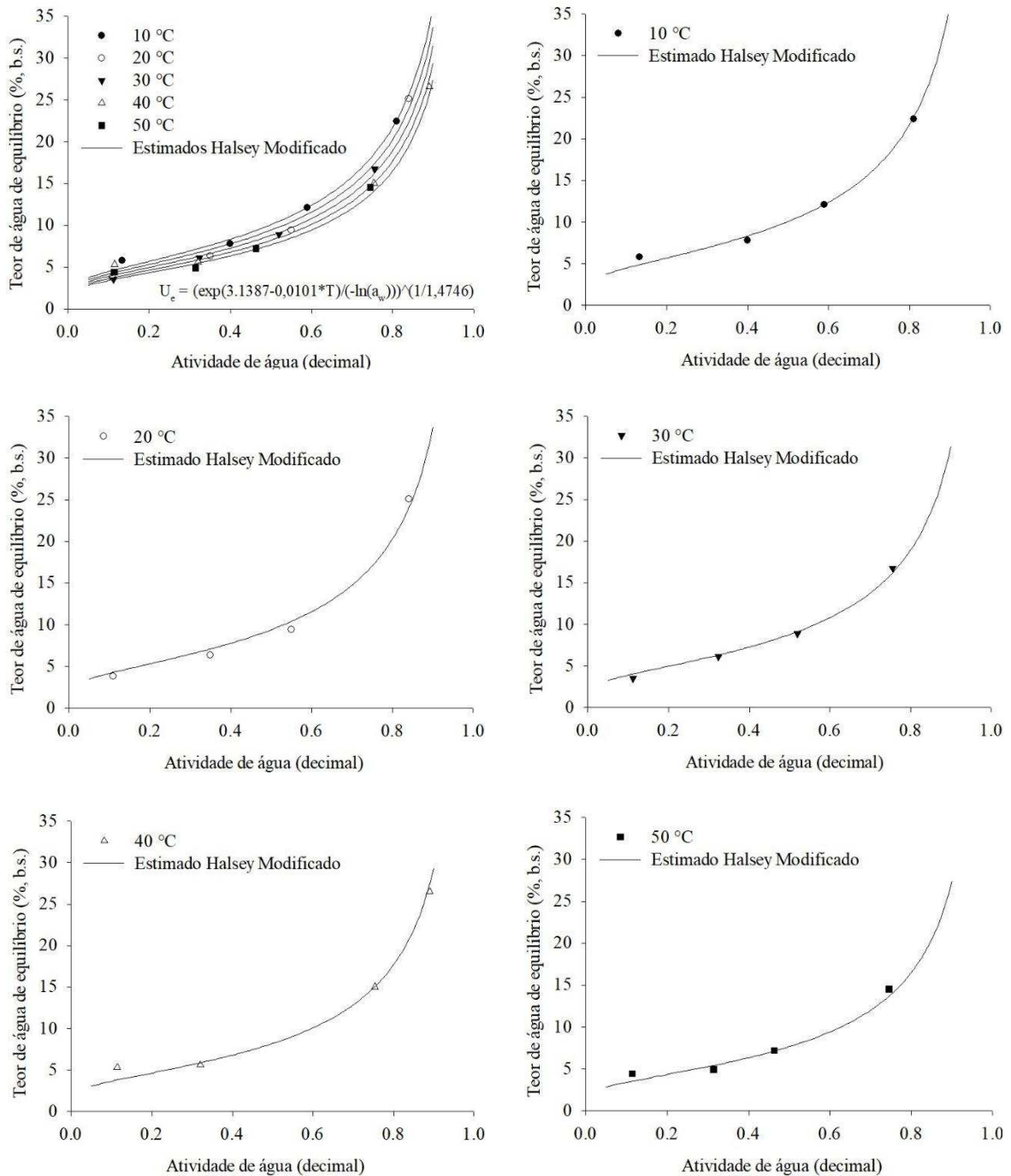
Nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentadas as isotermas estimadas pelo modelo de Halsey Modificado e os resultados experimentais do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja, obtidos por dessorção e adsorção, para todas as temperaturas avaliadas.

Figura 4.3 – Valores observados e estimados pelo modelo Halsey Modificado, dos teores de água de equilíbrio de desorção da soja, para todas as temperaturas avaliadas.



Fonte: A autora.

Figura 4.4 – Valores observados e estimados pelo modelo Halsey Modificado, dos teores de água de equilíbrio de adsorção da soja, para todas as temperaturas avaliadas.



Fonte: A autora.

Analisando as Figuras 4.3 e 4.4, verifica-se adequada correspondência entre os dados estimados pelo modelo escolhido (Halsey Modificado) e os dados observados experimentalmente, para todas as temperaturas estudadas, em ambos os processos (dessorção e adsorção). Além disso, é possível perceber acréscimo do teor de água de equilíbrio com

aumento da atividade de água, para um valor constante de temperatura. Segundo Alpizar-Reyes et al. (2017), isto ocorre devido à redução da pressão de vapor interna dos grãos de soja quando submetidos à baixos valores de umidade relativa. Em consequência, o teor de água de equilíbrio aumenta quase linearmente entre atividade de água baixa à intermediária (0,0 – 0,4). No entanto, para altos valores de atividade de água (0,6 – 1,0), o teor de água de equilíbrio aumenta rapidamente, visto que a absorção física da água em locais fortemente ativos ocorre em baixa umidade relativa; enquanto que em condições de alta umidade relativa, a água é ligada apenas à superfície do material (VISHWAKARMA; SHIVHARE; NANDA, 2011).

Ainda averiguando as Figuras 4.3 e 4.4, nota-se efeito da temperatura sob as isotermas de sorção dos grãos de soja, uma vez que, com o aumento da temperatura para um valor constante de atividade de água, ocorre redução do teor de água de equilíbrio dos grãos. De acordo com McLaughlin e Magee (1998), essa tendência é explicada pelo estado de excitação das moléculas. Sob altas temperaturas, as forças atrativas entre as moléculas são menores devido ao aumento da energia cinética da água, permitindo que ocorra quebra da ligação entre a água e os locais de sorção, o que reduz o teor de água do produto.

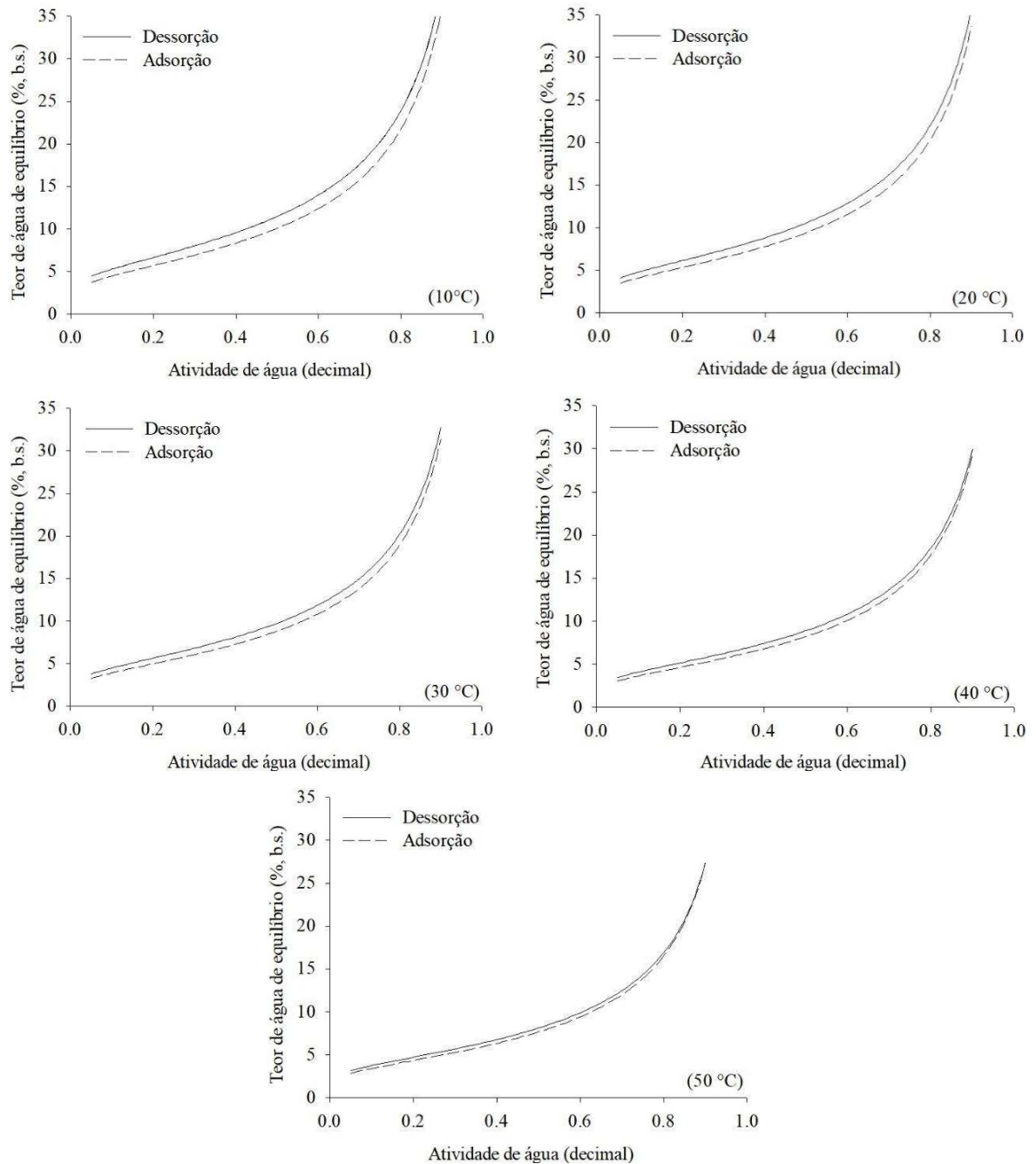
Com o intuito de preservar as características qualitativas e quantitativas dos grãos durante o armazenamento, e limitar o desenvolvimento de indesejáveis reações químicas e crescimento de microrganismos, a atividade de água dos produtos agrícolas deve estar abaixo de 0,70 durante a armazenagem (RÉBUFA; PANY; BOMBARDA, 2018). Os limites de teor de água seguros para armazenamento dos grãos de soja nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C, que promovam atividade de água abaixo de 0,70 são de 15,5; 15,0; 13,0; 13,0; 10,2 (% b.s.) para dessorção, e de 15,0; 14,5; 12,1; 12,1 e 9,4 (% b.s.) para adsorção, respectivamente.

Observa-se, nas Figuras 4.3 e 4.4, que as isotermas obtidas por dessorção e adsorção apresentaram formato tipo “J”, também conhecida como isoterma do tipo III (IUPAC, 1985). Segundo Costa, Resende e Oliveira (2013), as isotermas do tipo III indicam que os principais constituintes do produto (solutos) apresentam pouca afinidade pelas moléculas de água, como é o caso dos grãos de soja, que possuem expressivo teor de lipídio em sua constituição. Yang, Zhu e Zhu (2015), avaliando o teor de água de equilíbrio de grãos de soja verde, também encontraram comportamento tipo III nas isotermas estimadas pelo modelo Halsey Modificado. Apesar desta constatação, observa-se na literatura que para a maioria dos produtos agrícolas, em especial para materiais alimentares ricos em amido, as isotermas apresentam forma típica sigmoideal, denominada isoterma do tipo II (ALPIZAR-REYES et al., 2017; IORFA et al., 2018).

4.2 Avaliação da histerese

Na Figura 4.5 são apresentadas as isotermas de dessorção e adsorção estimadas pelo modelo de Halsey Modificado, para uma mesma temperatura.

Figura 4.5 – Valores estimados pelo modelo Halsey Modificado das isotermas de dessorção e adsorção dos grãos de soja, em cada temperatura avaliada.



Fonte: A autora.

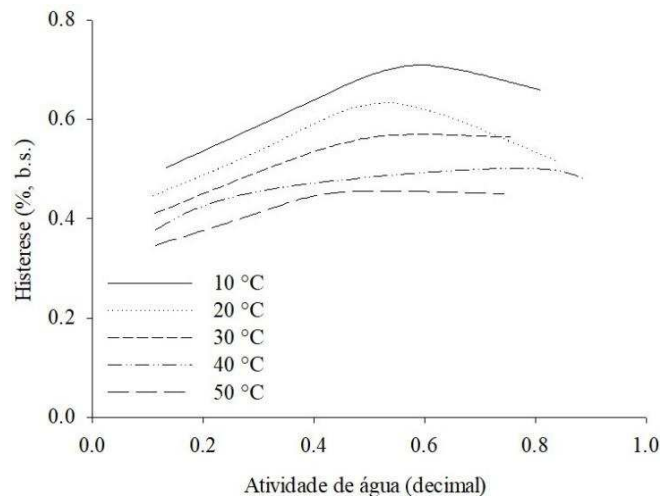
Na Figura 4.5 verifica-se que os valores do teor de água de equilíbrio obtidos por dessorção são maiores do que os obtidos por adsorção, evidenciando o fenômeno de histerese na faixa de temperatura estudada. Nota-se também uma tendência de executar um ciclo fechado (ciclo da histerese) entre os limites inferior e superior de atividade de água, conforme a temperatura aumenta. Tal ocorrência também foi verificada por Oyelade et al. (2008) e Bingol, Prakash e Pan (2012), avaliando as isotermas de sorção de grãos de milho e grãos de arroz, respectivamente.

Diversos autores explicam o fenômeno da histerese. Rizvi (2005) afirma que a histerese está relacionada à natureza e ao estado dos componentes de um alimento, refletindo seu potencial para rearranjos estruturais e conformacionais, além de alterar a acessibilidade de locais polares energeticamente favoráveis. Vazquea, Chenlo e Moreira (2003) argumentam que a histerese participa de um processo irreversível de alterações físico-químicas em alimentos desidratados, influenciando diretamente a sua qualidade e estabilidade final. Iglesias e Chirife (1976) reconhecem que não é possível dar uma explicação única ao fenômeno da histerese, porque os alimentos são uma combinação complexa de vários componentes, que podem não apenas absorver a água independentemente, mas também interagir entre si.

Uma das teorias mais utilizadas para explicar tal fenômeno sugere que, em condições de elevada quantidade de água, os locais de sorção da estrutura molecular do material estão quase todos completos com água adsorvida. Após a secagem, os locais de sorção disponíveis vão se reduzindo, juntamente com o encolhimento do produto. Isso faz com que ocorra redução da capacidade de ligação da água durante uma adsorção futura (MOHSENIN, 1986). Tal fenômeno cria uma situação complexa para o correto controle da armazenagem de grãos, uma vez que no interior do silo a massa de grãos pode apresentar-se por alguns momentos em dessorção, outros em adsorção, criando uma certa desordem, difícil de ser interpretada pelos sistemas de monitoramento atuais.

Na Figura 4.6 é possível constatar o efeito da temperatura e da atividade de água na variação da histerese (teor de água de equilíbrio da dessorção menos teor de água de equilíbrio da adsorção) dos grãos de soja, estimadas pelo modelo Halsey Modificado.

Figura 4.6 – Efeito da temperatura e da atividade de água na variação da histerese dos grãos de soja estimadas pelo modelo Halsey Modificado.



Fonte: A autora.

Neste estudo, o fenômeno de histerese é observado em toda a faixa de atividade de água, para todas as temperaturas testadas, elevando-se em valores intermediários (0,4 – 0,6) de atividade de água (Figura 4.6). Constata-se ainda que a magnitude da histerese diminui à medida que a temperatura aumenta, conforme verificado por diversos autores (CORRÊA et al., 2014; AVIARA et al., 2016; GONELI et al., 2016b; BAPTESTINI et al., 2017; BUSTOS-VANEGAS et al., 2018; JIAN et al., 2018; SILVA; RODOVALHO; SILVA, 2018; TORRES; CHENLO; MOREIRA, 2018; ZEYMER et al., 2019). Tal comportamento pode ser atribuído ao aumento da elasticidade das paredes capilares e da maior capacidade de formar ligações de hidrogênio entre a matéria seca e a água contida no grão.

4.3 Propriedades termodinâmicas

Através do modelo de Halsey Modificado e dos seus coeficientes gerados pela modelagem matemática, foram obtidos os valores de atividade de água (decimal) para dessorção e para adsorção, por meio das Equações 4.1 e 4.2, respectivamente:

$$a_w = \exp\{-[\exp(3,4084^* - (0,0109^* \cdot T))]/U_e^{1,5445^*}\} \quad (4.1)$$

$$a_w = \exp\{-[\exp(3,1387^* - (0,0101^* \cdot T))]/U_e^{1,4746^*}\} \quad (4.2)$$

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste “t”.

Em que: U_e – teor de água de equilíbrio (% b.s.); a_w - atividade de água (decimal) e T – temperatura (°C).

Os dados de atividade de água estimados pelo modelo Halsey Modificado nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C e teores de água de equilíbrio entre 3,80 e 26,70 (% , b.s.) para dessorção e 3,50 a 26,50 (% , b.s.) para adsorção estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente. Estes dados foram posteriormente utilizados na determinação dos valores da entalpia diferencial e entropia diferencial de dessorção e adsorção dos grãos de soja.

Tabela 4.5 – Valores da atividade de água (decimal) no processo de dessorção, estimados pelo modelo Halsey Modificado, em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja.

U _e (% , b.s.)	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	50
3,80	0,0318	0,0454	0,0624	0,0830	0,1073
4,10	0,0466	0,0639	0,0848	0,1094	0,1374
4,70	0,0835	0,1078	0,1356	0,1666	0,2004
5,20	0,1196	0,1488	0,1811	0,2159	0,2528
5,50	0,1426	0,1743	0,2086	0,2452	0,2834
6,10	0,1902	0,2256	0,2630	0,3018	0,3414
6,20	0,1982	0,2341	0,2718	0,3109	0,3507
6,70	0,2379	0,2758	0,3149	0,3547	0,3947
7,00	0,2613	0,3001	0,3397	0,3796	0,4195
7,60	0,3067	0,3464	0,3864	0,4261	0,4653
8,50	0,3700	0,4099	0,4493	0,4879	0,5253
9,50	0,4329	0,4718	0,5098	0,5464	0,5815
10,20	0,4722	0,5102	0,5468	0,5819	0,6153
13,00	0,5970	0,6296	0,6603	0,6892	0,7161
15,00	0,6613	0,6901	0,7170	0,7420	0,7651
15,50	0,6749	0,7028	0,7288	0,7530	0,7753
17,20	0,7155	0,7406	0,7639	0,7854	0,8052
23,00	0,8076	0,8256	0,8420	0,8571	0,8708
25,50	0,8334	0,8492	0,8636	0,8768	0,8887
26,70	0,8439	0,8588	0,8724	0,8847	0,8959

Fonte: A autora.

Em que: U_e – teor de água de equilíbrio (% , b.s.).

Tabela 4.6 – Valores de atividade de água (decimal) no processo de adsorção, estimados pelo modelo Halsey Modificado, em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja.

U _e (%, b.s.)	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	50
3,50	0,0374	0,0513	0,0683	0,0885	0,1117
3,80	0,0544	0,0720	0,0928	0,1167	0,1435
4,40	0,0958	0,1201	0,1473	0,1772	0,2093
4,90	0,1352	0,1639	0,1951	0,2284	0,2633
5,30	0,1682	0,1997	0,2333	0,2684	0,3047
5,60	0,1933	0,2264	0,2613	0,2974	0,3342
5,80	0,2100	0,2441	0,2796	0,3161	0,3532
6,10	0,2348	0,2700	0,3063	0,3433	0,3806
6,30	0,2512	0,2870	0,3236	0,3608	0,3981
7,20	0,3215	0,3587	0,3959	0,4329	0,4693
7,80	0,3648	0,4021	0,4390	0,4752	0,5105
8,90	0,4360	0,4723	0,5077	0,5420	0,5750
9,40	0,4650	0,5006	0,5351	0,5683	0,6001
12,10	0,5899	0,6207	0,6499	0,6775	0,7034
14,50	0,6675	0,6941	0,7189	0,7422	0,7638
15,00	0,6808	0,7065	0,7306	0,7530	0,7739
16,70	0,7203	0,7434	0,7649	0,7850	0,8035
22,40	0,8083	0,8251	0,8405	0,8547	0,8677
25,10	0,8353	0,8499	0,8634	0,8757	0,8869
26,50	0,8470	0,8606	0,8732	0,8847	0,8952

Fonte: A autora.

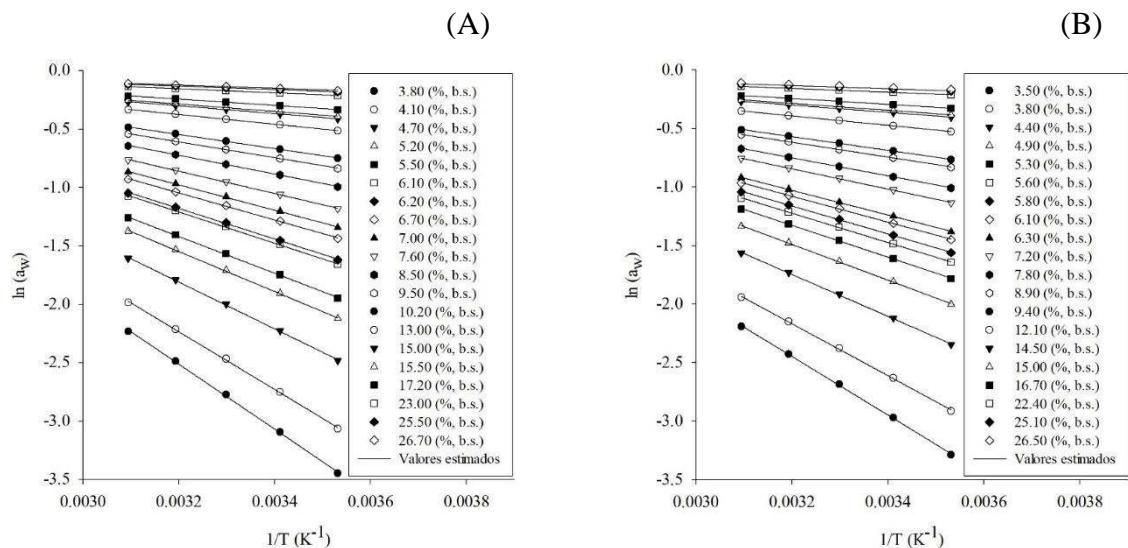
Em que: U_e – teor de água de equilíbrio (% , b.s.).

Através dos dados obtidos nas Tabelas 4.5 e 4.6, é possível verificar acréscimo da atividade de água à medida que o teor de água de equilíbrio e/ou a temperatura aumentam, indicando aumento da disponibilidade de água no produto. Resultados similares foram verificados por Teixeira, Andrade e Devilla (2018), para sementes de abóbora nas temperaturas de 20, 30, 55 e 70 °C; por Zeymer et al. (2018a) para sementes de alface nas temperaturas de

10, 20, 30, 40 e 50 °C; e por Campos et al. (2019), para sementes de girassol, nas temperaturas de 10, 25, 40 e 55 °C.

Com base nos dados de atividade de água, o calor isostérico líquido de sorção foi determinado a partir dos coeficientes angulares das curvas geradas pelo gráfico que relaciona $\ln(a_w)$ versus $1/T$ (K^{-1}) (Figura 4.7), conforme indicado na Equação 3.14, para diferentes teores de água de equilíbrio da dessorção (A) e adsorção (B).

Figura 4.7 – Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal) em função dos valores de $1/T$ (K^{-1}) para os teores de água de equilíbrio da dessorção (A) e adsorção (B) dos grãos de soja.

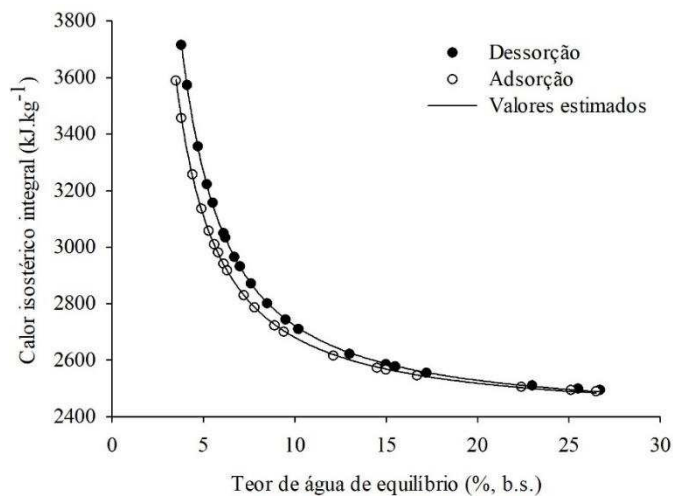


Fonte: A autora.

Os valores do calor isostérico dos grãos de soja foram obtidos a partir da determinação dos coeficientes angulares da regressão linear, aplicada à Equação 3.15. De acordo com a Equação 3.16, a temperatura média empírica usada para o cálculo do calor latente de vaporização da água livre foi de 30 °C, resultando em 2.430,50 kJ kg^{-1} .

A Figura 4.8 apresenta os valores observados e estimados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção em função do teor de água de equilíbrio.

Figura 4.8 – Valores observados e estimados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção dos grãos de soja.



Fonte: A autora.

Na Figura 4.8, observa-se que o calor isostérico integral de dessorção e adsorção aumentou exponencialmente com a redução do teor de água de equilíbrio. Segundo Aviara e Ajibola (2002), este comportamento confirma o fato de que nos produtos com maior teor de água, a força de ligação entre as moléculas de água e a matéria seca diminui sensivelmente. Al-Muhtaseb, McMin e Magee (2004) argumentam que em baixos teores de água, existem sítios de sorção com elevada energia de interação, no qual as moléculas de água se concentram, formando a camada monomolecular. À medida que a água vai se ligando quimicamente aos sítios de sorção altamente ativos, ela passa a ser sorvida em locais com menor energia de interação (elevados teores de água) e, conseqüentemente, menor calor isostérico de sorção (WANG; BRENAN, 1991).

Verifica-se também, pela Figura 4.8, que os valores do calor isostérico integral de dessorção apresentaram-se superiores ao calor isostérico integral de adsorção. No entanto, os mesmos tendem a ser similares e constantes em elevados teores de água de equilíbrio. Tal comportamento indica que o processo de dessorção necessita de menor quantidade de energia para ocorrer, quando comparado à adsorção, conforme descrito por Iglesias e Chirife (1976). Os mesmos resultados foram corroborados por Bonner e Kenney (2013) para grãos de sorgo; por Corrêa et al. (2017) para grãos de feijão e por Bustos-Vanegas et al. (2018) para sementes de chia.

Segundo McMinn e Magee (2003), o conhecimento da magnitude do calor isostérico integral de sorção, para um teor de água específico, fornece uma indicação do estado da água que está sorvida no produto, além de servir como uma medida da estabilidade física, química e biológica do alimento a uma dada condição de armazenamento. Os valores do calor isostérico integral de dessorção e adsorção para grãos de soja variaram de 3.715,71 a 2.493,76 kJ kg⁻¹ para uma faixa de teor de água de 3,80 a 26,70 (% b.s.), enquanto os valores do calor isostérico integral de adsorção na faixa de teor de água de 3,50 a 26,50 (% b.s.), variaram de 3.588,88 a 2.489,02 kJ kg⁻¹. Estes valores estão coerentes com os encontrados por Goneli et al. (2016a), onde os autores trabalharam com grãos de mamona na faixa de teor de água de 4,77 a 19,91 (% b.s.) para dessorção e 4,34 a 11,82 (% b.s.) para adsorção e obtiveram valores do calor isostérico integral de 3.324 a 2.486 kJ kg⁻¹ e 3.139 a 2.479 kJ kg⁻¹, respectivamente.

Na Tabela 4.7 são apresentadas as equações ajustadas aos dados experimentais do calor isostérico integral de dessorção e adsorção dos grãos de soja. Observa-se que as equações utilizadas se mostraram satisfatórias para descrever o fenômeno, apresentando elevado coeficiente de determinação (R²) e significância estatística dos coeficientes.

Tabela 4.7 – Equações ajustadas aos dados experimentais do calor isostérico integral (Q_{st}), em kJ kg⁻¹, para dessorção e adsorção dos grãos de soja, em função do teor de água (U_e, % b.s.).

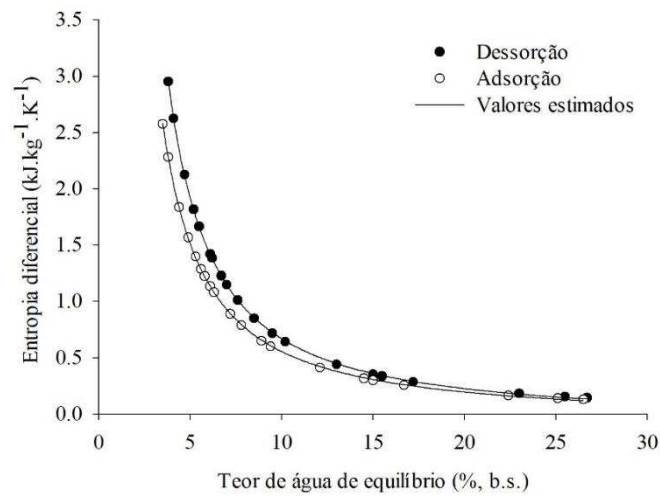
Processo	Equação de regressão	R ² (%)
Dessorção	$Q_{st} = 2.388,16^* + (2.290,78^*/U_e) + (10.539,31^*/U_e^2)$	99,98
Adsorção	$Q_{st} = 2.391,58^* + (2.184,11^*/U_e) + (7.077,67^*/U_e^2)$	99,99

Fonte: A autora.

*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste “t”.

Os valores observados e estimados da entropia diferencial de dessorção e adsorção, em kJ kg⁻¹ K⁻¹, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) dos grãos de soja, estão apresentados na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Valores observados e estimados da entropia diferencial de dessorção e adsorção dos grãos de soja.



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 4.9 que a entropia diferencial obteve tendência similar ao calor isostérico integral de sorção. Tal semelhança era prevista, visto que a geração de entropia está condicionada à transferência de calor entre dois sistemas, sendo sua magnitude sempre proporcional ao calor transferido em uma mesma temperatura (ZEYMER et al., 2018b). Desta forma, como o calor transferido na dessorção é maior que na adsorção, suas magnitudes serão sempre maiores. Resultados semelhantes foram observados por Aviara et al. (2016) e Silva, Rodvalho e Silva (2018), no qual avaliaram as propriedades termodinâmicas na dessorção e adsorção de grãos de milho e sementes de pimenta, respectivamente.

Ainda analisando a Figura 4.9 nota-se que a magnitude dos valores de entropia diferencial de dessorção foi maior do que na adsorção. Segundo Al-Muhtaseb, McMinn e Magee (2004), a entropia diferencial de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis a um nível específico de energia, indicando o estado de mobilidade das moléculas de água no produto. Dessa forma, os resultados encontrados neste trabalho indicam que as moléculas de água possuem maior mobilidade durante a dessorção do que na adsorção. Ainda de acordo com a Figura 4.9, percebe-se que para teores de água elevados, ocorre redução nos valores de entropia diferencial, com tendência a se estabilizar, pois seus sítios ativos tendem a saturar. Neste trabalho, supõe-se que a estabilidade máxima dos grãos de soja corresponda à zona mínima de entropia diferencial, pois nesse ponto as moléculas de água estão bem organizadas e menos disponíveis para participar de reações de deterioração (GONELI et al., 2010; SOUZA et al., 2015).

A entropia diferencial de dessorção e adsorção está fortemente relacionada com o teor de água dos grãos de soja, apresentando valores de 2,95 a 0,15 $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ para teores de água de dessorção entre 3,80 a 26,70 (% b.s.); e 2,58 a 0,13 $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, para teores de água de adsorção na faixa de 3,50 a 26,50 (% b.s.). Esses valores correspondem à entropia diferencial máxima e mínima, em que é possível observar mudanças na ordenação das moléculas de água, com o aumento do teor de água dos grãos de soja. De acordo com Chinachoti (1998), suspeita-se que as isotermas de sorção afetem as propriedades dos grãos, pois a água que atua como solvente parece conferir mobilidade aos constituintes químicos do produto por dissolução, afetando diretamente a magnitude da entropia do processo.

Nota-se, na Tabela 4.8, que assim como ocorreu com o calor isostérico integral de sorção, as equações que relacionam a entropia diferencial de dessorção e adsorção apresentaram valores satisfatórios do coeficiente de determinação (R^2), indicando que houve boa correspondência entre os dados observados e estimados pelas equações propostas.

Tabela 4.8 – Equações ajustadas aos dados experimentais da entropia diferencial, em $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, para dessorção e adsorção dos grãos de soja, em função do teor de água (U_e , % b.s.).

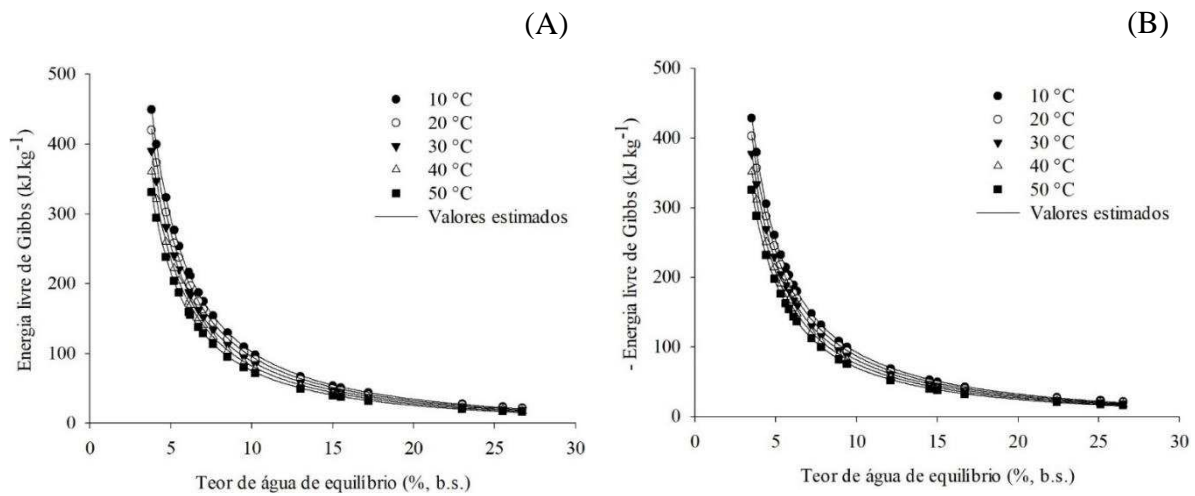
Processo	Equação de regressão	R^2 (%)
Dessorção	$\Delta S = -0,10^* + (5,26^*/U_e) + (24,21^*/U_e^2)$	99,97
Adsorção	$\Delta S = -0,09^* + (4,86^*/U_e) + (15,74^*/U_e^2)$	99,99

Fonte: A autora.

*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste “t”.

Na Figura 4.10 são apresentados os valores observados e estimados da energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}), em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) para os grãos de soja, obtidos por dessorção (B) e adsorção (A), respectivamente.

Figura 4.10 – Valores observados e estimados da energia livre de Gibbs na dessorção (A) e adsorção (B) dos grãos de soja.



Fonte: A autora.

Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre de Gibbs de um produto é o parâmetro indicativo da afinidade entre o produto e a água, pois fornece informações sobre a espontaneidade do processo. Quando se trata de um processo não espontâneo, a energia livre de Gibbs é positiva, a entropia é negativa e a entalpia é positiva. Por conseguinte, processos espontâneos apresentam entropia positiva e entalpia negativa e, portanto, a energia livre de Gibbs é negativa (MCMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005).

Analisando a Figura 4.10, verifica-se que os valores da energia livre de Gibbs foram positivos para dessorção (A) e negativos para adsorção (B), indicando que o processo de dessorção é endotérmico e não espontâneo; enquanto que a adsorção é exotérmica e espontânea. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Zeymer et al. (2018b) avaliando as propriedades termodinâmicas de grãos de arroz em casca.

De acordo com Nayak e Pandey (2000), mudanças na energia livre de Gibbs durante a troca de água entre o produto e o meio que o envolve é a energia necessária para transferir as moléculas de água do estado gasoso para uma superfície sólida, ou vice-versa. Esse valor pode ser considerado como a medida do trabalho realizado pelo sistema para conduzir o processo de dessorção ou adsorção. O equilíbrio é alcançado quando o gradiente da energia livre de Gibbs for zero.

É possível notar pela Figura 4.10 que a energia livre de Gibbs nos processos de dessorção e adsorção diminuiu com o aumento do teor de água, tendendo a se estabilizar em

altos teores de água de equilíbrio. Portanto, pode-se alegar que menos trabalho foi necessário para tornar os locais de sorção disponíveis, em baixos valores de energia livre de Gibbs para todas as temperaturas avaliadas (SOUSA et al., 2015). Essa tendência foi também observada por Souza et al. (2015) para casca de manga, Costa et al. (2016) para casca de jaboticaba, Zeymer et al. (2018b) para grãos de arroz, Bustos-Vanegas et al. (2018) para sementes de quinoa e Campos et al. (2019) para sementes de girassol.

As equações ajustadas da energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}), em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para dessorção e adsorção, estão apresentadas na Tabela 4.9. Verifica-se, através dos valores do coeficiente de determinação (R^2) e nível de significância, boa correspondência entre os dados observados e estimados pelas equações propostas.

Tabela 4.9 – Equações de regressão ajustadas aos valores experimentais da energia livre de Gibbs (ΔG) para dessorção e adsorção dos grãos de soja, em função do teor de água (U_e , % b.s.) e da temperatura (T , $^{\circ}\text{C}$).

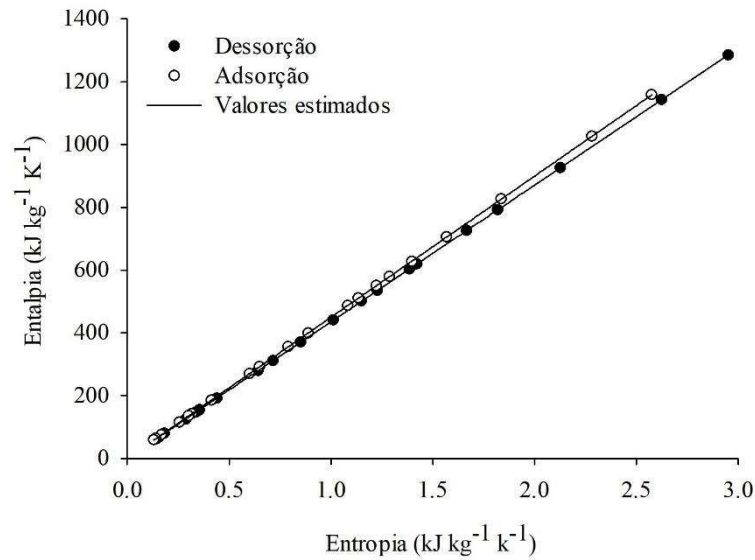
Equação de regressão	R^2 (%)
Dessorção	
$\Delta G = (0,0972 * T - 15,774) + (-5,2615 * T + 853,55 / U_e)$ $+ (-24,211 * T + 3925,9 / U_e^2)$	99,98
Adsorção	
$\Delta G = (0,0867 * T - 15,277) + (-4,858 * T + 857,06 / U_e)$ $+ (-15,742 * T + 2777,6 / U_e^2)$	99,98

Fonte: A autora.

*Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste “t”.

Na Figura 4.11 são apresentados os valores da entalpia diferencial em função dos valores da entropia diferencial de sorção, para os processos de dessorção e adsorção. Os valores de entalpia e entropia diferencial foram determinados utilizando-se a Equação 3.19 para cada teor de água de equilíbrio obtido. Considerou-se que, para um determinado valor de teor de água, a entalpia diferencial e a entropia diferencial são invariantes com a temperatura (AGUERRE; SUAREZ; VIOLAAZ, 1986).

Figura 4.11 – Relação entalpia-entropia para dessorção e adsorção da água nos grãos de soja.



Fonte: A autora.

De acordo com Velázquez-Gutiérrez et al. (2015), a teoria da compensação entalpia-entropia é usada para avaliar fenômenos físicos e químicos que acontecem nos alimentos, tais como as reações de sorção. Essa teoria permite verificar se haverá maior interação molecular ou ligação entre as moléculas, devido à redução na liberdade ou à ligação das moléculas de água, gerando maior organização (relacionadas à entalpia) ou desorganização (relacionadas à entropia) no sistema (SPADA et al., 2013; HERCIGONJA; RAKIC, 2015).

Analisando a Figura 4.11, observa-se que foram exibidas relações lineares para os processos de dessorção e adsorção. Como existe um alto grau de linearidade entre os valores de entalpia diferencial e entropia diferencial de sorção, tanto para dessorção quanto para adsorção, pode-se supor que seja válida a teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética para o fenômeno de sorção da água em grãos de soja.

A temperatura isocinética, a temperatura da média harmônica e a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética, para dessorção e adsorção, foram determinadas, sendo os valores com um intervalo de confiança de 99% apresentados na Tabela 4.10 abaixo.

Tabela 4.10 – Parâmetros característicos obtidos pela relação entalpia-entropia dos grãos de soja.

Processo	T_B (K)	T_{hm} (K)	ΔG_B (kJ kg ⁻¹)	R^2 (%)
Dessorção	432,68 ± 0,42	302,50	2,88	99,99
Adsorção	448,95 ± 0,02	302,50	-0,60	99,99

Fonte: A autora.

Para corroborar com a existência da teoria da compensação química linear entalpia-entropia, a temperatura isocinética deve ser comparada com a média harmônica da temperatura (KRUG; HUNTER; GRIEGER, 1976a; 1976b). Observa-se na Tabela 4.10 que as temperaturas isocinéticas para os processos de dessorção e adsorção dos grãos de soja foram de 432,68 ± 0,42 e 448,95 ± 0,02, respectivamente. A média harmônica da temperatura calculada foi de 302,50 K, valor significativamente diferente dos valores de temperatura isocinética descritos acima, confirmando a existência da compensação entalpia-entropia para a sorção de água em grãos de soja. A energia livre de Gibbs assumiu valores positivos para dessorção e negativos para adsorção, indicando que, no presente estudo, o processo de dessorção é não espontâneo, enquanto que a adsorção é considerada espontânea (SLAVUTSKY; BERTYZZI, 2015).

O processo de sorção de água em produtos agrícolas pode ser controlado pela entalpia ou pela entropia. Segundo Leffer (1955), o processo é controlado pela entalpia se $T_B > T_{hm}$, e é controlado pela entropia se $T_B < T_{hm}$. Uma vez que a primeira condição é aceita neste trabalho, o mecanismo de sorção da água em grãos de soja pode ser considerado como controlado pela entalpia. Esses resultados estão de acordo com a maioria dos pesquisadores que concluíram que o fenômeno de sorção de água é controlado pela entalpia (GONELI et al., 2010; KOUA et al., 2014; SOUSA et al., 2015; SIMÓN et al., 2016; BARATI; ZARE; ZOMORODIAN, 2016; ABRAHAM et al., 2017; RESENDE et al., 2017; SILVA; PENA, 2018; SILVA; RODOVALHO; SILVA, 2018; BUSTOS-VANEGAS et al., 2018; ZEYMER et al., 2018b; CAMPOS et al., 2019).

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas condições em que foi realizado o experimento, conclui-se que:

1. O modelo Halsey Modificado foi o escolhido para representar a higroscopicidade dos grãos de soja, pois apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais na dessorção e adsorção, quando comparado aos outros modelos testados;
2. Para um valor constante de atividade de água, constata-se que o aumento da temperatura refletiu na redução do teor de água de equilíbrio dos grãos de soja;
3. As isotermas de dessorção e adsorção dos grãos de soja, representadas pelo modelo Halsey Modificado, exibiram formato tipo “J”, característica de curva do tipo III, consequência do elevado teor de lipídio contido nos grãos;
4. Os valores do teor de água de equilíbrio higroscópico obtidos por dessorção foram maiores do que aqueles obtidos por adsorção, evidenciando o fenômeno de histerese na faixa de temperatura estudada;
5. A redução do teor de água de equilíbrio provocou aumento da energia necessária para retirar água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção; e aumento da energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção;
6. A diminuição do teor de água de equilíbrio levou ao aumento dos valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção;
7. A energia livre de Gibbs diminuiu com o incremento da temperatura, em ambos os processos, sendo que seus valores foram positivos para dessorção e negativos para adsorção, indicando que o processo de dessorção é endotérmico; enquanto que a adsorção é exotérmica;
8. A teoria da compensação entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção de água dos grãos de soja, sendo os processos de dessorção e adsorção controlados pela entalpia.

6 REFERÊNCIAS

- ABDALLA, E.A.; ISMAIL, M.A.; MOHAMED, A.E. Mathematical models of moisture sorption isotherms of grains sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench). **University of Khartoum Journal of Agricultural Science**, v.22, n.1, p.1-12, 2019.
- ABRAHAM, S.I.; CHARLES, A.C.; ONCH, A.J.; IORWUESE, G.D. Moisture adsorption and thermodynamic properties of sorghum-based complementary food. **International Journal of Food Engineering and Technology**, v.1, n.1, p.1-8, 2017.
- ADE, A.R.; AJAV, E.A.; RAJI, O.A.; ADETAYO, S.A.; AROWORA, K.A. Moisture sorption isotherms of Mesquite seeds (*Prosopis africana*). **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, v.18, n.3, p.273-281, 2016.
- AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C.; VIOLA AZ, P.E. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v.51, p.1547-1549, 1986.
- AHMED, M.W.; AZIZ, M.G.; ISLAM, M.N. Modeling of moisture adsorption isotherm of selected commercial flours of Bangladesh. **The Agriculturists**, v.16, n.2, p.35-42, 2018.
- AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.135-142, 2004.
- ALPIZAR-REYES, E.; CARRILLO-NAVAS, H.; ROMERO-ROMERO, R.; VARELAGUERRERO, V.; ALVAREZ-RAÍREZ, J.; PÉREZ-ALONSO, C. Thermodynamic sorption properties and glass transition temperature of tamarindo seed mucilage (*Tamarindus indica* L.). **Food and Bioproducts Processing**, v.101, p.166-176, 2017.
- ANDRADE, P.R.D.; LEMUS, M.R.; PÉREZ, C.C.E. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Vitae**, v.18, n.3, p.325-334, 2011.
- ARGYROPOULOS, D.; ALEX, R.; KOHLER, R.; MÜLLER, J. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) established by dynamic vapor sorption. **LWT**, v.47, n.2, p.324-331, 2012.
- ARLABOSSE, R.; RODIER, E.; FERRASSE, J.; CHAVEZ, S.; LECOMTE, D. Comparison between static and dynamic methods for sorption isotherms measurements. **Dry Technology**, v.21, n.3, p.479-497, 2003.
- ARSLAN-TONTUL, S. Moisture sorption isotherm, isosteric heat and adsorption surface area of whole chia seeds. **LWT**, v.119, p.108859, 2020.
- ASHOUR, T.; KORJENIC, A.; KORJENIC, S. Equilibrium moisture content of earth bricks biocomposites stabilized with cement and gypsum. **Cement and Concrete Composites**, v.59, p.18-25, 2015.
- AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v.55, n.2, p.107-113, 2002.

AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O.; ONI, S.A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soybean. **Biosystems Engineering**, v.87, n.2, p.179-190, 2004.

AVIARA, N.A.; OJEDIRAN, J.O.; MARWAN, S.I.U.; RAJI, A.O. Effect of moisture sorption hysteresis on thermodynamic properties of two millet varieties. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, v.18, p.363-383, 2016.

BAPTESTINI, F.M.; CORRÊA, P.C.; VANEGAS, J.D.B.; LEITE, R.; BOTELHO, F.M.; CAMPOS, R.C. Water sorption kinetics of damaged beans: GAB model. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.21, n.8, p.550-555, 2017.

BARATI, M.; ZARE, D.; ZOMORODIAN, A. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of safflower seed using empirical and neural network models. **Food Measurement**, v.10, p.236-246, 2016.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; FONTANA JÚNIOR, A.J.; SCHMIDT, S.J.; LABUZA, T.P. **Water activity in foods – Fundamentals and Applications**. 1st ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

BASU, S.; SHIVHARE, U.S.; MUJUMDAR, A.S. Models for sorption isotherms for foods: A review. **Drying Technology**, v.24, p.917-930, 2006.

BASU, S.; SHIVHARE, U.S.; MULEY, S. Moisture adsorption isotherms and glass transition temperature of pectin. **Journal of food science and technology**, v.50, n.3, p.585-589, 2013.

BELL, R.P. Relations between the energy and entropy of solution and their significance. **Transaction of Faraday Society**, v.33, p.496-501, 1937.

BERISTAIN, C.I.; GARCIA, H.S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v.30, p.405-415, 1996.

BERG, C. **Description of water activity of food for engineering purposes by means of the GAB model sorption**. In: McKenna, B.M. Engineering and foods. New York: Elsevier Science, 1984. P.119-131.

BEUCHAT, L.R. Influence of water activity on growth metabolic activities and survival of yeasts and molds. **Journal of Food Protection**, v.46, n.2, p.135-141, 1983.

BINGOL, G.; PRAKASH, B.; PAN, Z. Dynamic vapor sorption isotherm of medium grain rice varieties. **LWT – Food Science and Technology**, v.48, p.156-163, 2012.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**, Brasília, 2009. 388 p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v.62, p.1723-1732, 1940.

BONNER, I.J.; KENNEY, K.L. Moisture sorption characteristics and modeling of energy sorghum (*Sorghum bicolor* (L) Moench). **Journal of Stored Products Research**, v.52, p.128-136, 2013.

BUI, R.; LABAT, M.; AUBERT, J. Comparison of the saturated salt solution and the dynamic vapor sorption techniques based on the measured sorption isotherm of barley straw. **Construction and Building Materials**, v.141, p.140-151, 2017.

BURNHAM, K.P.; ANDERSON, D.R. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. **Sociological methods & research**, v.33, n.2, p.261-304, 2004.

BUSTOS-VANEGAS, J.D.; CORRÊA, P.C.; ZEYMER, J.S.; BAPTESTINI, F.M.; CAMPOS, R.C. Moisture sorption isotherms of quinoa seeds: Thermodynamic analysis. **Engenharia Agrícola**, v.38, n.6, p.941-950, 2018.

CAMPOS, R.C.; CORRÊA, P.C.; ZAIDAN, I.R.; ZAIDAN, U.R.; LEITE, R.A. Moisture sorption isotherms of sunflower seeds: Thermodynamic analysis. **Ciência e Agrotecnologia**, v.43, p.011619, 2019.

CASSINI, A.S.; MARCZAK, L.D.F.; NOREÑA, C.P.Z. Water desorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**, v.77, p.194-199, 2006.

CHAPLIN, M.F. Water: its importance to life. **Biochemistry and Molecular Biology Education**, v.29, n.2, p.54-59, 2001.

CHAYJAN, R.A.; ESNA-ASHARI, M. Modeling isosteric heat of soybean for desorption energy estimation using neural network approach. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v.70, n.4, p.616-625, 2010.

CHEN, C. Validation of the component model for prediction of moisture sorption isotherms of two herbs and other products. **Foods**, v.8, n.6, p.191, 2019.

CHEN, H.; CHEN, C. Equilibrium relative humidity method used to determine the sorption isotherm of autoclaved aerated concrete. **Building and environment**, v.81, p.427-435, 2014.

CHEN, C.C.; MOREY, V. Comparison of four EMC/ERH equations. **Transactions of ASAE**, v.32, p.983-990, 1989.

CHEN, C.; WENG, Y. Moisture sorption isotherms of Oolong tea. **Food and bioprocess technology**, v.3, n.2, p.226-233 2010.

CHINACHOTI, P. Water migration and food storage stability. *Food storage stability*, p.245-267. 1998.

CHINMA, C.E.; ARAHU, C.C.; ALAKALI, J. Moisture sorption and thermodynamic properties of cassava starch and soy protein concentrate based edible films. **International Journal of Food Science & Technology**, v.48, n.11, p.2400-2407, 2013.

CHUNG, D.S.; PFOST, H.B. Adsorption and desorption of water vapors by cereal grains and their products Part II. **Transactions of the ASAE**, v.10, p.549-551, 1967.

CORRÊA, P.C.; BAPTESTINI, F.M.; BUSTOS-VANEGAS, J.D.; LEITE, R.; BOTELHO, F.M.; OLIVEIRA, G.H.H. Kinetics of water sorption of damaged bean grains: Thermodynamic properties. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.21, n.8, p.556-561, 2017.

CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; BOTELHO, S.C.C.; GONELI, A.L.D. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.10, p.1047-1052, 2014.

CORRÊA, P.C.; MARTINS, D.S.R.; MELO, E.C. **Umigrãos: programa para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio para os principais produtos agrícolas**. Viçosa: Centreinar - UFV, 1995. 10 p.

CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BOTELHO, F.M.; GONELI, A.L.D.; CARVALHO, F.M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v.57, n.5, p.595-601, 2010.

COSTA, C.F.; CORRÊA, P.C.; VANEGAS, J.D.B.; BAPTESTINI, F.M.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, L.S. Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of jabuticaba peel during the drying process. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, p. 576-580, 2016.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C. Isotermas de dessorção e calor isostérico dos frutos de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.4, p.412-418, 2013.

COSTA, J.M.G.; SILVA, E.K.; HIJO, A.A.C.T.; AZEVEDO, V.M.; BORGES, S.V. Physical and Thermal Stability of Spray-Dried Swiss Cheese Bioaroma Powder. **Drying Technology**, v.33, p.346-354, 2015.

CRAPISTE, G.H.; ROTSTEIN, E. Prediction of sorption equilibrium data for starch-containing foodstuffs. **Journal of Food Science**, v.47, n.1, p.1501-1507, 1982.

DESHMUKH, G.; BIRWAL, P.; PATEL, S.; DATIR, R.; SARYWANSI, A. Sorption isotherms of traditional indian dairy products: a review. **Journal of Food, Nutrition and Population Health**, v.1, n.3, p.1-6, 2017.

DHINGRA, O.D.; SINCLAIR, J.B. **Basic plant pathology methods**. Lewis Publishers, CRC Press, UK, 2 ed, 1995.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**.: John Wiley & Sons, 3th edition, New York, 1998. 712 p.

EL-SHARKAWY, I.I.; ABDELMEGUID, H.; SAHA, B.B. Towards an optimal performance of adsorption chillers: Reallocation of adsorption/desorption cycle times. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.63, p.171-182, 2013.

EMILIANO, P. C.; VIVANCO, M. J.; MENEZES, F. S. Information criteria: how to they behave in different models? **Computational Statistics & Data Analysis**, v.69, p.141-153, 2014.

FASINA, O.; SOKHANSANJ, S.; TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, v.15, p.1553–1570, 1997.

FERREIRA JUNIOR, W.N.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.; COSTA, L.M. Isotherms and isosteric heat desorption of *Hymenocarpus stolonosus* Mart. Seeds. **Journal of Agricultural Science**, v.10, n.10, p.504-512, 2018.

FERRO-FONTAN, C. F.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H. A. Analysis of a model for water Sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v. 47, n. 5, 1590-1594, 1982.

FONSECA, N.N.; RESENDE, O.; FERREIRA, J.R.W.N.; SILVA, L.C.M.; ANDRADE, E.G.; OLIVEIRA, L.P. Desorption isotherms of graniferous sorghum grains. **Research, Society and Development**, v.9, n.7, p.1-16, 2020.

GINER, S.A.; GELY, M.C. Sorptional parameters of sunflower seeds of use in drying and storage stability studies. **Biosystems Engineering**, v.92, p.217-227, 2005.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; GOMES, C.F.; BOTELHO, F.M. Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain. **Journal of Food Science & Technology**, v.45, p.828-838, 2010.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; OLIVEIRA, A.P.L.R.; ORLANDO, R.C. Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 2: Thermodynamic properties. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, n.8, p.757-762, 2016a.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; RESENDE, O.; MAUAD, M. Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 1: Mathematical modeling and hysteresis. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, n.8, p.751-756, 2016b.

HARKINS, W.D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. **Journal of Chemical Physics**, v.13, p.381–382, 1945.

HENDERSON, S.M. Equilibrium moisture contents of small grains-hysteresis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v.13, n.6, p.762-764, 1970.

HERCIGONJA, R.; RAKIC, V. Enthalpy-entropy compensation for n-hexane adsorption on Y zeolite containing transition metal cations. **Science of Sintering**, v.47, n.1, p.83-88, 2015.

HASSINI, L.; BETTAIEB, E.; DESMORIEUX, H.; TORRES, S.S.; TOUIL, A. Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. **Industrial Crops and Products**, v.67, p.457-465, 2015.

IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food materials. **Journal of Food Technology**, v.11, p.109-116, 1976.

IORFA, S.A.; CHARLES, A.C.; ONEH, A.J.; IORWUESE, G.D. Moisture desorption isotherms and thermodynamic properties of sorghum-based complementary food. **European Journal of Biophysics**, v.6, n.2, p.23-31, 2018.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.

JIAN, F.; DIVAGAR, D.; MHAIKI, J.; JAYAS, D.S.; FIELDS, P.G.; WHITE, N.D.G. Static and dynamic methods to determine adsorption isotherms of hemp seeds (*Cannabis sativa* L.) with different percentages of dockage. **Food Science and Nutrition**, v.6, p.1629-1640, 2018.

LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v.22, p.15-24, 1968.

LAGO, C.C.; LIENDO-CÁRDENAS, M.; NOREÑA, C.P.Z. Thermodynamic sorption properties of potato and sweet potato flakes. **Food and Bioproducts Processing**, v.91, n.4, p.389-395, 2013.

LUZ, G.R.; SOUSA, L.H.C.D.; JORGE, L.M.M.; PARAÍSO, P.R. Estudo das isotermas de equilíbrio do farelo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.2, p.408-413, 2006.

KAPSALIS, J.G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In **Water Activity**. Routledge, 2017. p.173-213.

KARUNANITHI, R.; OK, Y.S.; DHARMARAJAN, R.; AHMAD, M.; SESHADRI, B.; BOLAN, N.; NAIDU, R. Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar. **Environmental Technology & Innovation**, v.8, p.113-125, 2017.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.98-108, 2007.

KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.; GRIEGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 1 - Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2335-2341, 1976a.

KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.; GRIEGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 2 - Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2341-2351, 1976b.

KOUA, B.K.; KOFFI, P.M.E.; GBAHA, P.; TOURE, S. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). **Journal of Food Science and Technology**, v.51, n.9, p.1711-1723, 2014.

LE DUC, A.; DONG, H.K. Equilibrium moisture content isotherm characteristics of rapeseed. **Asia Pacific Journal of Sustainable Agriculture, Food and Energy**, v.4, n.1, p.10-14, 2016.

LEFFER, J.E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v.20, p.1202-1231, 1955.

MACIEL, G.; DE LA TORRE, D.A.; CARDOSO, L.M.; CENDOYA, M.G.; WAGNER, J.R.; BARTOSIK, R.E. Determination of safe storage moisture content of soybean expeller by means of sorption isotherms and product respiration. **Journal of Stored Products Research**, v. 86, p.101567, 2020.

MACIEL, G.; DE LA TORRE, D.; IZQUIERDO, N.; CENDOYA, M.G.; BARTOSIK, R.E. Effect of oil content of sunflower seeds on the equilibrium moisture relationship and the safe storage condition. **International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering**, v.17, n.2, p.248-258, 2015.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin layer drying characteristic of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, p.75-97, 1996.

MAZZA, G.; JAYAS, D.S. Equilibrium moisture characteristics of sunflower seeds, hulls and kernels. **Transactions of the ASABE**, v.34, n.2, p.534-538, 1991.

MCLAUGHLIN, C.P.; MAGEE, T.R.A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, v.35, n.3, p.267-280, 1998.

MCMINN, W.A.M.; AL-MUHTASEB, A.H.; MAGEE, T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v.38, n.5, p.505-510, 2005.

MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v.60, p.157-165, 2003.

MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal material**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.

MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.33, n.4, p. 690-698, 2013.

NAVEENKUMAR, M.; DAS, S.K. Moisture sorption isotherms of preconditioned pressure parboiled brown rice. **Journal of Food Processing & Technology**, v.6, n.12, p.1-9, 2015.

NAYAK, L.; PANDEY, J.P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. **Journal of the Institution of Engineers**, v.80, p.43-45, 2000.

OLIVEIRA, G.H.H.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, A.P.L.R.; BAPTESTINI, F.M.; VARGAS-ELÍAS, G.A. Roasting, grinding, and storage impact on thermodynamic properties and adsorption isotherms of Arabica Coffee. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.41, p.312779, 2017.

OLIVEIRA, G.H.H.; CORRÊA, P.C.; SANTOS, E.S.; TRETO, P.C. DINIZ, M.D.M.S. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process cocoa beans. **Journal of Food Science & Technology**, v.46, p.2077-2084, 2011.

OYELADE, O.J.; TUNDE-AKINTUNDE, T.Y.; IGBEKA, J.C.; OKE, M.O.; RAJI, O.Y. Modelling moisture sorption isotherms for maize flour. **Journal of Stored Products Research**, v.44, p.179-185, 2008.

PELEG, M. Models of sigmoid equilibrium moisture sorption isotherms with and without the monolayer hypothesis. **Food Engineering Reviews**, vp.1-13, 2019.

QUEQUETO, W.D.; RESENDE, O.; SILVA, P.C.; SILVA, F.A.Z.; SILVA, L.C.M. Drying kinetics of noni seeds. **Journal of Agricultural Science**, v.11, n.5, p.250-258, 2019.

RAJI, A.O.; OJEDIRAN, J.O. Moisture sorption isotherms of two varieties of millet. **Food and Bioproducts Processing**, v.89, n.3, p.178-184, 2011.

RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; COSTA, L.M.; JÚNIOR, W.N.F. Thermodynamic properties of baru fruits (*Dipteryx alata* Vogel). **Engenharia Agrícola**, v.37, n.4, p.739-749, 2017.

RÉBUFA, C.; PANY, I.; BOMBARDA, I. NIR spectroscopy for the quality control of *Moringa oleifera* (Lam.) leaf powders: prediction of minerals, protein and moisture contents. **Food Chemistry**, v.261, n.1, p.311-321, 2018.

RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H. **Engineering properties of foods**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

ROSA, D.P.; VILLA-VÉLEZ, H.A.; TELIS-ROMERO, J. Study of the enthalpy-entropy mechanism from water sorption of orange seeds (*C. sinensis* cv. Brazilian) for the use of agro-industrial residues as a possible source of vegetable oil production. **Food Science and Technology**, v.33, p.95-101, 2013.

ROSA, G.S.; MORAES, M.A.; PINTO, L.A.A. Moisture sorption properties of chitosan. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**, v.43, p.415-420. 2010.

SHANKER, N.; KUMAR, M.M.; JUVVI, P.; DEBNATH, S. Moisture sorption characteristics of ready-to-eat snack food enriched with purslane leaves. **Journal of Food Science Technology**, v.56, n.4, p.1918-1926, 2019.

SHARMA, P.; SINGH, R. R. B.; SINGH, A. K.; PATEL, A. A.; PATIL, G. R. Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use Basundi mix. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 42, n. 1, p. 441-445, 2009.

SHEKIN, D. **Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures**, 3 ed, CRC Press, Boca Raton, USA, 2004.

SILVA, D.A.; PENA, R.S. Thermodynamic properties of Buriti (*Mauritia flexuosa*) tree gum. **Food Science and Technology**, v.38, n.3, p.390-398, 2018.

SILVA, H.W.; RODOVALHO, R.S.; SILVA, I.L. Hysteresis and thermodynamic properties of water sorption of 'Malagueta' pepper seeds. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.22, n.9, p.658-663, 2018.

SIMÓN, C.; ESTEBAN, L.G.; PALACIOS, P.; FERNÁNDEZ, F.G.; GARCÍA-IRUELA, A. Thermodynamic properties of the water sorption isotherms of wood of limba (*Terminalia superba* Engl. & Diels), obeche (*Triplochiton scleroxylon* K. Schum.), radiate pine (*Pinus radiata* D. Don) and chestnut (*Castanea sativa* Mill.). **Industrial Crops and Products**, v.94, p.122-131, 2016.

SIMÓN, C.; FERNÁNDEZ, F.G.; ESTEBAN, L.G.; PALACIOS, P.; HOSSEINPOURPIA, R.; MAI, C. Comparison of the saturated salt and dynamic vapor sorption methods in obtaining the sorption properties of *Pinus pinea* L. **European Journal of Wood and Wood Products**, v.75, p.919-926, 2017.

SLAVUTSKY, A.M.; BERTUZZI, M.A. Thermodynamic study of water sorption and water barrier properties of nanocomposite films based on brea gum. **Applied Clay Science**, v.108, p.144-148, 2015.

SMITH, S.E. The sorption of water vapor by high polymers. **Journal of American Chemical Society**, v.69, p.646, 1947.

SOUSA, K.A.D.; RESENDE, O.; GONELI, A.L.D.; SMANIOTTO, T.A.D.S.; OLIVEIRA, D.E.C.D. Thermodynamic properties of water desorption of forage turnip seeds. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.37, n.1, p.11-19, 2015.

SOUZA, D.G.; RESENDE, O.; MOURA, L.C.; FERREIRA JUNIOR, W.N.; ANDRADE, J.W.S. Drying kinetics of the sliced pulp of biofortified sweet potato (*Ipomoea batatas* L.). **Engenharia Agrícola**, v.39, n.2, p.176-181, 2019.

SOUZA, S.J.F.; ALVES, A.I.; VIEIRA, E.N.R.; VIEIRA, J.A.G.; RAMOS, A.M.; TELIS-ROMERO, J. Study of thermodynamic water properties and moisture sorption hysteresis of mango skin. **Food Science and Technology**, v.35, n.1, p. 157-166, 2015.

SPADA, J.C.; NOREÑA, C.P.A.; MARCZAK, L.D.F.; TESSARO, I.C. Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. **Journal of Food Engineering**, v.114, p.64-69, 2013.

SU, J.F.; HUANG, Z.; ZHAO, Y.H.; YUAN, X.Y.; WANG, X.Y.; LI, M. Moisture sorption and water vapor permeability of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol)/glycerol blend films. **Industrial Crops and Products**, v.31, n.2, p.266-276, 2010.

SYAMALADEVI, R.M.; TANG, J.; VILLA-ROJAS, R.; SABLANI, S.; CARTER, B.; CAMPBELL, G. Influence of water activity on thermal resistance of microorganisms in low-moisture foods: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.15, n.2, p.353-370, 2016.

TAPIA, M.S.; ALZAMORA, S.M.; CHIRIFE, J. Effects of water activity (a_w) on microbial stability as a hurdle in food preservation. **Water activity in foods: Fundamentals and applications**, p.323-355, 2020.

TEIXEIRA, L.P.; ANDRADE, E.T.; DEVILLA, I.A. Isothermic heat, entropy and gibbs free energy of pumpkin seeds (*Cucurbita moschata*). **Engenharia Agrícola**, v.38, n.1, p.97-102, 2018.

THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying - a new model. **Transactions of ASAE**, v.11, p.582-586, 1968.

TORRES, M.D.; CHENLO, F.; MOREIRA, R. Structural features and water sorption isotherms of carrageenans: A prediction model for hybrid carrageenans. **Carbohydrate Polymers**, v.180, p.72-80, 2018.

THYS, R.C.S.; NOREÑA, C.P.Z.; MARCZAK, L.D.F.; AIRES, A.G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v.100, p. 468-473, 2010.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, p.350-359, 1990.

TSOTSAS, E.; MUJUMDAR, A.S. **Modern Drying Technology – Volume 3: Product Quality and Formulation**. 1st ed. New York: Wiley, 2011.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. **Water activity and its estimation in foods systems: Theoretical aspects**. In: Water activity: Influences on food quality, Rockland LB, Stewart GF (eds.). Academic Press, New York; 1981, p.1-61.

VAZQUEA, G.; CHENLO, F.; MOREIRA, R. Sorption isotherms of lupine at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.60, n.4, p.449-452, 2003.

VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ, S.K.; FIGUEIRA, A.C.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M.E.; ROMÁN-GUERRERO, A.; CARRILLO-NAVAS, H.; PÉREZ-ALONSO, C. Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). **Carbohydrate Polymers**, v.121, p.411-419, 2015.

VISHWAKARMA, R.K.; SHIVHARE, U.S.; NANDA, S.K. Moisture adsorption isotherms of guar (*Cyamopsis tetragonoloba*) grain and guar gum splits. **LWT – Food Science Technology**, v.44, n.4, p.969-975, 2011.

ZEYMER, J.S.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BAPTESTINI, F.M. Thermodynamic properties of water desorption in lettuce seeds. **Semina: Ciências Agrárias**, v.39, n.3, p.921-932, 2018a.

ZEYMER, J.S.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BAPTESTINI, F.M.; CAMPOS, R.C. Mathematical modeling and hysteresis of sorption isotherms for paddy rice grains. **Engenharia Agrícola**, v.39, n.4, p.524-532, 2019.

ZEYMER, J.S.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BAPTESTINI, F.M.; FARIA, I.L. Thermodynamic properties of sorption of rice in the husk. **Engenharia Agrícola**, v.38, n.3, p.369-375, 2018b.

ZIEGLER, V.; MARINI, L.J.; FERREIRA, C.D.; BERTINETTI, I.A.; SILVA, W.S.V.; GOEBEL, J.T.S.; ELIAS, M.C. Effects of temperature and moisture during semi-hermetic storage on the quality evaluation parameters of soybean grain and oil. **Semina: Ciências Agrárias**, v.37, n.1, p.131-144, 2016.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.269-287, 1991.

WOLF, M.; WALKER, J.E.; KAPSALIS, J.G. Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.20, n.5, p.1073-1077, 1972.

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z. Water desorption isotherm and drying characteristics of green soybean. **Journal of Stored Products Research**, v.60, p.25-30, 2015.

APÊNDICE I.

ILUSTRAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO

Figura 1 – Limpeza dos grãos de soja vindos do campo.



Figura 2 – Secagem artificial dos grãos de soja para determinação das isotermas de adsorção.



Figura 3 – Preparo das soluções salinas saturadas.

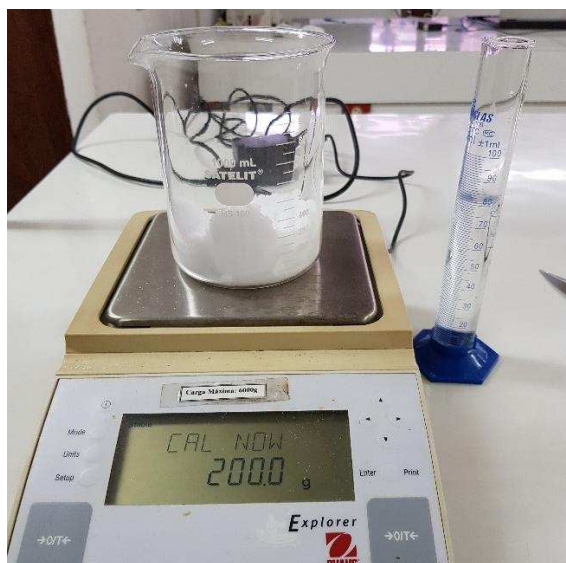


Figura 4 – Solução salina saturada depositada no fundo do dessecador de vidro.



Figura 5 – Dessecador de vidro contendo as amostras de soja (em três repetições) e a solução salina saturada.



Figura 6 – Datalogger utilizado para registro da umidade relativa e temperatura de armazenamento.



Figura 7 – Armazenamento dos dessecadores de vidro em câmara climática B.O.D.



Figura 8 – Pesagens consecutivas das amostras de soja em balança analítica digital.



Figura 9 – Determinação do teor de água das amostras de soja em equilíbrio higroscópico.



Figura 10 – Amostras de soja inseridas na estufa com circulação forçada de ar a 105 °C.



Fonte: A autora.

CAPÍTULO 2

TAXA RESPIRATÓRIA E PERDA DE MATÉRIA SECA DE GRÃOS DE SOJA OBTIDOS POR SISTEMAS DINÂMICO E ESTÁTICO

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2020, o Brasil conquistou a colocação de maior produtor mundial de soja. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento, a produção brasileira de soja na safra 2019/2020 atingiu o recorde de 124,8 milhões de toneladas, representando aumento de 4,3% perante a safra passada (CONAB, 2020). Contudo, apesar dos enormes aumentos na produtividade da cultura, as perdas pós-colheita durante o armazenamento da oleaginosa permanecem um desafio significativo para muitos agricultores. Tais perdas podem ser ocasionadas por fatores bióticos e abióticos (SULEIMAN et al., 2018). Dentre os principais fatores bióticos, pode-se citar insetos-praga e fungos; enquanto que os fatores abióticos relevantes são teor de água do grão, temperatura do ar, estrutura de armazenamento e ambiente gasoso, particularmente níveis de dióxido de carbono (CO_2) e oxigênio (O_2) (LIKHAYO et al., 2018).

O ar intersticial dos grãos armazenados é composto por 78% de nitrogênio (N_2), 21% de oxigênio (O_2), 0,035% de dióxido de carbono (CO_2), vapor de água, e uma pequena quantidade de gases residuais e compostos químicos voláteis (THOMPSON et al., 2018). Durante o período de armazenamento, a composição gasosa do ar pode mudar em função da atividade respiratória dos grãos e dos agentes de infestação.

A respiração celular é um fenômeno que ocorre em todas as células vivas e consiste basicamente na oxidação de compostos de alto teor energético, como a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e a consequente formação de substâncias de menor conteúdo energético, como gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) (KADER; SALTVEIT, 2002; RAUDIÈNE et al., 2017). O processo respiratório é uma característica do próprio grão armazenado. Ademais, a respiração de bactérias, fungos e insetos presentes no ambiente pode ser responsável por grande parte da atividade respiratória observada no ecossistema do armazenamento (GARCIA-CELA et al., 2019; JIAN et al., 2019).

De acordo com Suleiman e Rosentrater (2016), o teor de água dos grãos e a temperatura de armazenamento são as principais variáveis que influenciam na respiração dos grãos em

ecossistemas armazenados, sendo que altos níveis destas condições no momento do armazenamento resultam em maior índice de deterioração do produto. A atividade respiratória produz água, o que aumenta a umidade relativa do ar intergranular, criando condições propícias ao crescimento e reprodução de microrganismos (KALETA e GÓRNIKI, 2013). Grãos armazenados com elevado teor de água elevam sua temperatura devido ao calor gerado pela atividade respiratória dos grãos úmidos e dos microrganismos associados, como os fungos e insetos-praga (JIAN et al., 2014). O aumento da temperatura pode levar à deterioração dos grãos e a perda de componentes nutricionais (LIU; ZHU, 2017). Percebe-se, portanto, que a interação entre as variáveis presentes faz parte de um ciclo e que todos os fatores estão intimamente correlacionados, onde os fenômenos contribuem entre si para a elevação de todos os índices que culminem na deterioração da massa de grãos.

A produção de CO₂ advinda do processo respiratório dos grãos e dos microrganismos associados pode ser relacionada à perda de matéria seca do produto final (ATUNGULU; THOTE; WILSON, 2017; GARCIA-CELA et al., 2019). Por sua vez, o cálculo da perda de matéria seca do grão, em função do teor de água, da temperatura e do período de armazenamento fornece uma estimativa do tempo máximo de armazenamento permitido, antes que 0,5% de perda de matéria seca seja atingido. Este limiar, desenvolvido através de pesquisas realizadas por Steele, Saul e Hukill (1969), é comumente utilizado para o armazenamento em sistemas abertos.

Desde a década de 1920, vários pesquisadores avaliaram a deterioração de grãos armazenados baseado no monitoramento do CO₂ produzido pela respiração. Nas pesquisas realizadas até então, dois diferentes tipos de sistemas de medição da respiração, empregando-se diferentes metodologias, têm sido usados para quantificar o CO₂ produzido por produtos agrícolas: os sistemas estático e dinâmico (DA SILVA et al., 2017). A diferença básica entre os dois sistemas é a disponibilidade de O₂ para a respiração dos grãos.

Segundo Ubhi e Sadaka (2015), os sistemas dinâmicos de medição da respiração envolvem a passagem de ar através de um leito de grãos e a determinação da diferença dos níveis de CO₂ na entrada e saída ao longo do tempo. Neste sistema, os níveis de CO₂ podem ser determinados gravimetricamente, ou fazendo uso de um analisador de gases, como sensores de pressão ou sensores por infravermelho não dispersivo. Os métodos gravimétricos envolvem a passagem do ar intergranular através de um material absorvente de CO₂ e o monitoramento do aumento da massa do material ao longo do tempo, sendo diretamente relacionada à quantidade de CO₂ produzido pela respiração (TREVISAN, 2017).

No sistema estático de respiração, a redução de oxigênio (O_2), o acúmulo de dióxido de carbono (CO_2), a presença de outros gases e a temperatura aumentam como resultado do processo de respiração. Ellis et al. (1991) afirmam que o aumento na concentração de CO_2 no ar intergranular pode restringir a respiração aeróbica e permitir outros processos, tais como respiração anaeróbica e fermentação. De acordo com Dufour, Swana e Rao (2011), tais fenômenos produzem vestígios de compostos químicos, como monóxido de carbono (CO), hidrogênio, acetato, etanol, ácido acético e butanol. Desta forma, estes sistemas são executados por um curto período de tempo e a precisão da medição da taxa respiratória depende da qualidade do selo hermético, da massa específica do CO_2 produzido e da precisão da instrumentação (DA SILVA et al., 2017).

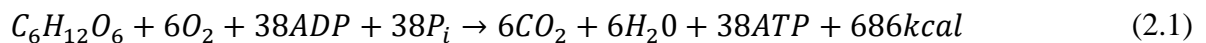
A fim de desenvolver sistemas de armazenamento seguros e eficientes, reduzir as perdas pós-colheita e manter a qualidade do produto no mais alto nível, se faz necessário monitorar e controlar o CO_2 produzido pela respiração durante o armazenamento dos grãos. Desta forma, objetivou-se com este trabalho quantificar o CO_2 produzido por grãos de soja armazenados à 25 °C em um sistema dinâmico de respiração, com teores de água iniciais de 12, 14, 18 e 22 % (b.u.), bem como avaliar a perda de matéria seca acumulada, o tempo de armazenagem seguro e as mudanças químicas e biológicas sofridas pelos grãos no decorrer do armazenamento. Ademais, objetivou-se analisar o CO_2 produzido e acumulado por grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) armazenados à 25 °C em um sistema estático; calcular a perda de matéria seca dos grãos no decorrer do tempo de armazenamento; e comparar os resultados obtidos no sistema estático com os dados do sistema dinâmico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Taxa respiratória e perda de matéria seca dos grãos

A perda de matéria seca dos grãos, em conjunto com o teor de água de equilíbrio, são parâmetros normalmente utilizados para determinar o teor de água de armazenamento seguro para diferentes produtos agrícolas (MACIEL et al., 2020). No momento do armazenamento, os grãos continuam a desempenhar suas funções metabólicas, ficando sujeitos a contínuas transformações. Dentre as alterações que se observam nos grãos armazenados, as mais importantes são aquelas que envolvem a respiração.

A respiração celular é um fenômeno que consiste basicamente na oxidação de compostos orgânicos de alto teor energético, como a glicose ($C_6H_{12}O_6$) e a consequente formação de substâncias de menor conteúdo energético, como gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). Essa reação também produz energia na forma de adenosina trifosfato (ATP) e quilocalorias (kcal) e requer moléculas intermediárias (ADP) e inorgânicas (Pi) para que o processo ocorra (KADER; SALTVEIT, 2002; DA SILVA et al., 2017), conforme representado pela Equação 2.1.



Portanto, além do dióxido de carbono e água como produtos finais da respiração, certa quantidade de energia na forma de calor também é produzida, além de energia química na forma de ATP, necessária para reações vitais internas, bem como para processos de síntese e manutenção do metabolismo celular (STAUFFER et al., 2018; SALTVEIT, 2019). Devido a isso, considera-se o fenômeno da respiração como um dos processos metabólicos mais importantes que ocorrem nos grãos armazenados.

A produção de dióxido de carbono advindo do processo respiratório pode ser convertida em perda de matéria seca dos grãos e, neste propósito, a respiração é considerada aeróbica, com a completa oxidação dos carboidratos em dióxido de carbono e água (JIAN et al., 2014). Para cada mol de $C_6H_{12}O_6$ respirado (180 g mol^{-1}), seis mols de O_2 são consumidos ($6 \times 32 \text{ g mol}^{-1}$) e seis mols de CO_2 são produzidos ($6 \times 44 \text{ g mol}^{-1}$) (DA SILVA et al., 2017). Assim, com base na produção de CO_2 , a perda de matéria seca pode ser calculada como mostra a Equação 2.2.

$$PMS = \left(\frac{\sum m_{CO_2}}{m_{ms}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{6 \text{ mols } CO_2} \right) \left(\frac{M_{C_6H_{12}O_6}}{M_{CO_2}} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

Em que:

PMS = perda de matéria seca (%);

$\sum m_{CO_2}$ = massa de CO₂ acumulada (g);

m_{ms} = massa de matéria seca dos grãos (g);

$M_{C_6H_{12}O_6}$ e M_{CO_2} = massa molar da glicose (180,15 g mol⁻¹) e dióxido de carbono (44 g mol⁻¹), respectivamente.

A taxa de produção de CO₂ e o consumo de O₂ pode oscilar em função de fatores intrínsecos e extrínsecos. Fatores intrínsecos incluem o tipo e genótipo do grão, sua fase de desenvolvimento durante a colheita, composição química, danificação mecânica, teor de água e atividade de água. Fatores extrínsecos são baseados na temperatura, nível de oxigênio, nível de dióxido de carbono, concentrações de monóxido de carbono e etileno, hidrocarbonetos e estresse, período de armazenamento e histórico de infestação por insetos e microrganismos (JIAN et al., 2014; UBHI; SADAKA, 2015; MOUSA et al., 2016).

O cálculo da perda de matéria seca do grão, em função do teor de água, da temperatura e do tempo de armazenamento, demonstra a importância de monitorar e controlar o CO₂ respirado durante a armazenagem, a fim de desenvolver sistemas de armazenamento seguros, para preservar a qualidade do produto e reduzir as perdas pós-colheita (KALETA; GÓRNICKI, 2013; CHIDANANDA et al., 2014; RAUDIÈNE et al., 2017; TAHER et al., 2019).

2.2 Efeito da temperatura e do teor de água na taxa respiratória e perda de matéria seca dos grãos

De acordo com Suleiman e Rosentrater (2016), o teor de água dos grãos e a temperatura de armazenamento são as principais variáveis que influenciam na taxa respiratória de grãos em ecossistemas armazenados, sendo que altos níveis destas condições no momento do armazenamento resultam em menor tempo de conservação do produto, devido ao metabolismo do grão e à elevada incidência de fungos e insetos-praga (JIAN et al., 2014).

Diversos autores ao longo dos anos provaram que com o aumento do teor de água do produto e da temperatura do ar, eleva-se a atividade respiratória e, portanto, a taxa de deterioração de diferentes tipos de grãos, tais como: milho (STEELE; SAUL; HUKILL, 1969);

soja (SOROUR; UCHINO, 2004); centeio (RAJARAMMANNA; JAYAS; WHITE, 2010); lentilha (SRVANTHI et al., 2013); trigo (JIAN et al., 2014); grão de bico (SHARON et al., 2015); canola (CHELLADURAI et al., 2016a); arroz (ATUNGULU; THOTE; WILSON, 2017), feijão (SCARIOT et al., 2019).

A temperatura é um dos fatores mais importantes na conservação dos grãos armazenados, uma vez que a intensidade da respiração, a deterioração dos grãos e a perda de componentes nutricionais é acelerada com o seu acréscimo (LIU; ZHU, 2017). Quando a temperatura de armazenamento é baixa, pode-se armazenar com segurança, mesmo quando o teor de água dos grãos estiver mais elevado, pois baixa temperatura reduz a atividade de água do grão e inibe o desenvolvimento de fungos e insetos-praga (LAHOUAR et al., 2017; MANNA; KIM, 2017).

Por outro lado, temperaturas elevadas causam desnaturação de proteínas e inativação de enzimas necessárias ao metabolismo do grão (BOEHLEIN et al., 2019), incluindo a atividade respiratória. Segundo Bailey e Gurjar (1920), isto ocorre porque o aumento da temperatura provoca maior agitação das moléculas e, portanto, maiores possibilidades de elas se chocarem para reagir. Porém, se for ultrapassada certa temperatura, a agitação das moléculas se torna tão intensa que as ligações que estabilizam a estrutura espacial da enzima se rompem e ela se desnatura. Bailey e Gurjar (1918) mostraram que a taxa respiratória do trigo aumentou com acréscimo da temperatura até 55 °C; acima de 55 °C a inativação das enzimas prosseguiu acentuadamente e causou decréscimo na produção de CO₂.

O teor de água dos grãos é, juntamente com a temperatura, fator primordial na manutenção da qualidade no momento do armazenamento (CHELLADURAI et al., 2016b; DA SILVA et al., 2018; MACIEL et al., 2020). A atividade respiratória produz água, o que aumenta a umidade relativa do ar intergranular e/ou o teor de água do produto, criando condições propícias ao crescimento e reprodução de microrganismos (KALETA; GÓRNIKI, 2013). Grãos armazenados com elevados teores de água elevam sua temperatura, devido ao calor gerado pela maior atividade respiratória dos grãos úmidos e dos microrganismos associados, como os fungos e insetos-praga (JIAN et al., 2014). Portanto, percebe-se que a interação entre as variáveis presentes no ecossistema armazenado faz parte de um ciclo e que todos os fatores estão intimamente correlacionados.

Como resultado deste ciclo, a produção de CO₂ advinda do processo respiratório dos grãos e dos microrganismos associados pode ser convertida em perda de matéria seca,

acarretando na perda de qualidade do produto final (ATUNGULU; THOTE; WILSON, 2017; GARCIA-CELA et al., 2019). De acordo com Jian et al. (2019), a atividade respiratória da microflora presente nos grãos armazenados é geralmente muito mais alta, quando comparado a respiração do próprio grão. Para Brooker, Bakker-Arkema e Hall (1992), a perda de massa causada pela respiração dos grãos é pequena em comparação à causada pela respiração de insetos-praga e fungos presentes na massa de grãos. No entanto, não deve ser negligenciada, principalmente para as unidades armazenadoras no momento da comercialização do produto.

White, Sinha e Muir (1982) argumentam que a determinação das concentrações de CO₂ podem facilitar a detecção da microflora que se encontra no ar intergranular. Estudos recentes examinaram a produção de CO₂ de diferentes tipos de grãos, como indicador do nível de fungos presentes na massa de grãos armazenada (MYLONA; MAGAN, 2011; MYLONA; SULYOK; MAGAN, 2012; MARTÍN-CASTAÑO; MEDINA; MAGAN, 2017; GARCIA-CELA et al., 2018; GARCIA-CELA et al., 2019; JIAN et al., 2019). Esses estudos mostraram que é possível avaliar a produção e o acúmulo de CO₂ advindos da atividade respiratória, sob condições favoráveis ao crescimento fúngico, para calcular a perda de matéria seca dos grãos.

Os dados coletados de perda de matéria seca, calculados a partir da Equação 2.2, podem ser utilizados como “índice de risco de armazenamento” para prever, com determinada segurança, a qualidade do produto que se encontra armazenado (GARCIA-CELA et al., 2019).

2.3 Tempo máximo de armazenamento seguro

O tempo máximo de armazenamento seguro pode ser definido como o período de tempo durante o qual os grãos podem ser armazenados sem perda significativa na sua qualidade e quantidade (KALETA; GÓRNICKI, 2013; KIBAR, 2015).

Não há padrões para determinar o tempo máximo de armazenamento seguro de grãos de soja. A única diretriz disponível na literatura acerca do assunto é para grãos de milho a granel. Esta diretriz foi desenvolvida através de pesquisas realizadas por Steele (1967), o qual afirmou que grãos de milho podem ser armazenados até perda máxima de 0,5% de matéria seca, antes que sua classificação comercial sofra redução de padrão de qualidade de 2 para 3, conforme classificações norte-americanas.

A partir do trabalho de Steele (1967), vários autores passaram a utilizar o limiar de 0,5% para calcular o tempo máximo em que o grão pode ser armazenado com segurança (STEELE;

SAUL; HUKILL, 1969; SAUL, 1970; THOMPSON, 1972; FRIDAY; TUIITE; STROSHINE, 1989; STROSHINE; YANG, 1990; AL-YAHYA et al., 1993; BERN; STEELE; MOREY, 2002).

Os dados levantados nos experimentos foram utilizados para desenvolver a normativa ASABE D535 (2014) para grãos de milho armazenados na faixa de temperatura entre 1,7 e 48,9 °C e teores de água variando de 16 a 34% (b.u.).

Foi considerado que o tempo de armazenamento do milho é dependente da temperatura, teor de água, danos mecânicos, resistência genética a fungos e tratamento com fungicidas, conforme pode ser verificado pela Equação 2.3 abaixo.

$$T = 9,583x(M_T M_M M_D M_H M_F) \quad (2.3)$$

Em que:

T = tempo de armazenamento de grãos de milho para 0,5% de perda de matéria seca;

M_T = multiplicador de temperatura;

M_M = multiplicador de teor de água;

M_D = multiplicador de danos mecânicos;

M_H = multiplicador da resistência genética;

M_F = multiplicador de fungicidas.

Os valores dos multiplicadores foram calculados por diferentes equações, de acordo com as condições experimentais empregadas nos experimentos dos autores utilizados como referência para produção da normativa ASABE D535. A Tabela 2.1 apresenta os resultados encontrados para perda de 0,5% de matéria seca de grãos de milho, em diferentes condições de teor de água e temperatura.

Tabela 2.1 – Tempo máximo (dias) de armazenamento de grãos de milho para perda de 0,5% de matéria seca.

Temperatura (°C)	Teores de água (% , b.u.)									
	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34
1,7	1144	437	216	128	86	63	50	41	35	31
4,4	763	291	144	85	57	42	33	27	24	21
7,2	509	194	96	57	38	28	22	18	16	14
10	339	130	64	38	26	19	15	12	10	9
12,8	226	86	43	25	17	13	10	8	7	6
15,6	151	58	29	17	11	8	7	5	5	4
18,3	113	43	22	13	9	7	5	4	4	3
21,1	85	32	16	10	7	5	4	4	3	3
23,9	63	24	12	8	5	4	3	3	2	2
26,7	47	18	9	6	4	3	3	2	2	2
29,4	35	14	7	5	3	3	2	2	2	1
32,2	26	10	5	4	3	2	2	2	1	1
35,0	20	8	4	3	2	2	2	1	1	1
37,8	15	6	3	2	2	2	2	1	1	1
40,6	11	4	3	2	2	2	1	1	1	1
43,3	8	3	2	2	2	1	1	1	1	1
46,1	6	2	2	2	1	1	1	1	1	1
48,9	5	2	1	1	1	1	1	1	1	1

Fonte: ASABE D535 (2014).

Hall e Dean (1978) sugeriram que 1% de perda de matéria seca em grãos de trigo era aceitável para alimentos processados, uma vez que secadores de alta temperatura, comumente empregados antes do armazenamento, ajudam a minimizar as alterações de qualidade do produto. No entanto, White, Sinha e Muir (1982) propuseram diretrizes mais rígidas, no qual 1% de perda de matéria seca era inaceitável para grãos de trigo de qualidade superior e propuseram um limite de 0,04%. Tais autores também argumentaram que a perda de matéria seca não é totalmente quantificada utilizando o CO₂ como o único indicador.

Seib et al. (1980) avaliaram o limiar da perda de matéria seca de grãos de arroz em casca armazenado em recipientes estáticos. Foi desenvolvido um modelo para estimar a perda de matéria seca dos grãos de arroz em função do teor de água, temperatura e tempo de armazenamento. No experimento com recipientes herméticos, o O₂ disponível diminuiu com o tempo, reduzindo a produção de CO₂ e a perda de matéria seca do produto. Portanto, os dados calculados por Seib et al. (1980) foram subestimados, uma vez que as estimativas foram baseadas em baixos níveis de O₂ no sistema, o que não representa a condição real de armazenamento.

Embora seja geralmente aceito que diferentes tipos de grãos possuam diferentes limites de perda de matéria seca, parece não haver consenso sobre o limite aceitável de perda de massa para todos os alimentos. Os parâmetros de qualidade podem variar dependendo do produto final produzido pela indústria de alimentos e do uso pelo consumidor. Por exemplo, a deterioração de grãos oleaginosos, como é o caso da soja, é acompanhada por mudanças na quantidade e qualidade do lipídio do produto, devido a reações oxidativas que podem resultar em sabores rançosos, odores e aumento dos níveis de ácidos graxos livres (CORADI; SOUZA; BORGES, 2017). Da mesma forma, a qualidade de grãos amiláceos, como o milho, pode depender da quantidade de proteínas termossensíveis, açúcares solúveis e vitaminas (XIE et al., 2017).

2.4 Métodos utilizados para medir a respiração dos grãos

Desde a década de 1920, diversos pesquisadores avaliaram a deterioração de grãos armazenados baseado no monitoramento do CO₂ produzido pela respiração. Nas pesquisas realizadas até então, dois diferentes tipos de sistemas de medição da respiração, empregando-se diferentes metodologias, têm sido usados para quantificar o CO₂ dos produtos agrícolas: os sistemas estático e dinâmico, conforme pode ser visualizado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Estudos anteriores sobre respiração de grãos e métodos de medição do CO₂.

Grão	Sistema	Método	Referência
Arroz	Estático	Cromatografia	DILLAHUNTY et al. (2000)
	Estático	Sensor	ATUNGULU; THOTE; WILSON (2017)
Canola	Estático	Cromatografia	PRONYK et al. (2004)
	Estático	Cromatografia	JIAN et al. (2014)
Café	Dinâmico	Sensor	NOGUEIRA (2009)
Milho	Dinâmico	Material absorvente	STEELE; SAUL; HUKILL (1969)
	Dinâmico	Material absorvente	FERNANDEZ; STROSHINE; TUIE (1985)
	Dinâmico	Material absorvente	AL-YAHYA et al. (1993)
	Dinâmico	Cromatografia	WILCKE et al. (1993)
	Dinâmico	Cromatografia	GUPTA et al. (1999)
	Estático	Material absorvente	CHITRAKAR; BERN; SHRESTHA (2006)
	Dinâmico	Material absorvente	REED et al. (2006)
	Estático	Sensor de pressão	UBHI; SADAKA (2015)
	Estático	Volumetria	SANTOS et al. (2012)
	Soja	Dinâmico	Material absorvente
Dinâmico		Material absorvente	RUKUNUDIN et al. (2004)
Dinâmico		Material absorvente	SOROUR; UCHINO (2004)
Dinâmico		Material absorvente	MENDES et al. (2009)
Estático		Cromatografia	JIAN et al. (2014)
Dinâmico		Material absorvente	SOOD (2015)
Dinâmico		Material absorvente	TREVISAN (2017)
Dinâmico		Material absorvente	DA SILVA (2018)
Estático		Sensor	OCHANDIO et al. (2017)
Trigo		Estático	Material absorvente
	Estático	Cromatografia	WHITE; SINHA; MUIR (1982)
	Estático	Cromatografia	KARUNAKARAN et al. (2001)
	Estático	Sensor	GASTÓN et al. (2009)
	Estático	Sensor	ABALONE et al. (2011)
	Estático	Cromatografia	MYLONA; SULYOK; MAGAN (2012)
	Estático	Cromatografia	JIAN et al. (2014)

Fonte: A autora.

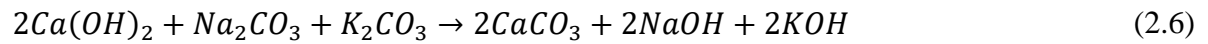
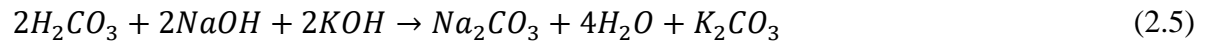
De acordo com Quezada et al. (2006), a baixa disponibilidade de O_2 é obtida em armazenamento de grãos por sistema hermético, também denominado de sistema estático, o que permite a redução da taxa respiratória dos grãos, dos insetos e dos fungos. Da Silva et al. (2017), analisando a atividade respiratória de grãos de soja em sistemas estático e dinâmico, afirmaram que o método estático normalmente produz estimativas inferiores da perda de matéria seca, quando comparado ao método dinâmico, devido aos níveis limitados de oxigênio no sistema.

No sistema estático, o grão é colocado em um recipiente selado com volume fixo, onde a concentração de CO_2 é monitorada ao longo do tempo usando um cromatógrafo a gás ou um sensor (DADGAR et al., 2009; JIAN et al., 2014). Este sistema é útil para pequenas quantidades de grãos e curtos períodos de armazenamento (BAILEY; GURJAR, 1918).

O sistema dinâmico, por outro lado, envolve a passagem de ar através de um leito de grãos e a determinação da diferença dos níveis de CO_2 na entrada e saída ao longo do tempo (UBHI; SADAKA, 2015). Neste sistema, os níveis de CO_2 podem ser determinados gravimetricamente, ou fazendo uso de um analisador de gases, como sensores de pressão ou sensores por infravermelho não dispersivo. Os métodos gravimétricos envolvem a passagem do ar produzido pela respiração através de um material absorvente de CO_2 e o monitoramento do aumento da massa do material ao longo do tempo. A mudança de massa está diretamente relacionada à quantidade de CO_2 produzido na respiração e é interpretada como perda de matéria seca do grão (SOOD, 2015; TREVISAN, 2017).

Estudos anteriores envolvendo a respiração de diversos produtos agrícolas utilizaram extensivamente o composto “ascarite” como absorvente de CO_2 (STEELE; SAUL; HUKILL, 1969; FERNANDEZ; STROSHINE; TUIE, 1985). O “ascarite” é uma combinação de partículas de amianto e hidróxido de sódio, que pode absorver o CO_2 em até 40% da sua massa. Al-Yahya (1991) descreveram a preparação de uma mistura de vermiculita e potássio para capturar CO_2 , em substituição ao “ascarite”. O princípio básico da mistura é sequestrar o CO_2 em um hidróxido incorporado por grânulos de vermiculita.

Um material à base de cal de soda de uso médico chamado Sodasorb® pode ser utilizado como absorvente de CO_2 no sistema dinâmico de respiração. As reações químicas envolvidas na absorção de CO_2 pelo Sodasorb® funciona seguindo os mesmos princípios que o “ascarite” e a mistura vermiculita-potássio, especificamente pelas seguintes reações químicas (NUCKOLS; PURER; DEASON, 1985):



A água é necessária para iniciar a primeira reação química, onde o CO₂ é capturado pelo Sodasorb® como ácido carbônico (H₂CO₃) (Equação 2.4), que reage com hidróxidos incorporados para formar carbonatos mais estáveis (NaCO₂ e K₂CO₃) (Equação 2.5). Nesse processo, a água é produzida como subproduto (NUCKOLS; PURER; DEASON, 1985). Os carbonatos reagem com o hidróxido de cálcio, também incorporado no Sodasorb®, para formar um carbonato de cálcio mais estável (CaCO₃) (Equação 2.6). Na fabricação do Sodasorb®, um corante violeta é adicionado ao material, o qual indica a mudança da cor branca para roxo à medida que o CO₂ é absorvido.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 SISTEMA DINÂMICO

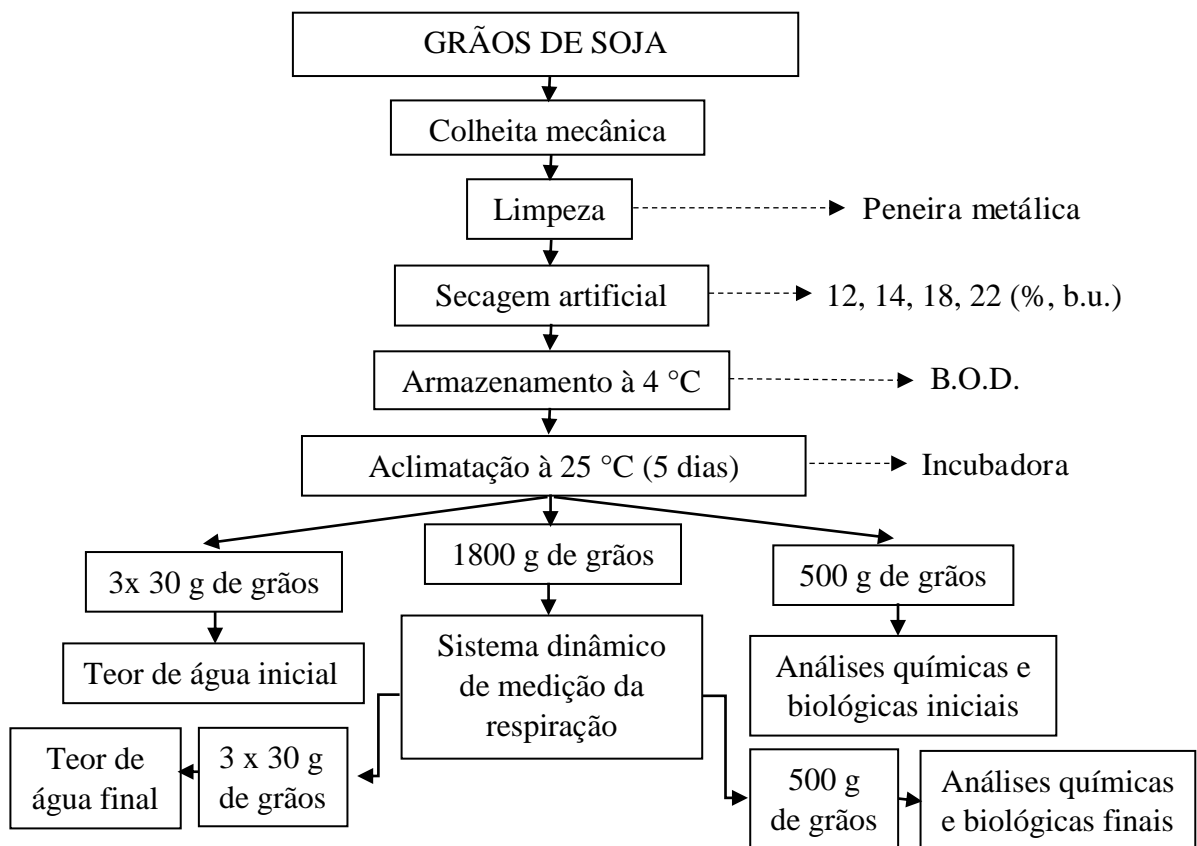
3.1.1 Local do experimento

A pesquisa foi desenvolvida no National Soybean Research Center, pertencente ao Departamento de Engenharia Agrícola e Biológica, localizado no campus da Universidade de Illinois, Urbana, Illinois, Estados Unidos.

3.1.2 Preparo dos grãos de soja

Foram utilizados grãos de soja da variedade Asgrow AG36X6 (Bayer, Illinois, EUA) provenientes da Fazenda de Pesquisa em Ciência da Colheita e Educação da Universidade de Illinois. O preparo dos grãos foi realizado em etapas, as quais estão representadas na Figura 3.1 e serão detalhadas nos parágrafos seguintes.

Figura 3.1 – Preparo das amostras de soja.



Fonte: A autora.

Os grãos foram colhidos e debulhados mecanicamente com teor de água inicial de 22% (b.u.) e, em seguida, levados ao laboratório, onde foram submetidos ao processo de limpeza para remover impurezas, grãos danificados e quebrados, utilizando-se uma peneira metálica com perfurações oblongas (10/24" x 3/4"). Os grãos foram limpos em lotes, garantindo a remoção de todo o material indesejado.

Foram utilizados grãos de soja com teores de água de 12, 14, 18 e 22% (b.u.). As amostras de grãos de cada teor de água foram inseridas separadamente em recipientes de plástico fechado e armazenadas a 4 °C em incubadora tipo B.O.D., até início dos testes nos sistemas dinâmicos de respiração.

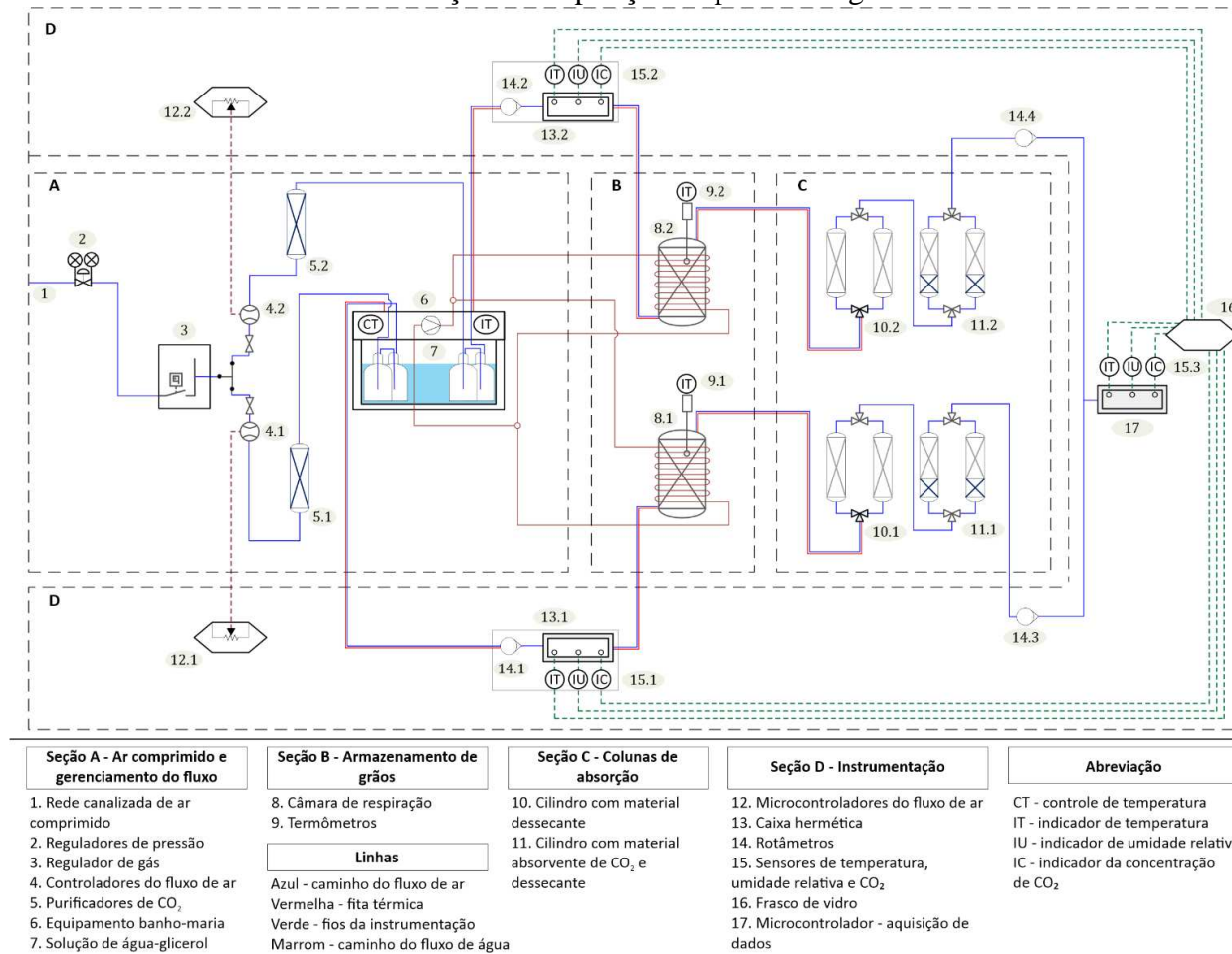
Realizaram-se três repetições para cada teor de água, seguindo delineamento em blocos ao acaso, utilizando o sistema dinâmico como bloco. Para cada repetição, amostras de 3 kg de soja foram retiradas do armazenamento a frio, colocadas em recipientes destampados com fundo e laterais perfuradas; e aclimatadas em uma incubadora (modelo 3033, Scientific Steri-Cult 200) regulada a 25 °C por 5 dias, conforme metodologia de Da Silva (2018).

Após o período de aclimação, aproximadamente 1800 g de soja foram inseridos no interior da câmara de respiração. Três subamostras contendo 30 g cada foram reservadas para determinar o teor de água inicial pelo método gravimétrico, em estufa regulada a $103 \pm 1^\circ\text{C}$ por 72 horas, em três repetições (ASAE S352, 2017). Amostras iniciais de 500 g de soja foram embaladas à vácuo e armazenadas a -18 °C para realização de análises químicas e biológicas subsequentes. Posteriormente ao teste de respiração, determinou-se o teor de água final das amostras pelo método gravimétrico em estufa e 500 g de grãos de soja foram acondicionados em sacos de plástico, embalados à vácuo e armazenadas a -18 °C.

3.1.3 Detalhamento do sistema dinâmico de medição da respiração

Dois sistemas dinâmicos de medição da respiração de produtos agrícolas, projetados por Sood (2015) e aprimorado por Trevisan (2017) e da Silva (2018), foram utilizados a fim de avaliar o CO₂ produzido pelas amostras de soja. Os dois sistemas, que funcionam de maneira idêntica e simultânea, são divididos em quatro partes. O detalhamento dos sistemas dinâmicos de medição da respiração pode ser visualizado na Figura 3.2 e nos tópicos a seguir. Ilustrações dos equipamentos estão disponíveis no Apêndice I.

Figura 3.2 – Esquema do sistema dinâmico de medição da respiração de produtos agrícolas.



Fonte: DA SILVA (2018) – adaptado.

I) Seção A – Fonte de ar comprimido e gerenciamento de fluxo de ar

O ar necessário ao funcionamento do sistema foi fornecido através de uma rede canalizada de ar comprimido (80% N₂, 20% O₂, 400 ppm CO₂). A fim de manter o fluxo de ar unidirecional, utilizou-se uma válvula de prevenção de refluxo e, em seguida, o ar dividia-se para os dois sistemas por meio de um tubo de ligação. Para controlar o fluxo de cada sistema separadamente, foi utilizada uma válvula “liga-desliga”. A vazão do ar de entrada, regulada em 0,5 L min⁻¹, era controlada por um microcontrolador de fluxo de massa ($\pm 0,02$ L min⁻¹). Em seguida, o CO₂ presente no fluxo de ar foi absorvido por 400 g de material absorvente (Sodasorb®).

A temperatura e a umidade relativa do ar foram controladas por meio de dois borbulhantes, cada um disposto em uma solução de água-glicerol contida em duas garrafas de plástico. O objetivo do emprego da solução de água-glicerol era umidificar a corrente de ar, de modo que o teor de água dos grãos armazenados se mantivesse em equilíbrio com a temperatura e a umidade relativa do ar ambiente, de acordo com as isotermas de sorção dos grãos de soja, conforme descrito no Capítulo 1. A solução de glicerol foi misturada em água deionizada em uma chapa de aquecimento por 30 min a 50 °C (Tabela 3.1) de acordo com metodologia proposta por Sood (2015).

Tabela 3.1 – Soluções necessárias de água-glicerol para grãos de soja com 12 a 22 (% , b.u.) à 25 °C.

Teor de água (%, b.u.)	Temperatura (°C)	Umidade relativa de equilíbrio (%)	Concentração de glicerol (g)	Concentração de água deionizada (g)
12,0	25	65,0	2.723,5	1.276,3
14,0		76,0	2.265,7	1.734,3
18,0		87,0	1.610,8	2.389,2
22,0		95,0	843,9	3.156,1

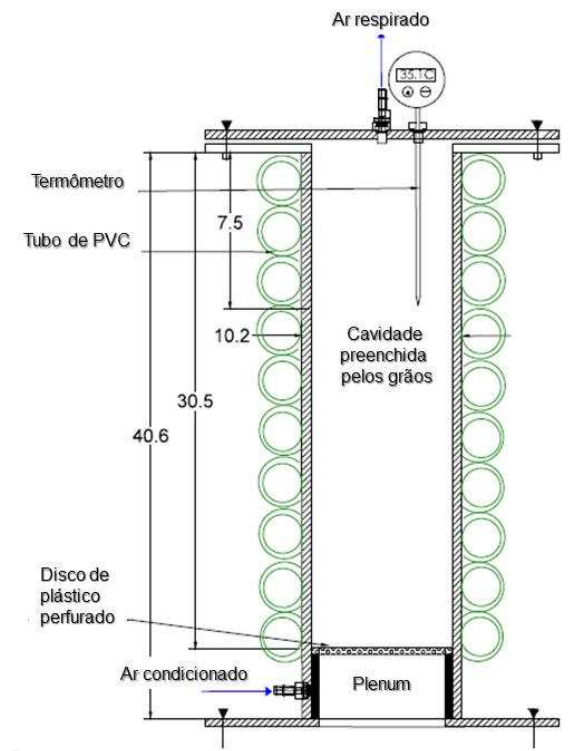
Fonte: SOOD (2015) – adaptado.

As garrafas contendo a solução de água-glicerol foram conectadas e imersas em um equipamento de banho-maria com circulação (75 Liter Refrigerated Circulating Bath, PolyScience, precisão $\pm 0,01$ °C) configurado a 25 °C.

II) Seção B – Armazenamento dos grãos

A corrente de ar condicionada a uma dada temperatura, umidade relativa e fluxo de ar, atravessou, de maneira ascendente, uma câmara de respiração constituída de cilindro acrílico selado, com dimensões de 10,2 cm de diâmetro, 40,6 cm de altura e capacidade de armazenamento de 1800 g de soja (Figura 3.3), envolvida inteiramente por um tubo de PVC flexível. A água mantida a 25°C foi recirculada através do tubo, que por sua vez estava conectado ao mesmo equipamento de banho-maria.

Figura 3.3 – Câmara de respiração de cilíndrico acrílico.



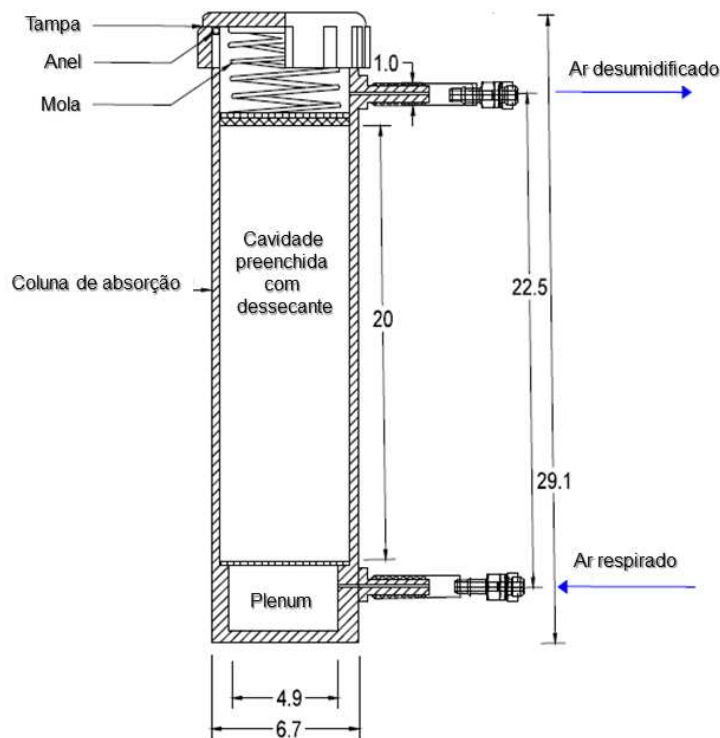
Fonte: SOOD (2015) – adaptado.

A temperatura de armazenamento dos grãos, mantida a 25 °C em todo o experimento, foi monitorada por meio de um termômetro digital localizado no topo da câmara de respiração e inserido 7,5 cm de profundidade do leito dos grãos. Para minimizar as variações de temperatura e condensação do fluxo de ar de entrada e saída da coluna de grãos, a câmara de respiração foi mantida termicamente isolada com um tubo de polietileno de 6,35 mm de espessura, envolvido com uma fita térmica própria.

III) Seção C – Absorção de água e CO₂

O ar que atravessava a coluna de grãos na câmara de respiração, era encaminhado para um cilindro contendo 500 g de dessecante (nº 21001, WA Hammond Drierite Co., Ltd.), a fim de absorver a água resultante do processo respiratório dos grãos (Figura 3.4). Tal dessecante, utilizado com a finalidade de absorver água, funciona como um indicador de cor, ou seja, é naturalmente azul quando seco e se torna rosa quando úmido. Este fenômeno de mudança de cor permite o monitoramento visual do processo de remoção de água.

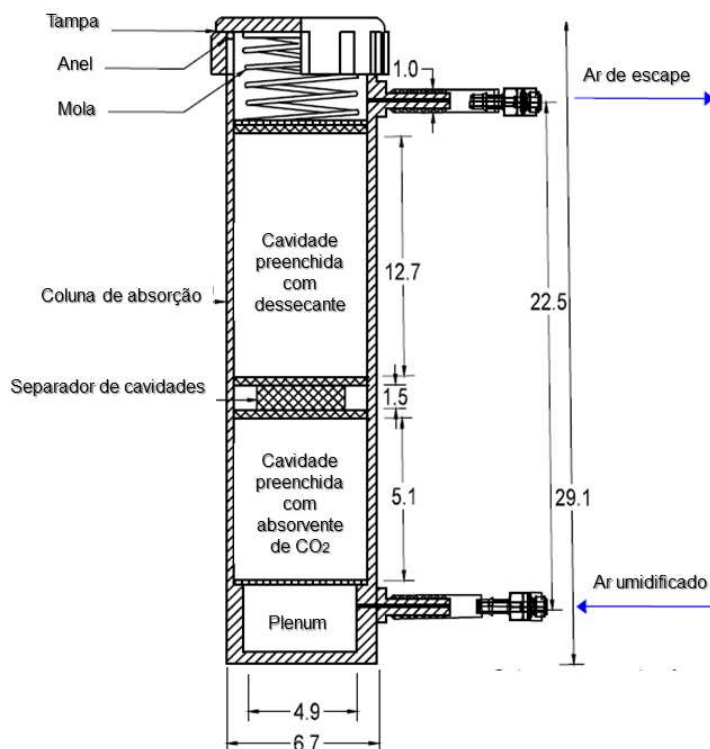
Figura 3.4 – Coluna de absorção de água contendo material dessecante.



Fonte: SOOD (2015) – adaptado.

Após a desumidificação, o ar foi direcionado para outro cilindro contendo duas camadas de materiais: a primeira camada com 150 g de material absorvente de CO₂ e a segunda com 290 g de material dessecante (Figura 3.5). As duas camadas eram separadas por um pequeno cilindro de plástico (2,5 cm de diâmetro x 1,5 cm de altura) com discos perfurados em cada extremidade (40% de abertura, orifícios de 0,3 cm de diâmetro) para atenuar a difusão da água do dessecante para o absorvente de CO₂.

Figura 3.5 – Coluna de absorção de CO₂ e água separadas por um cilindro perfurado.



Fonte: SOOD (2015) adaptado.

À medida que o ar seco passava pela primeira camada, o CO₂ era absorvido após as reações químicas descritas nas Equações 2.4, 2.5 e 2.6. A quantidade de água produzida como subproduto das reações foi então capturada e absorvida pelo material dessecante presente na segunda camada.

IV) Seção D – Instrumentação

Os dois sistemas dinâmicos de respiração foram instrumentados antes e depois da câmara de respiração para o monitoramento do fluxo, temperatura, umidade relativa e nível de CO₂ do ar. O fluxo de ar, regulado a 0,5 L min⁻¹, foi verificado visualmente através de rotômetros. Sensores de temperatura e umidade relativa foram utilizados para verificar tais parâmetros. O nível de CO₂ do ar foi detectado por sensores de CO₂ infravermelho não dispersivo (NDIR) (modelos GMP222 e GMPG0N0, Vaisala).

Dispostos antes da câmara de respiração, os sensores de temperatura, umidade relativa e CO₂, juntamente com os rotômetros, foram instalados em uma caixa hermética. Para evitar condensação no espaço interno da caixa, uma fita térmica foi colocada ao seu redor e depois

coberta por um invólucro metálico com bolhas de ar duplo, deixando descoberto apenas a tampa, de modo a permitir a visualização do rotâmetro e dos sensores.

Na saída de ambos os sistemas, instalou-se rotômetros individuais, além de sensores de temperatura, umidade relativa e CO₂ no interior de frascos de vidro, a fim de verificar novamente se houve alguma variação do fluxo de ar, CO₂ e umidade relativa. Todas as leituras dos sensores de saída (temperatura, °C; umidade relativa, %; concentração de CO₂, ppm) foram registradas a cada minuto em um computador de mesa e cartão SD usando um microcontrolador (ATmega2560, Arduino) com exibição simultânea em um display digital LCD para verificação instantânea das condições testadas.

3.1.4 Preparação do sistema e início do teste de respiração

Cada sistema era composto por quatro cilindros, sendo divididos em dois lados, denominados lado A e lado B. Ambos os lados continham dois cilindros: um com 500 g de material absorvente de água (Drierite™) e outro com 150 g e 290 g de material absorvente de CO₂ (Sodasorb®) e água (Drierite™), conforme descrito nas Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. A massa inicial dos materiais foi determinada por meio de uma balança digital (modelo i3100, MyWeight).

Os cilindros foram inseridos no sistema dinâmico através de conectores de engate rápido. O fluxo de ar (regulado a 0,5 L min⁻¹) e o equipamento para banho-maria (configurado à 25 °C para todos os teores de água avaliados) foram ligados. Verificaram-se todas as leituras dos sensores para confirmar se as condições se apresentavam aptas para o início do teste de respiração, ou seja, temperatura de 25 ± 2 °C; nível de CO₂ ≤ 20 ppm; e umidade relativa de 65, 76, 87 e 95% para os teores de água de 12, 14, 18 e 22 (% b.u.), respectivamente.

3.1.5 Quantificação da taxa respiratória da soja

O fluxo de ar regulado foi direcionado a um dos lados dos sistemas. Quando o ar passava pelo lado B, o cilindro contendo Sodasorb® e Drierite™ do lado A era removido do sistema, pesado três vezes, girando-se o cilindro 120° sentido horário entre as medições e a data e hora correspondentes à medida eram registradas. A média das três medidas do cilindro correspondente ao lado A foi calculada, sendo que a mesma aumentava à medida que a massa de CO₂ produzida pela respiração era capturada e acumulada no material absorvente de CO₂.

Deixou-se acumular CO₂ produzido pela respiração no cilindro do lado B por 2 horas e o fluxo de ar foi desviado ao cilindro do lado A. Assim, os mesmos procedimentos de medição de massa foram conduzidos para o lado B, conforme pode ser visto nas Equações 3.1 e 3.2 abaixo.

$$\left(\sum m_{CO_2}\right)_A = (\overline{m_{CA}})_t - (\overline{m_{CA}})_0 \quad (3.1)$$

$$\left(\sum m_{CO_2}\right)_B = (\overline{m_{CB}})_t - (\overline{m_{CB}})_0 \quad (3.2)$$

Em que:

$\left(\sum m_{CO_2}\right)_A$ e $\left(\sum m_{CO_2}\right)_B$ = massa de CO₂ acumulada (g) no cilindro A e cilindro B, respectivamente;

$(\overline{m_{CA}})_t$ e $(\overline{m_{CB}})_t$ = média da massa de CO₂ (g) do cilindro A e cilindro B, respectivamente, no tempo t;

$(\overline{m_{CA}})_0$ e $(\overline{m_{CB}})_0$ = média da massa de CO₂ (g) do cilindro A e cilindro B, respectivamente, no tempo 0.

Portanto, a determinação da massa total acumulada de CO₂ produzida pela respiração dos grãos foi dada pelo somatório da massa de CO₂ acumulada do lado A com a massa de CO₂ acumulada no lado B, como pode ser visto na Equação 3.3 abaixo:

$$\left(\sum m_{CO_2}\right)_{A+B} = \left(\sum m_{CO_2}\right)_A + \left(\sum m_{CO_2}\right)_B \quad (3.3)$$

Em que:

$\left(\sum m_{CO_2}\right)_{A+B}$ = massa total de CO₂ acumulada (g).

As medições da produção de CO₂ foram realizadas aproximadamente a cada 2 horas durante 12 horas ao longo do dia. Nenhuma medida foi realizada durante a noite. O teste de respiração prosseguiu até que os grãos atingissem 1,0% de perda de matéria seca ou o máximo de 20 dias de armazenamento. A média das três repetições de cada teor de água foi calculada para análise dos dados.

3.1.6 Conversão do CO₂ produzido para perda de matéria seca

O CO₂ produzido e acumulado pelos grãos de soja foi convertido em perda de matéria seca (PMS, %), de acordo com a relação estequiométrica entre a glicose e o CO₂ durante a respiração (Equação 3.4).

$$PMS = \left(\frac{\sum m_{CO_2}}{m_{ms}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{6 \text{ mols } CO_2} \right) \left(\frac{M_{C_6H_{12}O_6}}{M_{CO_2}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Em que:

PMS = perda de matéria seca (%);

$\sum m_{CO_2}$ = massa de CO₂ acumulada (g);

m_{ms} = massa de matéria seca dos grãos (g);

$M_{C_6H_{12}O_6}$ e M_{CO_2} = massa molar da glicose (180,15 g mol⁻¹) e dióxido de carbono (44 g mol⁻¹), respectivamente.

3.1.7 Tempo máximo de armazenamento seguro

O tempo de armazenamento seguro dos grãos de soja (Equação 3.5), para os diferentes teores de água avaliados, foi estimado utilizando-se o critério de 0,5% como máxima perda de matéria seca, seguindo as diretrizes estabelecidas no mercado do USDA para milho e soja (STEELE, 1967; RUKUNUDIN et al., 2004).

$$T_{0,5\%} = \frac{0,5}{PMS} \times T_t \quad (3.5)$$

Em que:

$T_{0,5\%}$ = tempo máximo de armazenamento para que 0,5% da matéria seca seja consumida (dias);

PMS = perda de matéria seca dos grãos de soja (%);

T_t = armazenamento no tempo t (dias).

3.1.8 Análises químicas

Amostras de grãos de soja, antes e depois do período armazenado, em três repetições para cada teor de água (12, 14, 18 e 22%, b.u.), foram enviadas ao laboratório “IPG Lab

Soybean” (Champaign, Illinois, EUA) a fim de determinar as seguintes propriedades químicas dos grãos: teor de água, proteína, lipídio total, fibra e cinzas.

O teor de água, proteína, lipídio total e fibra foram determinados através da Espectroscopia por Infravermelho Próximo (NIR), utilizando-se o analisador Foss Infratec 1241, devidamente ajustado para diferentes curvas de calibração. Cada análise era composta por 10 subamostras trituradas criogenicamente, e a média dos resultados obtidos foi calculada.

Determinou-se o teor de cinzas por incineração do material em mufla a 550 °C, segundo a metodologia da AOAC (2002), método 923.03, no qual representam o teor total de substâncias inorgânicas presentes na amostra.

O teor de carboidratos (C_a , % b.u.) foi calculado pela diferença entre os constituintes da matéria seca total (100%) e a soma das porcentagens determinadas de teor de água, proteína, lipídio total, fibra e cinzas, de acordo com a Equação 3.6.

$$C_a = 100 - (U + P + L + F + C_i) \quad (3.6)$$

Em que:

C_a = teor de carboidratos (%);

U = teor de água (% b.u.);

P = teor de proteína (%);

L = teor de lipídios totais (%);

F = teor de fibras (%);

C_i = teor de cinzas (%).

Cada valor de P , L , F , C_i e C_a (% b.u.) foi convertido em base seca (% b.s.), de acordo com a Equação 3.7.

$$w^* = \frac{w'}{100 - w'} \times 100 \quad (3.7)$$

Em que:

w^* = constituintes da matéria seca (% b.s.);

w' = constituintes da matéria seca (% b.u.).

3.1.9 Análises biológicas

Para a determinação da presença de Aflatoxina B1, B2, G1 e G2 nas amostras iniciais e finais submetidos aos testes de respiração, os grãos de soja, devidamente embalados em sacos de plástico selados à vácuo, foram acondicionados em caixas térmicas contendo gelo em gel e enviadas ao laboratório “Romer Labs Inc.” (Union, Missouri, EUA). As três repetições das amostras iniciais foram homogeneizadas para cada teor de água avaliado; ao passo que todas as repetições das amostras finais foram analisadas.

A fim de determinar a contaminação dos grãos por Aflatoxina B1, B2, G1 e G2, foi empregado o teste por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Fluorescente (CLAE-DF), utilizando colunas MycoSep® 228 AflaPat Clean-Up e uma célula Kobra para derivatização, adequado para teste em grãos, conforme metodologia de Akiyama et al. (2001).

3.1.10 Análises estatísticas

O experimento foi realizado em um esquema fatorial 4x1 (quatro teores de água e uma temperatura), seguindo delineamento em blocos ao acaso, com três repetições. Aos dados experimentais, foram ajustadas equações não-lineares de Gompertz Modificado (SEBER; WILD, 1989) (Equação 3.8), baseados no coeficiente de determinação (R^2), no erro médio relativo (MRE), no desvio padrão da estimativa (SDE) e na distribuição de resíduos. Foi realizada análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e quando significativos, foram submetidos à análise de regressão para fatores quantitativos e teste de comparação de médias de Tukey para fatores qualitativos. As análises foram realizadas no software Statistica 10.0®.

$$y = a\{exp[b.exp(c.x)]\} \quad (3.8)$$

Em que:

y = variável dependente;

x = variável independente;

a, b, c = parâmetros do modelo.

3.2 SISTEMA ESTÁTICO

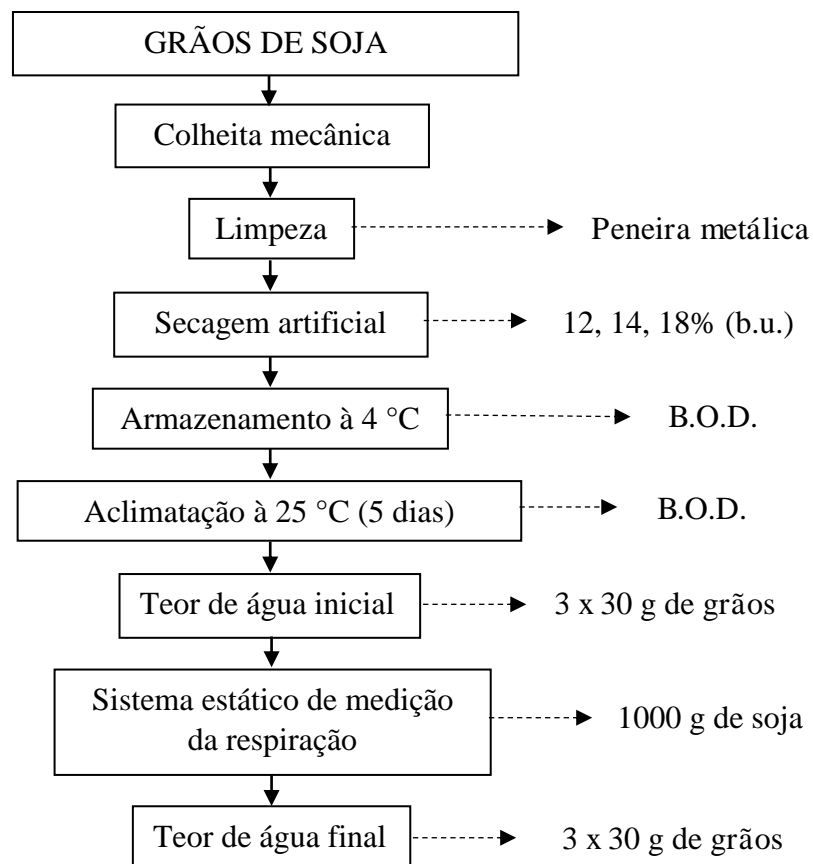
3.2.1 Local do experimento

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Avaliação de Qualidade de Produtos Agrícolas, pertencente ao CENTREINAR, localizado no Departamento de Engenharia Agrícola, na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais.

3.2.2 Preparo dos grãos de soja

Foram utilizados grãos de soja da variedade DM 68I69 Ipro, provenientes de Campo Verde, Mato Grosso, Brasil. O preparo dos grãos foi realizado em etapas, as quais estão representadas na Figura 3.6 e serão discriminadas nos parágrafos seguintes.

Figura 3.6 – Preparo dos grãos de soja.



Fonte: A autora.

Os grãos foram colhidos com teor de água de 18% (b.u.), trilhados mecanicamente e colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade, para serem transportados até Viçosa/MG, em caixas térmicas de isopor contendo compartimentos de gelo artificial reutilizável, por 3 dias. Após a chegada ao laboratório, as amostras foram submetidas ao processo de limpeza para remoção de impurezas, grãos danificados e quebrados utilizando-se uma peneira metálica com perfurações oblongas (10/24" x 3/4"). Os grãos foram limpos em lotes, garantindo a remoção de todo o material indesejado.

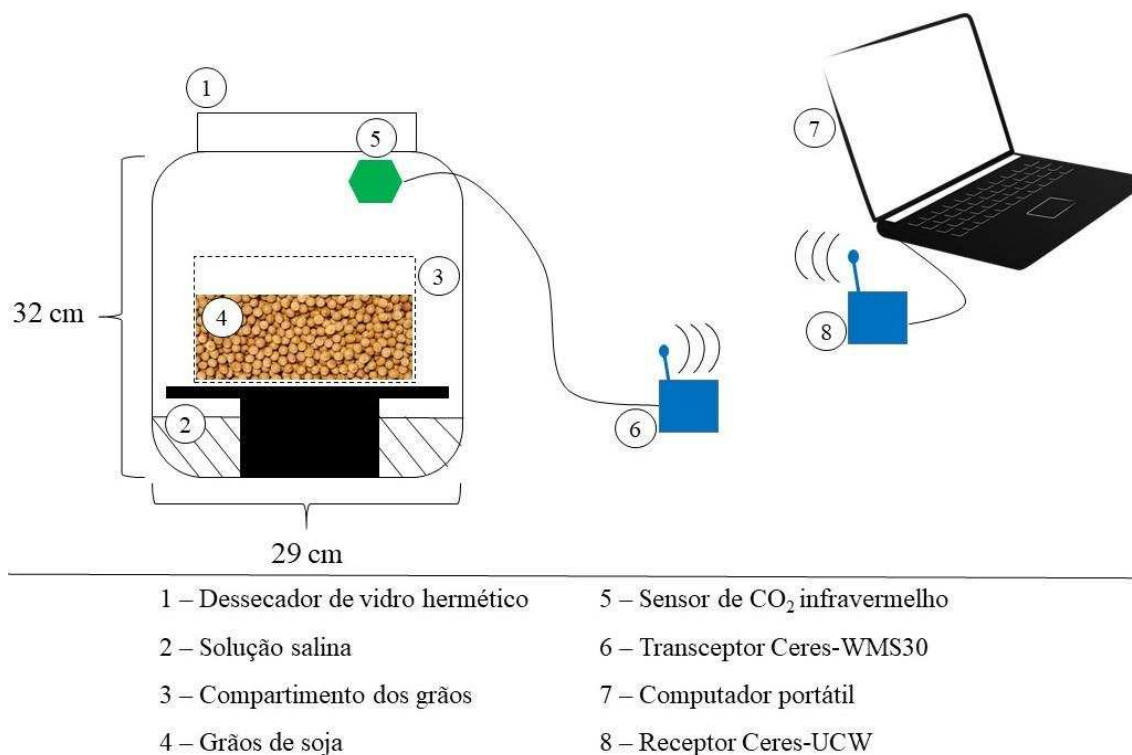
Em seguida, os grãos foram submetidos em uma estufa com circulação forçada de ar (modelo 400-3ND/marca Gehaka) à temperatura de 50 °C, até obtenção dos teores de água de 12, 14 e 18% (b.u.). As amostras de cada teor de água foram colocadas separadamente em recipientes de plástico de polipropileno de baixa densidade e armazenadas a 4 °C em incubadora tipo B.O.D., para serem posteriormente utilizadas no sistema estático de respiração.

Anteriormente ao início do teste de respiratório, 1100 g de soja foram aclimatadas em uma incubadora tipo B.O.D. (modelo 347CD/marca Fanem) regulada a 25 °C por 5 dias. Após o período de aclimação, parte destas amostras (1000 g) foram inseridas no interior de dessecadores de vidro hermético. O restante (três subamostras contendo 30 g cada) foram reservadas para determinar o teor de água inicial pelo método gravimétrico, utilizando-se uma estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 1 °C por 24 horas, em três repetições, conforme recomendações da Regra para Análise de Sementes (BRASIL, 2009). Ao final do teste de respiração, determinou-se o teor de água final das amostras, seguindo o mesmo procedimento adotado anteriormente ao teste de respiração.

3.2.3 Sistema estático de medição da respiração

Um sistema estático de medição da respiração de produtos agrícolas foi utilizado a fim de avaliar o CO₂ produzido pelas amostras de soja. O detalhamento do sistema pode ser visualizado na Figura 3.7 e nos parágrafos a seguir. Ilustrações dos equipamentos utilizados no experimento encontram-se no Apêndice II.

Figura 3.7 – Esquema do sistema estático de medição da respiração de produtos agrícolas.



Fonte: A autora.

Aproximadamente 1000 g de grãos de soja (4) foram embaladas em tecido tipo tule perfurado (3) e inseridas no interior de dessecadores de vidro hermético (1) de 32 cm de altura e 29 cm de largura, com volume de 10 litros.

A fim de manter o teor de água dos grãos em equilíbrio com o ambiente durante o período de armazenamento, utilizaram-se soluções salinas saturadas diluídas em água destilada (2). As soluções salinas, responsáveis por manter a umidade relativa interna estável, foram misturadas com água destilada e depositadas no fundo dos dessecadores, ocupando um espaço de aproximadamente 2 cm na parte inferior. Os dessecadores foram armazenados por 24 h em câmara B.O.D. regulada a 25 °C para estabilização dos valores da umidade relativa, no qual foram obtidos por meio de um higrômetro Data Logger. Os sais utilizados e a umidade relativa de equilíbrio fornecidas pelos sais estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Umidade relativa do ar fornecida pelas soluções salinas saturadas para diferentes teores de água à 25 °C.

Soluções salinas saturadas	Umidade relativa de equilíbrio (%)	Temperatura (°C)	Teor de água (% , b.u.)
KI	68,8	25	12,0
NaCl	75,3		14,0
KCl	84,3		18,0

Fonte: DHINGRA; SINCLAIR (1995).

Os dados relacionados à produção de CO₂ (ppm) das amostras de soja foram coletados por sensores infravermelhos não-dispersivos (5) do tipo MH-Z19 NDIR (Zhengzhou Winsen Electronics Technology, ISO9001), localizados na parte superior dos dessecadores. As características dos sensores estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características do sensor de CO₂ infravermelho utilizado no experimento.

Modelo	MH-Z19 NDIR
Fabricante	Winsen
Precisão	± 50 ppm + 5%
Amplitude	0 a 5.000 ppm
Faixa de temperatura	0 a 50 °C
Faixa de umidade relativa	0 a 95%
Tempo de resposta	60 seg
Tempo de vida útil	> 5 anos

Fonte: WINSEN (2015).

O sistema é composto por duas placas eletrônicas, sendo elas o transceptor Ceres-WMS30 (6), que utiliza a linguagem de programação C++ para realizar a comunicação do tipo serial (UART) com os sensores infravermelhos de CO₂. A outra placa é o receptor Ceres-UCW (8), que é um conversor USB para rádio frequência. Também possui tecnologia wireless (sem fio), onde a comunicação do computador com a placa de leitura dos sensores é feita por rádio frequência, operando em uma frequência de 433 Mhz. Além disso, o sistema consta com um software de gerenciamento, disponibilizando as informações em tempo real, análise história e configurações.

3.2.4 Início do teste de respiração

Os dessecadores de vidro foram armazenados em câmaras incubadoras tipo B.O.D. regulada à temperatura de 25 °C. Realizaram-se três repetições para cada teor de água (12, 14 e 18 %, b.u.), simultaneamente. Portanto, um total de 9 tratamentos foram empregados. A tampa do dessecador foi selada com graxa lubrificante de silicone, garantindo a hermeticidade total do sistema. Esperou-se 30 min para estabilização da temperatura no interior da B.O.D. e, em seguida, os sensores de CO₂ foram acionados para início do teste. Como o sensor de CO₂ MH-Z19 NDIR opera em uma amplitude de 0 a 5.000 ppm (WINSEN, 2015), a quantificação do CO₂ produzido pelas amostras de soja nos diferentes teores de água estudados foi realizada até que as mesmas acumulassem o limite máximo de ppm no interior dos dessecadores de vidro.

3.2.5 Quantificação da taxa respiratória da soja

Os sensores de CO₂ foram configurados para registro do histórico de dados a cada 10 min. A aquisição dos dados foi realizada pelo software Ceres, de domínio da empresa Procer Automação e Sistemas, em micro personal computer (PC), Intel i7, no sistema operacional Windows 7.0. Ao final do teste de respiração, o histórico dos dados de CO₂ coletados em ppm foi copiado para uma planilha no Microsoft Excel (Versão 2016, Microsoft Corporation) e convertidos em massa de CO₂, de acordo com a lei dos gases ideais (Equação 3.9). Em seguida, a média da massa de CO₂ das três repetições realizadas para cada teor de água foi calculada.

$$\sum m_{CO_2} = \frac{(C_{CO_2,t})}{m_{ms}} \left(\frac{PVM_{CO_2}}{RT} \right) \quad (3.9)$$

Em que:

$\sum m_{CO_2}$ = massa acumulada de CO₂ respirado ($C_{CO_2,t}$) por unidade de massa de matéria seca da soja (m_{ms}) (g kg⁻¹);

P = pressão atmosférica (1 atm);

V = volume do dessecador (10 L);

R = constante de gás ideal (0,08205 L atm K⁻¹ mol⁻¹);

T = temperatura (K);

M_{CO_2} = massa molar do CO₂ (44 g mol⁻¹).

3.2.6 Conversão do CO₂ produzido para perda de matéria seca

O CO₂ produzido e acumulado pelos grãos de soja foi convertido em perda de matéria seca (PMS, %), de acordo com a relação estequiométrica entre a glicose e o CO₂ durante a respiração, conforme pode ser visto na Equação 3.4.

3.2.7 Análise estatística

O experimento foi realizado em um esquema fatorial 3x1 (três teores de água e uma temperatura), seguindo delineamento em blocos ao acaso, com três repetições. Aos dados experimentais, foram ajustadas equações de regressão, baseados no coeficiente de determinação (R^2), na significância dos parâmetros e nos fenômenos em estudo. As análises foram realizadas no software SigmaPlot 12.0.

3.3 SISTEMA DINÂMICO x SISTEMA ESTÁTICO

Com o propósito de comparar o comportamento da atividade respiratória e perda de matéria seca obtida nos sistemas dinâmico e estático de respiração, utilizaram-se os valores de perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) de teor de água, obtidos nos dois sistemas de medição da respiração empregados neste estudo, para o mesmo tempo de armazenamento de ambos os sistemas.

3.3.1 Análise Estatística

Foi realizada análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade e quando significativos, foram submetidos à análise de regressão para fatores quantitativos e teste de comparação de médias de Tukey para fatores qualitativos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SISTEMA DINÂMICO

4.1.1 Teor de água dos grãos de soja armazenados

Os valores do teor de água dos grãos de soja para todas as repetições avaliadas, antes e após o armazenamento dos grãos no sistema dinâmico de respiração estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Teores de água iniciais e finais aos testes respiratórios dos grãos de soja armazenados a 25 °C no sistema dinâmico de respiração.

Teor de água desejado (% , b.u.)	Repetição	Teor de água inicial (% , b.u.)	Teor de água final (% , b.u.)
12,0	1	11,9	11,6
	2	11,8	11,6
	3	11,8	11,6
	$M_e \pm \sigma$	$11,8 \pm 0,05$	$11,6 \pm 0,02$
14,0	1	14,5	14,1
	2	14,0	13,8
	3	14,1	13,9
	$M_e \pm \sigma$	$14,2 \pm 0,27$	$14,0 \pm 0,19$
18,0	1	18,6	18,3
	2	17,9	17,8
	3	18,2	18,1
	$M_e \pm \sigma$	$18,2 \pm 0,34$	$18,1 \pm 0,29$
22,0	1	22,5	22,9
	2	22,1	22,2
	3	22,0	22,1
	$M_e \pm \sigma$	$22,2 \pm 0,33$	$22,4 \pm 0,40$

Fonte: A autora.

Em que: M_e – média das repetições (% , b.u.); σ – desvio padrão da média.

Verifica-se na Tabela 4.1 que os valores médios dos teores de água de 12, 14, 18 e 22% (b.u.) permaneceram constantes após os testes respiratórios no sistema dinâmico. Isto significa

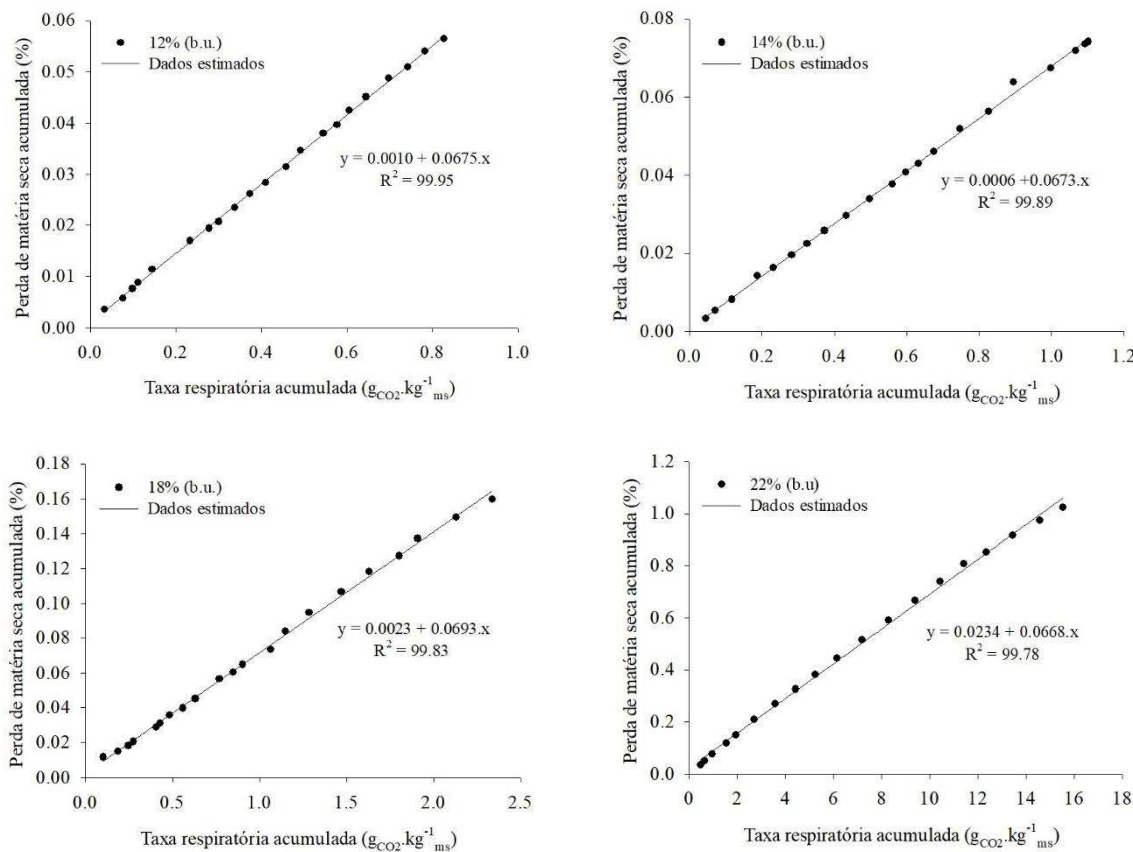
que a solução de água-glicerol permitiu que os teores de água se mantivessem em equilíbrio com as condições psicrométricas do ar durante o período de armazenamento. Uma vez que os grãos são materiais higroscópicos, ou seja, possuem a capacidade de ceder ou adsorver água do ambiente de acordo com as condições psicrométrica do ar, a umidade relativa é um importante fator ambiental que deve ser controlado (GHOSH; JAYAS, 2010).

Trevisan et al. (2017), avaliando a perda de matéria de grãos de soja armazenados a 35 °C no mesmo sistema dinâmico de respiração utilizado no presente estudo, também observaram que a umidificação da solução de água-glicerol manteve o teor de água dos grãos constantes durante 12 a 15 dias de testes respiratórios.

4.1.2 Relação entre perda de matéria seca e taxa respiratória dos grãos de soja

O comportamento da relação entre a perda de matéria seca acumulada e a taxa respiratória acumulada dos grãos de soja armazenados no sistema dinâmico de respiração, a 25 °C, em diferentes teores de água, está apresentado na Figura 4.1, assim como as equações lineares ajustadas às curvas.

Figura 4.1 – Comportamento linear da relação entre a perda de matéria seca acumulada (%) e a taxa respiratória acumulada ($\text{g}_{\text{CO}_2} \text{kg}^{-1} \text{ms}$) dos grãos de soja em diferentes teores de água obtidos no sistema dinâmico.



Fonte: A autora.

Analisando a Figura 4.1, observam-se relações lineares entre a perda de matéria seca e a taxa respiratória acumulada em todos os teores de água avaliados. Os valores da perda de matéria seca relacionados com a taxa respiratória dos grãos de soja foram de 0,06% e 0,83 $\text{g}_{\text{CO}_2} \text{kg}^{-1} \text{ms}$; 0,07% e 1,10 $\text{g}_{\text{CO}_2} \text{kg}^{-1} \text{ms}$; 0,16% e 2,34 $\text{g}_{\text{CO}_2} \text{kg}^{-1} \text{ms}$; 1,02% e 15,54 $\text{g}_{\text{CO}_2} \text{kg}^{-1} \text{ms}$, para os teores de água de 12, 14, 18 e 22% (b.u.), respectivamente.

O alto grau de linearidade das variáveis já era esperado, uma vez que a quantificação da perda de matéria seca foi feita considerando que durante a respiração aeróbica, ocorre complexa oxidação dos carboidratos ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (KADER; SALTVEIT, 2002). Sorour e Uchino (2004) argumentam que, em condições aeróbicas, os carboidratos são o principal grupo de compostos utilizados na respiração.

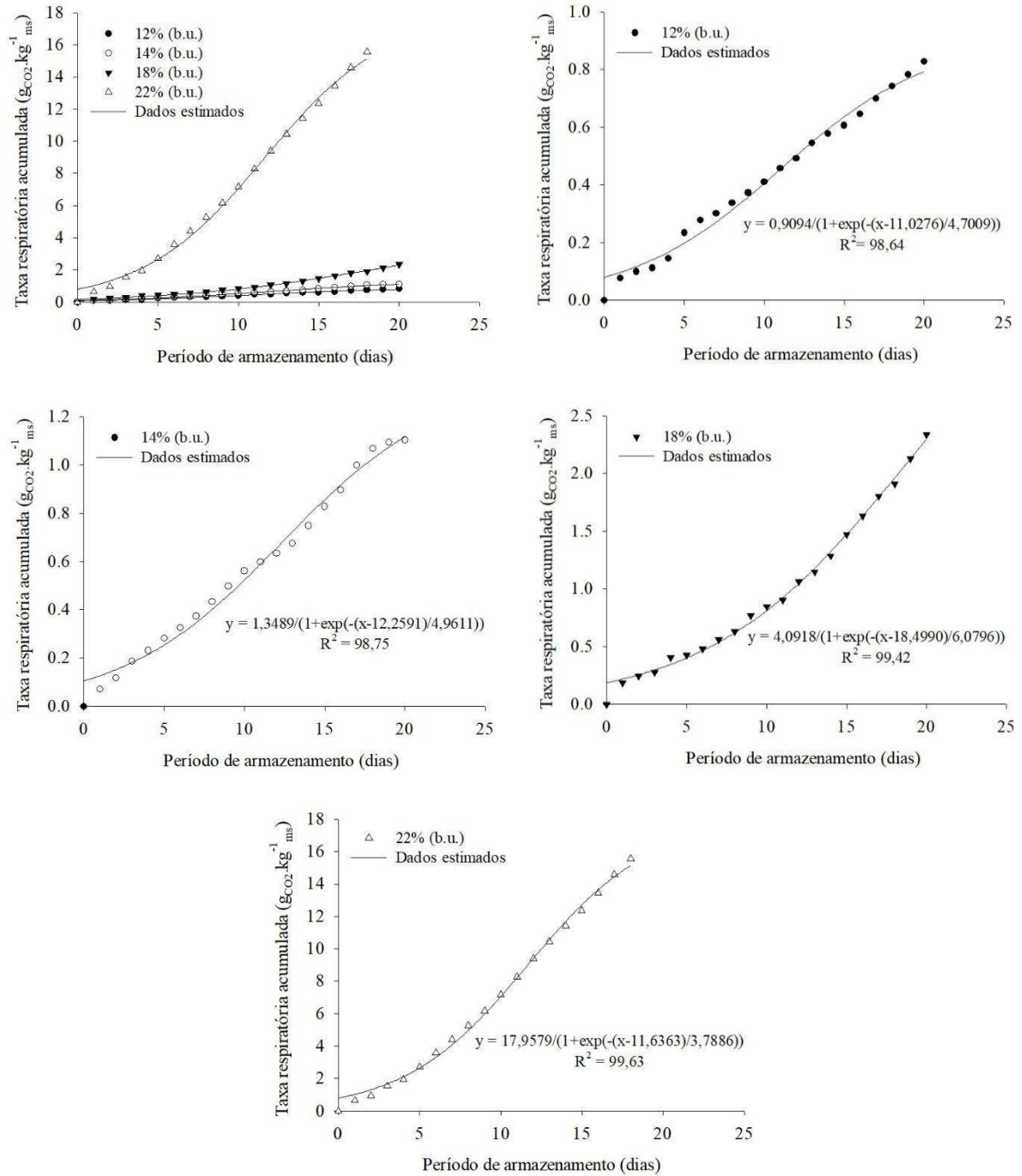
A partir da equação estequiométrica da respiração, é possível determinar a relação entre o processo respiratório e as perdas de substrato ou perda de matéria seca dos cereais. Para cada

mol de glicose (180 g mol^{-1}) consumido, são produzidos 6 moles de dióxido de carbono ($6 \times 44 \text{ g mol}^{-1}$), conforme mostra a Equação 2.1. Partindo da equação balanceada de combustão da glicose (um típico carboidrato), o CO_2 envolvido na respiração é diretamente proporcional à perda de matéria seca do grão, sendo que 14,67 g de CO_2 por kg de matéria seca original corresponde a 1% de perda de matéria seca (SAUL; STEELE, 1966; NOGUEIRA et al., 2011; SANTOS et al., 2012).

4.1.3 Taxa respiratória e perda de matéria seca dos grãos de soja

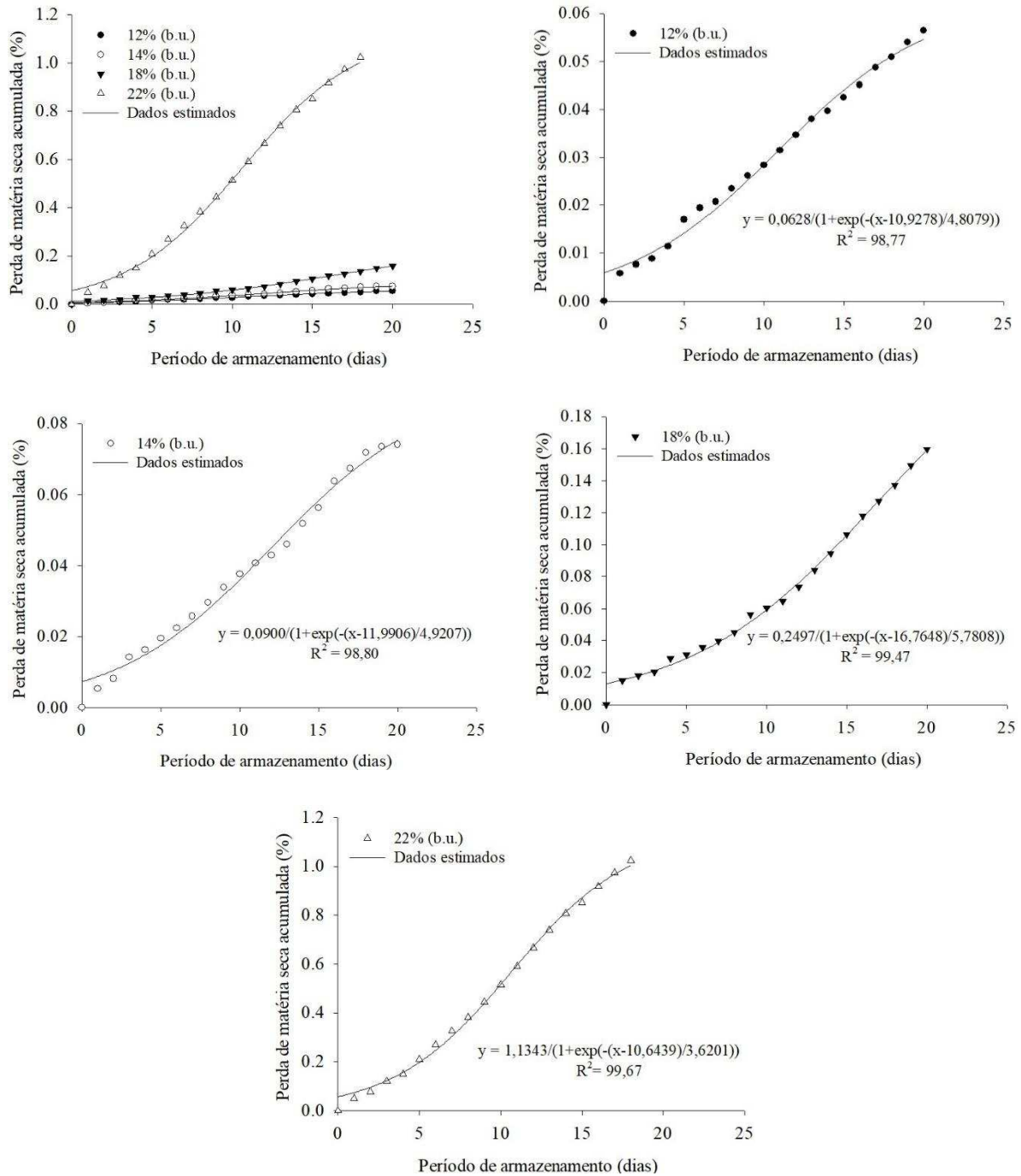
Nas Figuras 4.2 e 4.3 estão apresentados os valores médios da taxa respiratória acumulada e perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja, respectivamente; durante o armazenamento à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ no sistema dinâmico de respiração, para os diferentes teores de água avaliados. Observa-se também as equações não-lineares ajustadas às curvas geradas.

Figura 4.2 – Taxa respiratória acumulada ($\text{gCO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ms}$) dos grãos de soja ao longo do armazenamento para os diferentes teores de água avaliados obtidos no sistema dinâmico.



Fonte: A autora.

Figura 4.3 – Perda de matéria seca acumulada (%) dos grãos de soja ao longo do armazenamento para os diferentes teores de água avaliados obtidos no sistema dinâmico.



Fonte: A autora.

Verifica-se nas Figuras 4.2 e 4.3 que grãos de soja com elevados teores de água contribuíram para o aumento significativo da taxa respiratória e, conseqüentemente, maior perda de matéria seca durante o período de armazenamento. Magan, Sanchis e Aldred (2004) afirmam que a alta taxa respiratória de grãos com altos teores de água pode ser causada

principalmente pela respiração de microrganismos. De acordo com Muir e White (2000), a respiração dos grãos é mais intensa à medida que se têm teores de água elevados, embora a temperatura, a umidade relativa e o estado de conservação também influenciam o metabolismo do grão.

Da Silva et al. (2018), avaliando a perda de matéria seca de grãos de soja armazenados a 30 °C no mesmo sistema dinâmico de respiração utilizado no presente estudo, encontraram valores de perda de matéria seca acumulada de 0,06 a 0,10% e 0,27 a 0,60%, para teores de água de 14 e 18% (b.u.) respectivamente. Já na condição de 22% (b.u.), os autores relataram perda de matéria seca acima de 1% em 15 dias. Constatando-se que, além do teor de água, a temperatura também exerce forte influência sobre a perda de matéria seca dos grãos de soja.

Milner e Gueddes (1945) afirmam que a respiração de grãos de soja é acelerada pelo aumento da temperatura até o limite em torno de 40 a 50 °C. Acima desses valores, a atividade respiratória passa a ser limitada por outros fatores, como inativação térmica das enzimas, exaustão do substrato, limitação no suprimento de oxigênio ou acúmulo de concentrações inibitórias de dióxido de carbono. Por sua vez, temperaturas amenas provocam redução da atividade de água e inibem o desenvolvimento de fungos e insetos-praga (LAHOUAR et al., 2017). Segundo Chinachoti (1998), isso ocorre devido à baixa mobilidade das moléculas de água entre os constituintes químicos do produto, o que afeta diretamente a quantidade de sítios de sorção disponíveis, causando menor dissociação e solubilidade da água.

Diversos autores ao longo dos anos provaram que com o aumento do teor de água do produto e da temperatura de armazenamento, eleva-se a atividade respiratória e, portanto, a taxa de deterioração de diferentes tipos de grãos, tais como: milho (STEELE; SAUL; HUKILL, 1969); soja (SOROUR; UCHINO, 2004); centeio (RAJARAMMANNA; JAYAS; WHITE, 2010); lentilha (SRAVANTHI et al., 2013); trigo (JIAN et al., 2014); grão de bico (SHARON et al., 2015); canola (CHELLADURAI et al., 2016); arroz (ATUNGULU; THOTE; WILSON, 2017), feijão (SCARIOT et al., 2019).

Ainda analisando as Figuras 4.2 e 4.3, um detalhe importante a salientar é o aumento visível da taxa metabólica dos grãos com teor de água $\geq 14\%$ (b.u.). Deve-se ter em mente que, sobre a superfície dos grãos armazenados, são estabelecidos microclimas, que têm suas condições de estado influenciadas principalmente pelo teor de água do produto. Neste microclima, a quantidade de água disponível pode ser expressa pela umidade relativa intergranular ou atividade de água (a_w) do produto. Magan e Lacey (1988) definem atividade

de água como sendo a razão entre os valores da pressão de vapor de água atual no microclima e a pressão de vapor na superfície de uma porção de água pura. Deste modo, o teor de água define os valores da pressão de vapor e da atividade de água sobre a superfície da massa granular, o que pode favorecer ou não o desenvolvimento de microrganismos.

De acordo com a Instrução Normativa 11/2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007), para fins de comercialização dos grãos de soja, recomenda-se o percentual máximo de 14% (b.u.) de teor de água, valor este mantido pelas unidades armazenadoras e indústrias durante o armazenamento. Entretanto, dependendo das condições climáticas locais, grãos armazenados com 14% (b.u.) podem exibir metabolismo elevado, que se traduz em perda de qualidade e quantidade do produto final. Desta forma, a redução do teor de água dos grãos a níveis que a atividade de água não propicie o aumento da taxa respiratória e a proliferação microbiana é essencial para um correto manejo durante o armazenamento dos grãos.

As bactérias desenvolvem-se em produtos cuja atividade de água é superior a 0,90; enquanto para os fungos os valores variam entre 0,65 a 0,70 (BEUCHAT, 1983; TAPIA et al., 2020). De acordo com Ghosh e Jayas (2010), grãos de soja com 14% (b.u.) armazenados a 30 °C, levam ao estabelecimento de condições psicrométricas do ar intergranular em que a umidade relativa é superior a 70%. Isto representa nível de atividade de água acima de 0,70, o que proporciona o desenvolvimento de fungos em poucas semanas. Ochandio et al. (2017) afirmam que para teores de água inferiores a 13% (b.u.) ($a_w < 0,70$), a taxa microbiana diminui, e, portanto, menores taxas respiratórias são observadas; ao contrário, a atividade respiratória da soja com teor de água superior a 18% (b.u.) ($a_w > 0,85$) resulta em maior atividade microbiana, e, maior perda de matéria seca. Berglund e Helms (2003) argumentam que em regiões de clima frio, a soja pode ser armazenada com 14% (b.u.); entretanto, para o armazenamento seguro em regiões tropicais, os grãos não deve conter mais do que 11 a 12% (b.u.).

Os dados experimentais da taxa respiratória e perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja armazenados à 25 °C no sistema dinâmico foram ajustados ao modelo não-linear de Gompertz Modificado (SEBER; WILD, 1989), em função do teor de água (% b.s.) e período de armazenamento (dias). Para fins de modelagem, os teores de água dos grãos com 12, 14, 18 e 22% base úmida (b.u.) foram transformados para 13,6; 16,3; 21,9 e 28,2% base seca (b.s.). As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam as equações de Gompertz Modificado com seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (MRE), desvio padrão da estimativa (SDE) e distribuição de resíduos.

Tabela 4.2 – Equações de Gompertz Modificado ajustadas aos valores da taxa respiratória acumulada (TR, gCO₂ kg⁻¹ms) dos grãos de soja armazenados à 25 °C, em função do teor de água (% , b.s.) e do período de armazenamento (dias), com seus respectivos R², MRE, SDE e distribuição dos resíduos.

Teor de água (% , b.s.)	Equação	R ² (%)	MRE (%)	SDE (decimal)	Distribuição de resíduos
13,6					
16,3	$TR = [-3,9045 + (47,0489 \cdot U^*)]\{exp[-3,7269 \cdot exp(-0,0622 \cdot t)]\}$	98,74	7,9462	0,0035	Aleatório
21,9					
28,2	$TR = 25,0412\{exp[-4,0278 \cdot exp(-0,1175 \cdot t)]\}$	99,92	2,2648	0,1483	Aleatório

Fonte: A autora.

Em que: TR – taxa respiratória acumulada (gCO₂ kg⁻¹ms); X – teor de água (% , b.s.); t – período de armazenamento (dias).

Tabela 4.3 – Equações de Gompertz Modificado ajustadas aos valores da perda de matéria seca acumulada (PMS, %) dos grãos de soja armazenados à 25 °C, em função do teor de água (% , b.s.) e do período de armazenamento, com seus respectivos R², MRE, SDE e distribuição dos resíduos.

Teor de água (% , b.s.)	Equação	R ² (%)	MRE (%)	SDE (decimal)	Distribuição de resíduos
13,6					
16,3	$PMS = exp[-3,3797 - (-11,1481 \cdot U^*)] + [-3,5730 \cdot exp(-0,6710 \cdot t)]$	99,07	8,4303	0,0563	Aleatório
21,9					
28,2	$PMS = exp[0,3792 - 3,83127 \cdot exp(-0,1319 \cdot t)]$	99,91	1,7501	0,0105	Aleatório

Fonte: A autora.

Em que: PMS – perda de matéria seca acumulada (%); U* – teor de água (% , b.s.); t – período de armazenamento (dias).

Verifica-se nas Tabelas 4.2 e 4.3 que a equação de Gompertz Modificado se ajustou adequadamente para descrever os fenômenos da taxa respiratória acumulada e perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja, respectivamente; apresentando coeficiente de determinação superior a 97% (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996), erro médio relativo abaixo de 10% (KASHANINEJAD et al., 2007), baixo valor do desvio padrão da estimativa (DRAPER; SMITH, 1981) e distribuição aleatória dos resíduos (CORRÊA et al., 2014).

Ainda analisando as Tabelas 4.2 e 4.3, observa-se que não foi possível ajustar o modelo de Gompertz Modificado em função do teor de água de 28,2% (b.s.), por apresentar um comportamento adverso dos demais teores de água, conforme pode ser constatado nas Figuras 4.2 e 4.3. Quanto maior o teor de água do grão, mais elevada será sua atividade respiratória e, conseqüentemente, a perda de matéria seca aumentará abruptamente durante o período de armazenamento. Portanto, optou-se por criar um só modelo com 13,6; 16,3 e 21,9 (% b.s.) de teor de água e outro modelo com 28,2 (% b.s.), obtendo bons ajustes experimentais.

O processo respiratório dos grãos armazenados é representado pela porcentagem de CO₂ produzido e acumulado no tempo, exibindo, na maioria das vezes, uma curva de comportamento sigmoidal. Tal curva é caracterizada por apresentar um crescimento inicial lento, com posterior aumento exponencial e, em seguida, aumento de menor intensidade. Esse comportamento é típico de modelos de regressão não linear, conhecidos como “modelos de crescimento”, tal como o modelo de Gompertz (SARI et al., 2019), que contém parâmetros interpretados biologicamente, capazes de quantificar a velocidade de crescimento de um fenômeno e determinar quando este crescimento tende a se estabilizar (MISCHAN et al., 2011).

O uso do modelo de Gompertz para descrever o crescimento é muito comum na ciência agrícola, tais como na área animal (GHIASI; LUPI; MOKHTARI, 2018; ALI et al., 2020); ou para descrever processos biológicos, como germinação de sementes (SOUSA et al., 2014; PORALI et al., 2019), maturidade fisiológica de sementes (BERTI; JOHNSON; MANTHEY, 2007), características morfológicas de sementes (BEM et al., 2017; 2018), crescimento de frutos (RIBEIRO et al., 2018; SILVA et al., 2020), entre outros. Entretanto, pesquisas que avaliem a adequação do modelo de Gompertz à taxa respiratória e perda de matéria seca de grãos armazenados são inexistentes na literatura. Esta tese será a precursora dos estudos de modelagem não-linear, empregando-se o modelo de Gompertz Modificado, no comportamento respiratório de produtos agrícolas durante o armazenamento.

4.1.4 Tempo máximo de armazenamento seguro

Uma das maneiras de minimizar as perdas pós-colheita dos grãos está no fornecimento de uma estimativa do tempo máximo de armazenamento permitido de cada cereal. De acordo com Steele, Saul e Hukill (1969), os grãos devem ser armazenados por um período no qual ocorra perda de matéria seca máxima de 0,5%. Seguindo esta diretriz, o tempo máximo de armazenamento seguro dos grãos de soja foi calculado e pode ser observado na Tabela 4.4. Na Figura 4.4 também é possível visualizar o período de armazenamento seguro na temperatura de 25 °C (condições experimentais da vigente pesquisa), até que os grãos alcancem perda máxima de matéria seca de 0,5%.

Utilizaram-se os dados experimentais obtidos por Trevisan (2017), da Silva (2018) e pelo presente estudo, relativos à perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados no sistema dinâmico de respiração localizado na Universidade de Illinois (Urbana, Illinois, Estados Unidos).

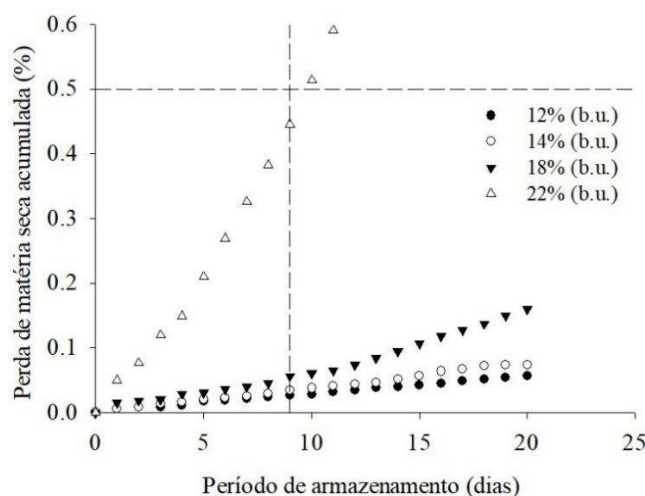
Tabela 4.4 – Tempo máximo de armazenamento calculado de grãos de soja em diferentes condições de teor de água (% , b.u.) e temperatura (°C).

Temperatura (°C)	Teor de água (% , b.u.)	Tempo máximo de armazenamento (dias)
25 ^(a)	12,0	183
	14,0	156
	18,0	65
	22,0	9
30 ^(b)	14,0	132
	18,0	37
	22,0	7
35 ^(c)	14,0	5
	18,0	3
	22,0	2

Fonte: A autora.

^(a) Dados do presente trabalho; ^(b) Dados coletados no trabalho de Da Silva (2018); ^(c) Dados coletados no trabalho de Trevisan (2017).

Figura 4.4 – Tempo máximo de armazenamento de grãos de soja armazenados à 25 °C no sistema dinâmico, antes que 0,5% de matéria seca seja consumida.



Fonte: A autora.

É possível observar na Tabela 4.4 que quanto maior o teor de água dos grãos e a temperatura de armazenamento, menor é o tempo limite no qual o produto pode ser armazenado com segurança, sem perda em sua qualidade e quantidade; sendo que valores elevados destas variáveis culminam na deterioração do produto em poucos dias. Nota-se também na Figura 4.4 que, para todos os teores de água avaliados (12, 14, 18 e 22%, b.u.), grãos armazenados com 22% (b.u.) foram os únicos a atingirem o limiar de 0,5% de perda de matéria seca durante 20 dias de armazenamento à 25 °C.

Para estimar o tempo máximo de armazenamento para um grão específico, é importante entender quais fatores afetam sua deterioração, como medir esta deterioração em diferentes níveis e como correlacionar estas medidas para calcular o tempo máximo de armazenamento. Segundo Surki, Sharifzadeh e Afshari (2012), a predição da deterioração qualitativa dos grãos de soja é de suma importância, uma vez que se costuma armazenar de um ano para o outro, e o tempo de armazenamento seguro é dependente da relação entre taxa de deterioração, qualidade e condições de armazenagem dos grãos. Além disso, a qualidade dos grãos é essencial no momento da comercialização e processamento do produto, influenciando diretamente no seu valor final.

A estimativa do tempo máximo de armazenamento de grãos de soja, com base nas taxas de perda de matéria seca, é fundamental para avaliar a deterioração do produto em condições tropicais de armazenamento, como é o caso da maior parte do Brasil. O armazenamento de

grãos em regiões tropicais apresenta maiores problemas em decorrência das condições elevadas de temperatura e umidade relativa, se comparado com as regiões de clima temperado ou frio; sendo, portanto, esses dois parâmetros determinantes nas alterações da qualidade do grão armazenado e, conseqüentemente, dos seus subprodutos (KIBAR, 2015).

A única diretriz aceita e amplamente utilizada na indústria de grãos é a normativa ASABE D535 (2014) para grãos de milho a granel armazenados na faixa de temperatura entre 1,7 e 48,9 °C e teores de água variando de 16 a 34% (b.u.), conforme mostra a Tabela 2.1. Portanto, a fim de criar uma tabela oficial do tempo máximo de armazenamento de grãos de soja, outras pesquisas empregando diferentes condições de temperatura e teores de água devem ser realizadas, preferivelmente no mesmo sistema dinâmico de respiração utilizado no presente trabalho.

4.1.5 Análises químicas

Alterações no conteúdo de proteínas, lipídios, carboidratos e fibras durante o período de armazenamento resultam em perdas de material orgânico, massa específica, matéria seca, bem como do valor comercial e nutricional do grão (FLEURAT-LESSARD, 2002). Na Tabela 4.5 encontram-se os valores médios iniciais e finais do teor de proteína, lipídeo, fibra, cinza e carboidrato das amostras de soja.

Tabela 4.5 – Análises químicas iniciais e finais do teste no sistema dinâmico de respiração das amostras de soja a 12, 14, 18 e 22% (b.u.) de teor de água armazenadas a 25 °C.

Análises	Tempo	Teor de água (% , b.u.)			
		12	14	18	22
Proteína ± σ ¹ (% , b.s.)	Inicial	39,69 ±0,13 aA	39,26 ±0,50 aA	39,28 ±0,31 aA	39,74 ±1,01 aA
	Final	39,51 ±0,20 aA	39,51 ±0,33 aA	39,36 ±0,52 aA	40,62 ±0,79 aA
Lipídeo ± σ ¹ (% , b.s.)	Inicial	22,03 ±0,14 aA	21,95 ±0,28 aA	22,38 ±0,16 aA	22,59 ±0,45 aA
	Final	22,01 ±0,05 aA	21,74 ±0,09 aA	22,11 ±0,10 aA	22,35 ±0,07 aA
Fibra ± σ ¹ (% , b.s.)	Inicial	5,40 ±0,08 aA	5,39 ±0,04 aA	5,36 ±0,07 aA	5,48 ±0,12 aA
	Final	5,47 ±0,01 aA	5,34 ±0,40 aA	5,48 ±0,03 aA	5,48 ±0,05 aA
Cinza ± σ ¹ (% , b.s.)	Inicial	6,02 ±0,08 aA	6,12 ±0,12 aA	6,06 ±0,14 aA	6,13 ±0,19 aA
	Final	6,19 ±0,10 aA	6,03 ±0,27 aA	6,07 ±0,04 aA	6,27 ±0,20 aA
Carboidrato ±σ ¹ (% , b.s.)	Inicial	15,35 ±0,63 aA	14,51 ±1,56 aA	10,22 ±0,35 bA	4,44 ±3,40 cA
	Final	15,61 ±0,47 aA	14,35 ±0,13 aA	9,17 ±0,97 bA	2,98 ±1,47 cB

Fonte: A autora.

Em que: σ = desvio padrão da média.

¹Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Analisando a Tabela 4.5, verifica-se que não houve diferença ($p < 0,05$) entre o teor de proteína dos grãos de soja ao longo do tempo e entre os teores de água avaliados. Na maioria dos trabalhos científicos encontrados na literatura, é constatado redução na porcentagem de proteína da soja durante o armazenamento (LIU et al., 2008; LEE; CHO, 2012; CORADI et al., 2015; ZIEGLER et al., 2016). Porém, em todas as pesquisas, os grãos foram armazenados por um extenso período (entre 6 meses a 2 anos), o que contribuiu significativamente para a alteração dos constituintes químicos do produto. Liu et al. (2008) afirmam que a proteína da soja é degradada em pequenos peptídeos e aminoácidos durante pelo menos 6 meses de armazenamento, em condições adversas de temperatura.

Na Tabela 4.5 também é possível constatar que o efeito do tempo não foi significativo ($p < 0,05$) para o conteúdo de lipídio dos grãos, em todos os teores de água. Alencar et al. (2009), avaliando a qualidade dos grãos de soja ao longo do armazenamento, também não observaram variação significativa no teor de lipídeo dos grãos. Hou e Chang (2004), ao analisarem a composição química de grãos de soja armazenados em diferentes condições, verificaram aumento significativo do teor de lipídios dos grãos armazenados em condições psicrométricas elevadas; todavia, os autores não souberam explicar a razão para tal fenômeno.

Nota-se ainda, na Tabela 4.5, que os teores de fibra e cinza dos grãos de soja se mantiveram inalterados ao final do período armazenado e entre os teores de água avaliados, exibindo valores estatisticamente iguais ($p < 0,05$). Da Silva et al. (2018) avaliaram o teor de cinza de grãos de soja armazenados a 30 °C em diferentes teores de água (14, 18 e 22%, b.u.) e não constataram mudanças entre os valores encontrados. Da mesma forma, Ziegler et al. (2018), avaliando o efeito do teor de água e da temperatura de armazenamento sobre as propriedades funcionais de grãos de soja, constataram variação mínima no teor de cinzas, nas diferentes condições estudadas.

O teor de carboidrato foi o único a apresentar diferença significativa ($p < 0,05$) ao longo do tempo para 22% (b.u.) de teor de água (Tabela 4.5). Além disso, percebe-se que com aumento do teor de água do grão, houve maior perda de carboidrato, representando uma diferença de 1,05% (b.s.) e 1,46% (b.s.) para 18 e 22% (b.u.), respectivamente. A variação do teor de carboidratos está diretamente relacionada à mudança do teor de água do produto, tendo em vista que os outros componentes não se alteraram significativamente com o acréscimo do teor de água e ao longo do tempo de armazenamento.

Portanto, a partir das análises químicas realizadas no presente estudo, pode-se supor que os carboidratos, dentre eles amido, sacarose, frutose, glicose, celulose e outros açúcares; são os compostos químicos mais utilizados e degradados durante a atividade respiratória dos grãos de soja. Segundo Salunkhe, Chavan e Kadan (1985), os carboidratos são os constituintes dos grãos diretamente consumidos pelo próprio metabolismo e por microrganismos associados, refletindo-se em decréscimo real do seu conteúdo total durante o armazenamento em condições adversas.

4.1.6 Análises biológicas

As aflatoxinas são metabólitos altamente tóxicos produzidos por espécies *Aspergillus*, principalmente *A. flavus*, *A. parasiticus* e *A. nomius*. São conhecidas 17 substâncias do grupo, entretanto, as mais importantes em alimentos são as aflatoxinas B1, B2, G1 e G2. A aflatoxina B1 é a mais tóxica, seguida da G1, B2 e G2 (WYLLIE; MOREHOUSE, 1977).

A incidência de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas amostras de soja armazenadas a 25 °C no sistema dinâmico de respiração, em diferentes teores de água, está apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Incidência de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) nas amostras de soja com teor de água de 12, 14, 18 e 22% (b.u.) antes e após o teste de respiração no sistema dinâmico.

Análises	Período	Teor de água (% , b.u.)			
		12	14	18	22
Aflatoxina B1 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Inicial	0,7	0,7	0,7	0,7
	Final	0,7	0,7	0,7	105,8
Aflatoxina B2 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Inicial	0,9	0,9	0,9	0,9
	Final	0,7	0,7	0,7	5,9
Aflatoxina G1 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Inicial	0,7	0,7	0,7	0,7
	Final	0,7	0,7	0,7	0,7
Aflatoxina G2 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Inicial	0,8	0,8	0,8	0,8
	Final	0,8	0,8	0,8	0,8

Fonte: A autora.

Analisando a Tabela 4.6, observa-se que os níveis de aflatoxinas em grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) mantiveram-se em torno de 0,7 a 0,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ao final do período armazenado. O não desenvolvimento de aflatoxinas pode ser atribuída às condições experimentais pouco favoráveis. De acordo com Lopez e Christensen (1967), o teor de água mínimo necessário ao desenvolvimento de *A. flavus* é de 17,5% (b.u.). Moss (1991) afirma que o crescimento de fungos dessa espécie ocorre em atividade de água mínima de 0,80, a qual é observada em grãos com mais de 18% (b.u.) de teor de água.

Já para os grãos armazenados com 22% (b.u.), ocorreu o desenvolvimento de aflatoxina B1 (105,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e B2 (5,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (Tabela 4.6), evidenciando que grãos com elevado teor de água apresentam níveis consideravelmente mais altos ao limite tolerado pelo Brasil, que de acordo com a RDC nº 7 da ANVISA (BRASIL, 2011), varia entre 5 a 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Segundo Pacheco et al. (2010), grãos com teor de água acima de 22% (b.u.) fornecem condições ideais para a biossíntese de aflatoxinas. Schindler, Palmer e Eisenberg (1967) relataram que a faixa de temperatura ótima para a produção de aflatoxina varia entre 24 a 35 °C.

Manna e Kim (2017) argumentam que os fatores predominantes que influenciarão no crescimento fúngico e consequente contaminação por micotoxinas são o teor de água do grão e a temperatura de armazenamento. De acordo com Jian et al. (2019), fungos colonizadores de grãos úmidos são responsáveis por grande parte da atividade respiratória, o que acarreta em elevada perda de matéria seca do produto, conforme pode ser visto nas Figuras 4.2 e 4.3. Devido

ao aumento da respiração dos grãos e da microbiota associada, ocorre aquecimento e aumento da umidade relativa intergranular no interior da estrutura de armazenamento (HASSANE et al., 2017), levando à rápida deterioração dos grãos (GARCIA-CELA et al. 2020).

Pesquisas recentes têm demonstrado que o aumento da atividade respiratória e perda de matéria seca dos grãos armazenados em diferentes condições de teor de água, temperatura e umidade relativa, está intimamente relacionada ao desenvolvimento de fungos na massa de grãos, como por exemplo Martín-Castaño, Medina e Magan (2017) para grãos de arroz; Garcia-Cela et al. (2018) para grãos de trigo, Muga, Marenya e Workneh (2019) para grãos de milho; Jian et al. (2019) para grãos de canola, Garcia-Cela et al. (2020) para grãos de amendoim. Nesses estudos, verificou-se que é possível relacionar o aumento progressivo da taxa respiratória aeróbica com o crescimento de fungos, pois sua atividade ocasiona à oxidação de carboidratos e lipídeos e, conseqüentemente, à produção de CO₂. Sendo assim, tal comportamento está vinculado à perda de qualidade dos cereais, traduzido como porcentagens de perda de matéria seca.

4.2 SISTEMA ESTÁTICO

4.2.1 Teor de água dos grãos de soja armazenados

Na Tabela 4.7 encontram-se os valores do teor de água dos grãos de soja para todas as repetições avaliadas, antes e após o armazenamento das amostras no sistema estático de respiração.

Tabela 4.7 – Teores de água iniciais e finais aos testes respiratórios dos grãos de soja armazenados a 25 °C no sistema estático de respiração.

Teor de água desejado (% , b.u.)	Repetição	Teor de água inicial (% , b.u.)	Teor de água final (% , b.u.)
12,0	1	11,7	11,5
	2	11,7	11,5
	3	11,5	11,4
	$M_e \pm \sigma$	$11,6 \pm 0,11$	$11,5 \pm 0,06$
14,0	1	13,9	13,6
	2	14,1	13,9
	3	13,7	13,4
	$M_e \pm \sigma$	$13,9 \pm 0,18$	$13,6 \pm 0,23$
18,0	1	17,6	17,8
	2	17,9	17,9
	3	17,7	17,9
	$M_e \pm \sigma$	$17,7 \pm 0,13$	$17,9 \pm 0,06$

Fonte: A autora.

Em que: M_e – média das repetições (% , b.u.); σ – desvio padrão da média.

Observa-se na Tabela 4.7 que os valores médios do teor de água da soja armazenada com 12, 14 e 18% (b.u.) mantiveram-se constantes ao longo do período de armazenamento no sistema estático de medição da respiração, mostrando que as soluções salinas saturadas foram efetivas no controle da umidade relativa no interior dos dessecadores de vidro. As umidades relativas nas quais as amostras de soja foram expostas de 68,8% (KI), 75,3% (NaCl), 84,3% (KCl), para os teores de água de 12, 14 e 18% (b.u.), respectivamente.

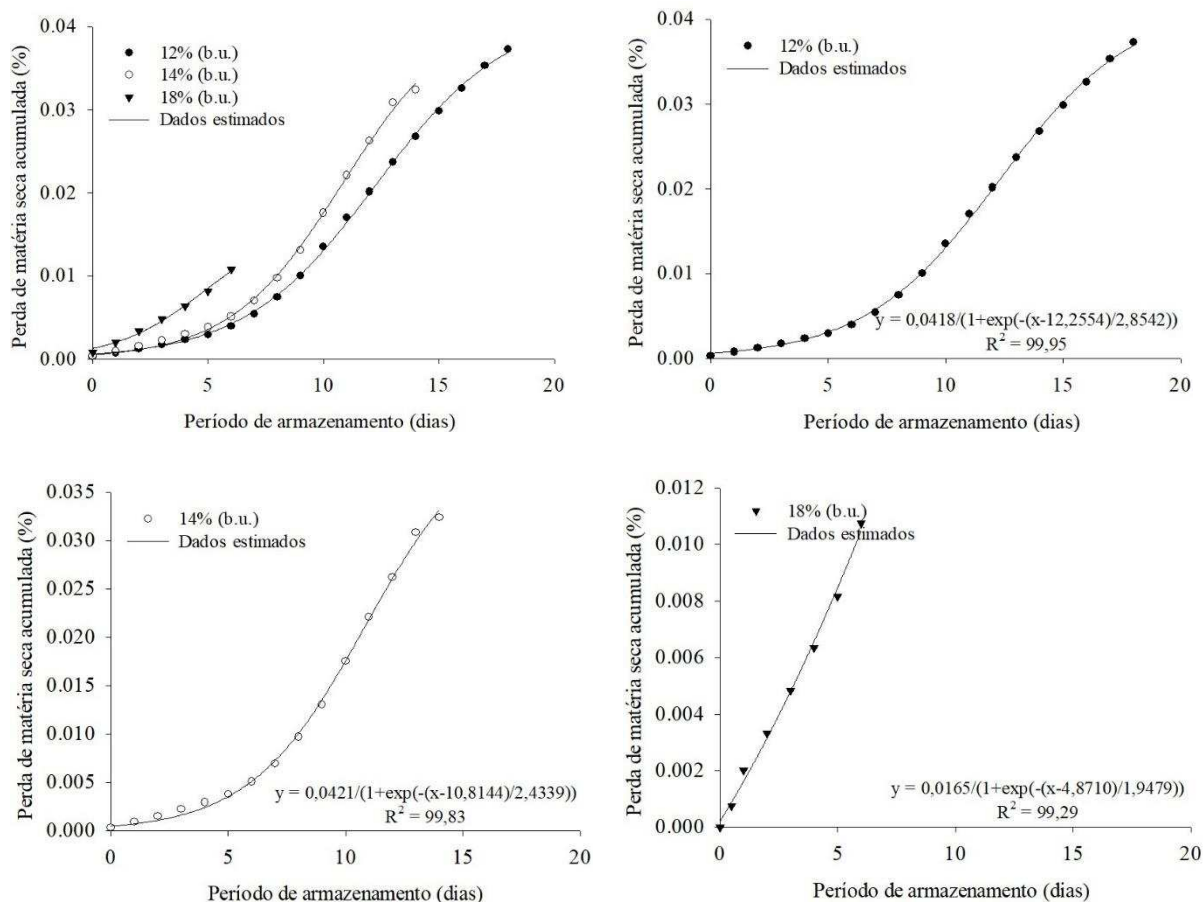
Devido às propriedades higroscópicas da soja, a água presente nos grãos possui tendência de manter-se em equilíbrio com a umidade relativa do ar. Por isso, se faz necessário o uso das soluções salinas saturadas. Segundo Hay et al. (2008), as soluções salinas mantêm a umidade relativa constante na atmosfera ao seu redor. Assim, quando usadas em recipientes hermeticamente fechados, essas soluções proporcionam uma pressão de vapor constante nos recipientes, a uma temperatura constante (VERTUCCI; ROOS, 1993).

As soluções salinas têm sido largamente utilizadas em pesquisas que analisam a relação entre a umidade relativa do ar, temperatura e teor de água de equilíbrio dos grãos (BUSTOS-VANEGAS et al., 2018; ZEYMER et al., 2019; CORRÊA et al., 2020). Esta relação é obtida a partir de isotermas de sorção de água, que são uma importante ferramenta no estudo do armazenamento seguro dos grãos em diferentes temperaturas (WALTERS, 1998; BALLESTEROS; WALTERS, 2007; ZHANG et al., 2010). Mais detalhes sobre a determinação das isotermas de sorção dos grãos de soja estão disponíveis no Capítulo 1.

4.2.2 Estimativa da perda de matéria seca dos grãos de soja

A Figura 4.5 apresenta os valores médios da perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja, bem como as equações não lineares ajustadas às curvas, durante o armazenamento a 25 °C no sistema estático de respiração, para os diferentes teores de água avaliados.

Figura 4.5 – Perda de matéria seca acumulada (%) dos grãos de soja ao longo do armazenamento no sistema estático, para os diferentes teores de água avaliados.



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 4.5 que a perda de matéria seca da soja se mostrou baixa e constante no início do período armazenado, aumentando exponencialmente após o quinto dia. Esse comportamento foi também observado por Rukunudin et al. (2004) e Da Silva et al. (2017), investigando o comportamento respiratório de grãos de soja, verificaram transição da curva após seis dias de armazenamento.

Além disso, é possível notar na Figura 4.5 que os grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) foram armazenados por um período de 18, 14 e 6 dias, com perda de matéria seca de 0,037; 0,032 e 0,011%, respectivamente. O tempo no qual as amostras de soja foram armazenadas está relacionado com a capacidade máxima de leitura dos sensores de CO₂ utilizados (5.000 ppm). Apesar do tempo não ser o mesmo para todos os teores de água estudados, é possível perceber na Figura 4.5 que para o mesmo período de armazenamento, a perda de matéria seca aumenta à medida que se eleva o teor de água do produto.

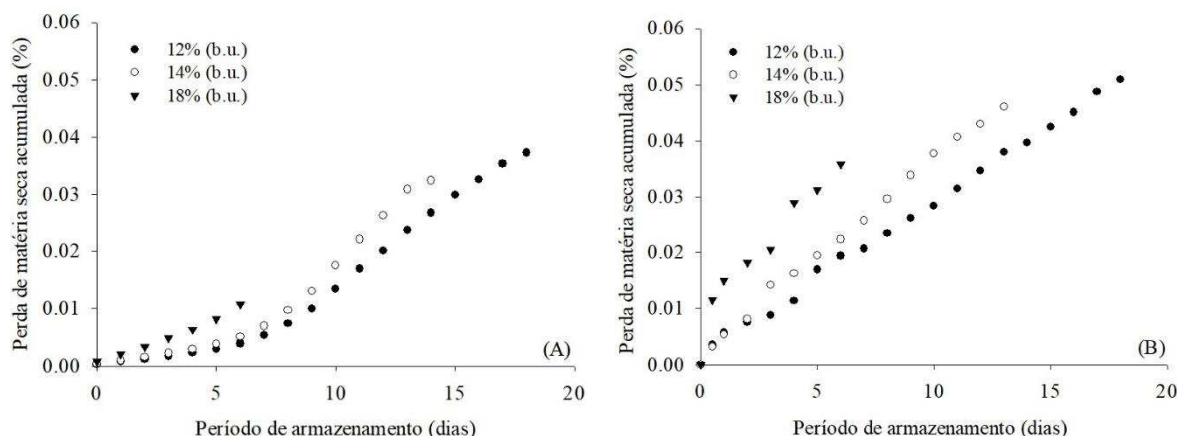
Portanto, verifica-se que o teor de água exerce forte influência sob a taxa respiratória dos grãos armazenados. De acordo com Suleiman e Rosentrater (2016), o teor de água dos grãos e a temperatura de armazenamento são as principais variáveis que influenciam na taxa respiratória de grãos em ecossistemas armazenados. Entretanto, conforme relatado por diversos pesquisadores ao longo dos anos, a taxa respiratória (e consequente perda de matéria seca) é mais afetada pelo teor de água do produto do que pela temperatura de armazenamento (STEELE; SAUL; HUKILL, 1969; DILLAHUNTY et al., 2000; SOROUR; UCHINO, 2004; OCHANDIO et al., 2017).

Steele, Saul e Hukill (1969) observaram que o tempo máximo de armazenamento de grãos de milho diminui linearmente para cada aumento de 5,5 °C de temperatura; porém, a taxa de redução é exponencial para cada aumento de 2% de teor de água. Dillahunty et al. (2000) afirmaram que grãos de arroz armazenados com teor de água na faixa de 11,5 a 15% (b.u.) e 50 °C de temperatura exibiram atividade respiratória abaixo de 10 mg kg⁻¹ h⁻¹; no qual aumentou para 50 e 80 mg.kg⁻¹.h⁻¹, para grãos armazenados com 20 e 25% (b.u.). Ochandio et al. (2017) provaram que a produção de CO₂ advinda da atividade respiratória de grãos de soja aumentou 111% para cada acréscimo de 1% no teor de água. Por outro lado, com a elevação de 1 °C de temperatura, a liberação de CO₂ provocada pela respiração dos grãos foi modificada para 58%.

4.3 SISTEMA DINÂMICO x SISTEMA ESTÁTICO

Os valores médios da perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja armazenados a 25 °C nos sistemas estático e dinâmico de medição da respiração, para teores de água de 12, 14 e 18% (b.u.), são exibidos na Figura 4.6 e Tabela 4.8.

Figura 4.6 – Perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.), armazenados a 25 °C nos sistemas estático (A) e dinâmico (B) de medição da respiração.



Fonte: A autora.

Tabela 4.8 – Valores médios da perda de matéria seca acumulada dos grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) nos sistemas estático e dinâmico de medição da respiração.

Teor de água (%, b.u.)	Período de armazenamento (dias)	Perda de matéria seca acumulada (%) $\pm \sigma^1$	
		Estático	Dinâmico
12,0	18	0,0372 \pm 0,0023 aA	0,0501 \pm 0,0044 bA
14,0	14	0,0323 \pm 0,0054 aA	0,0517 \pm 0,0073 bA
18,0	6	0,0107 \pm 0,0009 aB	0,0358 \pm 0,0069 bB

Fonte: A autora.

Em que: σ – desvio padrão da média.

¹Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Constata-se na Tabela 4.8 que, para cada teor de água avaliado, a perda de matéria seca dos grãos de soja obtida nos dois sistemas (dinâmico e estático) apresentou diferença, quando testados a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. A magnitude da perda de matéria seca dos

grãos no sistema dinâmico foi cerca de 1,35; 1,60 e 3,35 vezes maior, para grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.), respectivamente, quando comparado ao sistema estático.

Como a perda de matéria seca está diretamente relacionada ao CO₂ produzido pela atividade respiratória dos grãos, a diferença medida entre os sistemas estático e dinâmico poderia ser explicada pela disponibilidade de O₂ para a respiração. De acordo com Da Silva et al. (2017), em um sistema estático, devido à sua hermeticidade, o O₂ se torna limitante ao longo do tempo, ao passo que no sistema dinâmico, os níveis de O₂ são mantidos constantes por um fluxo contínuo de ar através do leito dos grãos. Entretanto, Da Silva et al. (2017), ao compararem os valores de perda de matéria seca de grãos de soja com 18% (b.u.) armazenados a 30 °C durante 20 dias, nos sistemas estático e dinâmico de respiração, não observaram diferença significativa entre os valores médios de perda de matéria seca em ambos os sistemas. Desta forma, baseando-se nos resultados dos autores, e tendo em vista que o tempo de armazenamento do presente estudo foi menor, pode-se supor que o O₂ não atingiu níveis no qual a respiração passa a ser limitada no sistema hermético.

Uma possível explicação para os distintos valores de perda de matéria seca verificados nos dois sistemas se refere às diferentes variedades de soja investigadas. No sistema dinâmico, foram utilizados grãos de soja da variedade Asgrow AG36X6 (Bayer, Illinois, EUA); ao passo que, para o sistema estático, utilizou-se grãos de soja da variedade DM 68I69 Ipro (Campo Verde, Mato Grosso, Brasil). Todos os anos são desenvolvidas novas variedades de soja, melhoradas geneticamente em termos agrônômicos e nutricionais, de acordo com as exigências do mercado consumidor e com as diferentes condições edafoclimáticas no qual são cultivadas. Tais mudanças são acompanhadas por comportamentos fisiológicos específicos que se refletem no momento do armazenamento. Segundo Ramstad e Geddes (1942), mudanças no teor de carboidratos dos grãos de soja estão intimamente relacionadas à intensidade da atividade respiratória do produto, que se traduz em perda de matéria seca ao longo do tempo.

Para trabalhos futuros, sugere-se aplicar a mesma metodologia adotada neste estudo, porém, realizando a medida da concentração de CO₂ acumulada no recipiente hermético a longo prazo, a fim de atingir níveis de O₂ constantes no sistema. Para isto, será necessário o emprego de sensores de CO₂ que apresente amplitude de leitura superior aos utilizados no presente trabalho. Outro ponto a se considerar para trabalhos futuros é que, além dos sensores de CO₂, se faz importante a utilização de sensores de O₂, a fim de mensurar sua disponibilidade para a respiração ao longo do tempo, além de determinar o tempo de armazenamento em que o O₂ se esgota no sistema.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas condições em que foram realizados os experimentos, conclui-se que:

1. No Sistema Dinâmico:

1.1.Comparado com teor de água de 12% (b.u.), a taxa respiratória da soja aumentou 1,3; 2,8 e 19 vezes para grãos de soja com 14, 18 e 22% (b.u.), respectivamente;

1.2.Comparado com teor de água de 12% (b.u.), a perda de matéria seca da soja aumentou 1,2; 2,7 e 17 vezes para grãos de soja com 14, 18 e 22% (b.u.), respectivamente;

1.3.Considerando o limite de 0,5% de perda de matéria seca, o tempo máximo de armazenamento dos grãos de soja aumentou com a diminuição do seu teor de água;

1.4.Baseado nas análises químicas realizadas: o teor de proteína, lipídio, fibra e cinza não se alteraram após o período armazenado, para todos os teores de água estudados; o teor de carboidratos diminuiu ao longo do tempo de armazenamento para teor de água de 22% (b.u.) e à medida que o teor de água dos grãos aumentou;

1.5.Em condições aeróbicas, os carboidratos são os principais compostos utilizados na atividade respiratória dos grãos de soja;

1.6.Baseado nas análises biológicas realizadas: o nível de aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 em grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) permaneceu constante ao final do período armazenado; ao passo que grãos armazenados com 22% (b.u.) obteve elevada contaminação por aflatoxinas B1 e B2.

2. No Sistema Estático:

2.1.As amostras de soja com 12, 14 e 18% (b.u.) foram armazenadas por 18, 14 e 6 dias, com perda de matéria seca de 0,037; 0,032 e 0,011%;

2.2.Para o mesmo período de armazenamento, a perda de matéria seca dos grãos de soja aumentou com o acréscimo do teor de água do produto.

3. Sistema Dinâmico x Sistema Estático:

3.1.A perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados no sistema dinâmico foi cerca de 1,35; 1,60 e 3,35 vezes maior, para grãos de soja com 12, 14 e 18% (b.u.), respectivamente, quando comparado ao sistema estático;

3.2.Pode-se supor que os distintos valores de perda de matéria seca verificados nos dois sistemas se referem às diferentes variedades de soja investigadas, no qual possivelmente apresentam constituições bioquímicas distintas.

6 REFERÊNCIAS

- ABALONE, R.; GARTÓN, A.; BARTOSIK, R.; CARDOSO, L.; RODRÍGUEZ, J. Gas concentration in the interstitial atmosphere of a wheat silo-bag. Part I: Model development and validation. **Journal of Stored Products Research**, v.47, p.268-275, 2011.
- AKIYAMA, H.; GODA, Y.; TANAKA, T.; TOYODA, M. Determination of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in spices using a multifunctional column clean-up. **Journal of Chromatography A**, v.932, p.153-157, 2001.
- AL-YAHYA, S.A. **Fungicide treatment of high-moisture corn**. PhD dissertation. Iowa State University, Department of Agricultural and Biosystems Engineering, 1991, 287 p.
- AL-YAHYA, S.A.; BERN, C.J.; MISRA, M.K.; BAILEY, T.B. Carbon dioxide evolution of fungicide-treated high-moisture corn. **Transactions of the ASAE**, v.36, n.5, p.1417-1422, 1993.
- ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.D.; FILHO, A.F.L.; PETERNELLI, L.A.; COSTA, A.R. Qualidade dos grãos de soja armazenados em diferentes condições. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.5, p.606-613, 2009.
- ALI, A.; JAVED, K.; ZAHOOR, I.; ANJUM, K.M. Determination of the best non-linear function to describe the growth of Kajli sheep. **South African Journal of Animal Science**, v.50, n.3, p.452-459, 2020.
- AOAC – Association of Official Agricultural Chemists. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Agriculture Chemists**. 17 ed. Washington, 2002.
- ASABE Standards. **D535: Shelled corn storage time for 0,5% dry matter loss**. St. Joseph, 2014.
- ASAE Standards S352.2: **Moisture Measurement - Unground Grain and Seeds**. St. Joseph, MI: ASABE, 2017.
- ATUNGULU, G.G.; THOTE, S.; WILSON, S. Dry matter loss for hybrid rough rice stored under reduced-oxygen conditions. **Cereal Chemistry**, v.94, n.3, p.497-501, 2017.
- BAILEY, C.H.; GURJAR, A.M. Respiration of stored wheat. **Journal of Agricultural Research**, v.12, p.685-713, 1918.
- BAILEY, C.H.; GURJAR, A.M. Respiration of cereal plants and grains II. Respiration of sprouted wheat. **Journal of Biological Chemistry**, v.44, n.1, p.5-7, 1920.
- BALLESTEROS, D.; WALTERS, C. Water properties in fern spores: sorption characteristics relating to water affinity, glassy states, and storage stability. **Journal of Experimental Botany**, v.58, n.5, p.1185-1196, 2007.

- BARTOSIK, R.; CARDOSO, L.; ALBINO, J.; BUSATO, P. CO₂ monitoring of grain stored in silobag through a web application. In: **Proceedings of the EFITA, WCCA, CIGR 2013 Conference: Sustainable Agriculture through ICT Innovation**. CIGR, Italy, 2013. pp.24-27.
- BEM, C.M.; FILHO, A.C.; FACCO, G.; SCHABARUM, D.E.; SILVEIRA, D.L.; SIMÕES, F.M.; ULIANA, D.B. Growth models for morphological traits of sunn hemp. **Semina: Ciências Agrárias**, v.38, p.2933-2944, 2017.
- BEM, C.M.; FILHO, A.C.; CHAVES, G.G.; KLEINPAUL, J.A.; PEZZINI, R.V.; LAVEZO, A. Gompertz and logistic models to the productive traits of Sunn hemp. **Journal of Agricultural Science**, v.10, p.225-238, 2018.
- BERGLUND, D.R.; HELMS, T.C. **Soybean production**. Report n° A-250, NDSU Extension Service, North Dakota State University, Fargo, USA, 2003.
- BERN, C.J.; STEELE, J.L.; MOREY, R.V. Shelled corn CO₂ evolution and storage time for 0,5% dry matter loss. **Applied Engineering in Agriculture**, v.18, n.6, p.703-706, 2002.
- BERTI, M.T.; JOHNSON, B.L.; MANTHEY, L.K. Seed physiological maturity in Cuphea. **Industrial Crops and Products**, v.25, n.2, p.190-201, 2007.
- BEUCHAT, L.R. Influence of water activity on growth metabolic activities and survival of yeasts and molds. **Journal of Food Protection**, v.46, n.2, p.135-141, 1983.
- BOEHLEIN, S.K.; LIU, P.; WEBSTER, A.; RIBEIRO, C.; SUZUKI, M.; WU, S.; GUAN, J.; STEWART, J.D.; TRACY, W.F.; SETTLES, A.M.; MCCARTY, D.R.; KOCH, K.R.; HANNAH, L.C.; HENNEN-BIERWAGEN, T.A.; MYERS, A.M. Effects of long-term exposure to elevated temperature on Zea mays endosperm development during grain fill. **The Plant Journal**, v.99, n.1, p.23-40, 2019.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**, Brasília, 2009. 388 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde, Resolução RDC n° 7, de 2011. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Regulamento técnico sobre limites máximos tolerados (LMT) para micotoxinas em alimentos**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 9 de março de 2011. p.66-67.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, 450 p.
- BUSTOS-VANEGAS, J.D.; CORRÊA, P.C.; ZEYMER, J.S.; BAPTESTINI, F.M.; CAMPOS, R.C. Moisture sorption isotherms of quinoa seeds: thermodynamic analysis. **Engenharia Agrícola**, v.38, n.6, p.941-950, 2018.
- CHELLADURAI, V.; JIAN, F.; JAYAS, D.S.; WHITE, N.D.G.; FIELDS, P.G.; MANICKAVASAGAN, A. Feasibility of storing canola at different moisture contents in silo bags under Canadian Prairie conditions. **Canadian Biosystems Engineering**, v.58, p.9-20, 2016a.

CHELLADURAI, V.; JIAN, F.; JAYAS, D.S.; WHITE, N.D.G.; MANICKAVASAGAN, A.; FIELDS, P.G. Quality changes in 12% moisture content canola stored in silo bags under Canadian Prairie conditions. **Journal of Stored Products Research**, v.68, p.33-43, 2016b.

CHIDANANDA, K.P.; CHELLADURAI, V.; JAYAS, D.S.; ALAGUSUNDARAM, K.; WHITE, N.D.G.; FIELDS, P.G. Respiration of pulses stored under different storage conditions. **Journal of Stored Products Research**, v.59, p.42-47, 2014.

CHINACHOTI, P. Water migration and food storage stability. *Food storage stability*, p.245-267. 1998.

CHITRAKAR, S.; BERN, C.J.; SHRESTHA, D.S. Quantifying corn deterioration due to fungal growth by use of CO₂-sensitive gel. **Applied Engineering in Agriculture**, v.22, n.1, p.81-86, 2006.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, v.7, Safra 2019/2020, n.10, Décimo levantamento, 2020.

CORADI, P.C.; MILANE, L.V.; CAMILO, L.J.; PRADO, R.L.F.; FERNANDES, T.C. Qualidade de grãos de soja armazenados em baixas temperaturas. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v.9, n.3, p.197-208, 2015.

CORADI, P.C.; SOUZA, A.E.M.; BORGES, M.C.R.Z. Yield and acidity indices of sunflower and soybean oils in function of grain drying and storage. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.39, n.2, p.255-266, 2017.

CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; BOTELHO, S.C.C.; GONELI, A.L.D. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.10, p.1047-1052, 2014.

DA SILVA, A.B.P. **Dry matter loss of soybeans: effects of respiration measurement system, damage by splits, and moisture content at elevated temperatures**. PhD dissertation, Master of Science in Agricultural and Biological Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2018, 166 p.

DA SILVA, A.B.P.; BRANTIS JR, M.J.; TREVISAN, L.R.; DANAIO, M.G.C.; GATES, R.S.; RAUSCH, K.D. Comparison of respiration rates from static and dynamic measurement systems for soybean at 18% moisture and 35 °C. In **2017 ASABE Annual International Meeting**. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p.1, 2017.

DA SILVA, A.B.P.; DANAIO, M.G.C.; GATES, R.S.; RAUSCH, K.D. Dry matter loss and chemical changes to soybean at 14, 18 and 22% moisture and 30 °C measured in a dynamic grain respiration system. In **2018 ASABE Annual International Meeting**. American Society of Agricultural and Biological, p.1, 2018.

DADGAR, S.; TABIL, L.G.; CRERAR, W.J.; MORRALL, R.A.A. Spoilage characteristics of field pea under adverse storage conditions. **Canadian Biosystems Engineering**, v.51, p.31-39, 2009.

- DILLAHUNTY, A.L.; SIEBENMORGEN, T.J.; BUESCHER, R.W.; SMITH, D.E.; MAUTOMOUSTAKOS, A. Effect of moisture content and temperature on respiration rate of rice. **Cereal Chemistry**, v.77, n.5, p.541-543, 2000.
- DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**:. John Wiley & Sons, 3th edition, New York, 1998. 712 p.
- DUFOUR, N.; SWANA, J.; RAO, R.P. Fermentation organisms for 5- and 6-carbon sugars. In: Hood, E.E.; Nelson, P.; Powell R. **Plant Biomass Conversion**. John Wiley & Sons, INC., West Sussex, 2011. pp. 157-197.
- ELLIS, J.E.; MCINTYRE, P.S.; SALEH, M.; WILLIAM, A.G.; LLOYD, D. Influence of CO₂ and low concentrations of O₂ on fermentative metabolism of the ruminal ciliate *Polyplastron multivesiculatum*. **Applied and Environmental Microbiology**, v.57, p.1400-1407, 1991.
- FERNANDEZ, A.; STROSHINE, R.; TUIITE, J. Mold growth and carbon dioxide production during storage of high-moisture corn. **Cereal Chemistry**, v.62, n.2, p.137-143, 1985.
- FLEURAT-LESSARD, F. Qualitative reasoning and integrated management of the quality of stored grain: a promising new approach. **Journal of Stored Products Research**, v.38, n.2, p.191-218, 2002.
- FRIDAY, D.; TUIITE, J.; STROSHINE., R. Effect of hybrid and physical damage on mold development and carbon dioxide production during storage of high-moisture shelled corn. **Cereal chemistry**, v.66, n.5, p.422-426, 1989.
- GARCIA-CELA, E.; KIAITSI, E.; SULYOK, M.; KRASKA, R.; MEDINA, A.; PETITI DAMICO, I.; MAGAN, N. Influence of storage environment on maize grain: CO₂ production, dry matter losses and aflatoxins contamination. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.36, n.1, p.175-185, 2019.
- GARCIA-CELA, E.; KIAITSI, E.; SULYOK, M.; MEDINA, A.; MAGAN, N. *Fusarium graminearum* in stored wheat: Use of CO₂ production to quantify dry matter losses and relate this to relative risks zearalenone contamination under interacting environmental conditions. **Toxins**, v.10, n.2, p.86, 2018.
- GARCIA-CELA, E.; SANCHEZ, F.G.; SULYOK, M.; VERHEECKE-VAESSEN, C.; MEDINA, A.; KRASKA, R.; MAGAN, N. Carbon dioxide production as an indicator of *Aspergillus flavus* colonization and aflatoxins/cyclopiazonic acid contamination in shelled peanuts stored under different interacting abiotic factors. **Fungal Biology**, v. 124, n.1, 1-7, 2020.
- GASTÓN, A.; ABALONE, R.; BARTOSIK, R.E.; RODRÍGUEZ, J.C. Mathematical modelling of heat and moisture transfer of wheat stored in plastic bags (silobags). **Biosystem Engineering**, v.104, n.1, p.72-85, 2009.
- GHOSH, P.K.; JAYAS, D.S. Storage of Soybean. In: SINGH, G. (eds). **Soybean: Botany, Production and Uses**. Cabi Publishing, Oxon, UK, 2010, p.247-275.

- GHIASI, H.; LUPI, M.; MOKHTARI, M.S. The estimation of genetic parameters for growth curve traits in Raeini Cashmere goat described by Gompertz model. **Small Ruminant Research**, v.165, p.66-70, 2018.
- GUPTA, P., WILCKE, W.F., MOREY, R.V., MERONUCK, R.A. Effect of dry matter loss on corn quality. **Applied Engineering in Agriculture**, v.15, p.501-507, 1999.
- HALL, C.W.; DEAN, P.E. Storage and preservation of cereal grains. In **Cereals 78: Better nutrition for the worlds millions**. American Association of Cereal Chemists, p.223-243, 1978.
- HASSANE, A.M.A.; EL-SHANAWANY, A.A.; ABO-DAHAB, N.F.; ABDEL-HADI, A.M.; ABDUL-RAOUF, U.M.; MWANZA, M. Influence of different moisture contents and temperature on growth and production of aflatoxin B1 by a toxigenic *Aspergillus flavus* isolate in wheat flour. **Journal of Ecology of Health & Environment**, v.3, n.3, p.77-83, 2017.
- HAY, F.R.; ADAMS, J.; MANGER, K.; PROBERT, R. The use of non-saturated lithium chloride solutions for experimental control of seed water content. **Seed Science and Technology**, v.36, p.737-746, 2008.
- HOU, H.J.; CHANG, K.C. Storage conditions affect soybean color, chemical composition and tofu qualities. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.28, p.473-488, 2004.
- JIAN, F.; CHELLADURAI, V.; JAYAS, D.S.; DEMIANYK, C.J.; WHITE, N.D.G. Interstitial concentrations of carbon dioxide and oxygen in stored canola, soybean, and wheat seeds under various conditions. **Journal of Stored Products Research**, v.57, p.63-72, 2014.
- JIAN, F.; TANG, P.; AL MAMUN, M.A.; JAYAS, D.S. Effect of field treatment on microflora respiration and storability of canola under different storage conditions. **American Journal of Plant Science**, v.10, n.11, p.1989, 2019.
- KADER, A.A.; SALTVEIT, M.E. **Atmosphere Modification**. In: BARTZ, J.A.; BRECHT, J.K. *Postharvest Physiology and Pathology of Vegetables*. Marcel Dekker, New York, p.229-246, 2002.
- KALETA, A., GÓRNICKI, K. Criteria of determination of safe grain storage time—A review. In **Advances in Agrophysical Research**, pp. 295-318, 2013.
- KARUNAKARAN, C., MUIR, W.E., JAYAS, D.S., WHITE, N.D.G., ABRAMSON, D. Safe storage time of high moisture wheat. **Journal of Stored Products Research**, v.37, n.3, p.303-312, 2001.
- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.98-108, 2007.
- KIBAR, H. Influence of storage conditions on the quality properties of wheat varieties. **Journal of Stored Products Research**, v.62, p.8-15, 2015.

LAHOUAR, A.; MARIN, S.; CRESPO-SEMPERE, A.; SAID, S.; SANCHIS, V. Influence of temperature, water activity and incubation time on fungal growth and production of ochratoxin A and zearalenone by toxigenic *Aspergillus tubingensis* and *Fusarium incarnatum* isolates in sorghum seeds. **International Journal of Food Microbiology**, v.242, p.53-60, 2017.

LEE, J.H.; CHO, K.M. Changes occurring in composition components of black soybeans maintained at room temperature for different storage periods. **Food Chemistry**, v.1, n.131, p.161-169, 2012.

LIKHAYO, P.; BRUCE, A.Y.; TEFERA, T.; MUEKE, J. Maize grain stored in hermetic bags: effect of moisture and pest infestation on grain quality. **Journal of Food Quality**, v.2018, p.1-9, 2018.

LIU, Z.; ZHU, Y. Prediction of grain storage temperature based on deep learning. **Revista de la Facultad de Ingeniería UCV**, v.32, n.14, p.918-924, 2017.

LIU, C.; WANG, X.; MA, H.; ZHANG, Z.; WENRUI, G.; XIAO, L. Functional properties of protein isolates from soybeans stored under various conditions. **Food Chemistry**, v.11, n.1, p.29-37, 2008.

LOPEZ, L.C.; CHRISTENSEN, C.M. Effect of moisture content and temperature on invasion of stored corn by *Aspergillus flavus*. **Phytopathology**, v.57, p.588-590, 1967.

MACIEL, G.; TORRE, D.A.; CARDOSO, L.M.; CENDOYA, M.G.; WAGNER, J.R.; BARTOSIK, R.E. Determination of safe storage moisture content of soybean expeller by means of sorption isotherms and product respiration. **Journal of Stored Products Research**, v.86, p.010567, 2020.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin layer drying characteristic of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, p.75-97, 1996.

MAGAN, N.; LACEY, J. Ecological determinants of mould growth in stored grain. **International Journal of Food Microbiology**, v.7, n.3, p.245-256, 1988.

MAGAN, N.; SANCHIS, V.; ALDRED, D. Role of spoilage fungi in seed deterioration. **Fungal biotechnology in agricultural, food and environmental applications**, p.311-323, 2004.

MANNA, M.; KIM, K.D. Influence of temperature and water activity on deleterious fungi and mycotoxin production during grain storage. **Mycobiology**, v.45, n.4, p.240-254, 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 11 de 15 de maio de 2007. Estabelece o regulamento técnico da soja, definindo o seu padrão oficial de classificação, com os requisitos de identidade e qualidade intrínseca e extrínseca, a amostragem e a marcação ou rotulagem. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n.93, p.13-15, 2007.

- MARTÍN-CASTAÑO, S.M.; MEDINA, A.; MAGAN, N. Comparison of dry matter losses and aflatoxin B1 contamination of paddy and brown rice stored naturally or after inoculation with *Aspergillus flavus* at different environmental conditions. **Journal of Stored Products Research**, v.73, p.47-53, 2017.
- MENDES, C.R., MORAES, D.M.D., LIMA, M.D.G.D.S., LOPES, N.F. (2009). Respiratory activity for the differentiation of vigor on soybean seeds lots. **Revista Brasileira de Sementes**, v.31, n.2, p.171-176, 2009.
- MILNER, M.; GEDDES, W.F. Grain storage studies II. The effect of aeration temperature and time on the respiration of soybean containing excessive moisture. **Cereal Chemistry**, v.22, p.484-501, 1945.
- MISCHAN, M.M.; PINHO, S.Z.; CARVALHO, L.R. Determination of a point sufficiently close to the asymptote in nonlinear growth functions. **Scientia Agricola**, v.68, n.1, p.109-114, 2011.
- MOSS, M.O. Mycology of cereal grain and cereal products. In: CHELKOWSKI, J. **Cereal grain: mycotoxins, fungi and quality in drying storage**. Amsterdam: Elsevier Science, 1991. p.23-52.
- MOUSA, W.; GHAZALI, F.M.; JINAP, S.; GHAZALI, H.M.; RADU, S.; SALAMA, A.E. Temperature, water activity and gas composition effects on the growth and aflatoxin production by *Aspergillus flavus* on paddy. **Journal of Stored Products Research**, v.67, p.49-55, 2016.
- MUGA, F.C.; MARENIA, M.O.; WORKNEH, T.S. Effect of temperature, relative humidity and moisture on aflatoxin contamination of stored maize kernels. **Bulgarian Journal of Agricultural Science**, v.25, n.2 p.271-277, 2019.
- MUIR, W.E.; WHITE, N.D.G. **Microorganisms in stored grain**. In: MUIR, W.E. (ed.) Manitoba: Grain Preservation Biosystems, 2000. p.1-17.
- MYLONA, K.; MAGAN, N. *Fusarium langsethiae*: storage environment influences dry matter losses and T2 and HT-2 toxin contamination of oats. **Journal of Stored Products Research**, v.47, p.321-327, 2011.
- MYLONA, K.; SULTYOK, M.; MAGAN, N. Relationship between environmental factors, dry matter loss and mycotoxin levels in stored wheat and maize infected with *Fusarium* species. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.29, n.7, p.1118-1128, 2012.
- NOGUEIRA, B.L. **Características físicas, químicas e biológicas do café (*Coffea arábica* L.) natural e descascado**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, 2009, 85 p.
- NOGUEIRA, B.L.; CORRÊA, P.C.; CAMPOS, S.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BAPTESTINI, F.M. **Influência do teor de água e do estágio de maturação na taxa respiratória do café**. VII Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2011. 6p.

- NUCKOLS, M.L.; PURER, A.; DEASON, G.A. **Design guidelines for carbon dioxide scrubbers**. Report N° AD-A-160181/4/XAB. Panama City, FL, USA: Naval Coastal Systems Center.
- OCHANDIO, D.; BARTOSIK, R.; GASTÓN, C.; ABALONE, R.; ARIAS BARRETO, A.; YOMMI, A. Modelling respiration rate of soybean seeds (*Glycine max* (L.)) in hermetic storage. **Journal of Stored Products Research**, v.74, p.36-45, 2017.
- PACHECO, A.M.; LUCAS, A.; PARENTE, R.; PACHECO, N. Association between aflatoxin and aflatoxigenic fungi in Brasil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.2, p.330-334, 2010.
- PORALI, F.; GHADERI-FAR, F.; SOLTANI, E.; PALEVANI, M.H. Comparison of different models for determining time up to 50% maximum germination: a case study of cottonseeds (*Gossypium hirsutum*). **Iranian Journal of Seed Research**, v.5, n.2, p.1-13, 2019.
- PRONYK, C.; MUIR, W.E.; WHITE, N.D.G.; ABRAMSON, D. Carbon dioxide production and deterioration of stored canola. **Canadian Biosystems Engineering**, v.46, p.25-33, 2004.
- QUEZADA, M.Y.; MORENO, J.; VAZQUEZ, M.R.; MENDOZA, M.; MÉNDEZ-ALBORES, A., MORENO, M.E. Hermetic storage system preventing the proliferation of *Prostephanus truncatus* Horn and storage fungi in maize with different moisture contents. **Postharvest Biology and Technology**, v.39, p.321-326, 2006.
- RAJARAMMANNA, R.; JAYAS, D.S.; WHITE, N.D.G. Comparison of deterioration of rye under two different storage regimes. **Journal of Stored Products Research**, v.46, n.2, p.87-92, 2010.
- RAMSTAD, P.E., GEDDES, W.F. The respiration and storage behavior of soybeans. In **Technical Bulletin** St. Paul, MN: University of Minnesota Agricultural Experiment Station, P.32-38, 1942.
- RAUDIÈNE, E.; RUSINSKAS, D.; BALCIUNAS, G.; JUODEIKIENE, G.; GAILIUS, D. Carbon dioxide respiration rates in wheat at various temperatures and moisture contents. **Mapan**, v.32, n.1, p.51-58, 2017.
- REED, C., DOYUNGAN, S., IOERGER, B., GETCHELL, A. Response of storage molds to different initial moisture contents of maize (corn) stored at 25 °C, and effect on respiration rate and nutrient composition. **Journal of Stored Products Research**, v.43, n.4, p.443-458, 2007.
- RIBEIRO, T.D.; MATTOS, R.W.P.D.; MORAIS, A.R.D.; MUNIZ, J.A. Description of the growth of pequi fruits by nonlinear models. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.40, n.4, 2018.
- RUKUNUDIN, I.H., BERN, C.J., MISRA, M.K., BAILEY, T.B. Carbon dioxide evolution from fresh and preserved soybeans. **Transactions of the ASAE**, v.47, n.3, p.827-833, 2004.
- SALTVEIT, M.E. Respiratory metabolism. In: **Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables**. Woodhead Publishing, p.73-91, 2019.

SALUNKHE, D.K.; CHAVAN, J.K.; KADAN, S.S. Maize. **Postharvest biotechnology of cereals**. Boca Raton: CRC, 1985. p.127-146.

SANTOS, S.B.; MARTINS, M.A.; FARONI, L.R.D.; JUNIOR, V.R.B. Perda de matéria seca em grãos de milho armazenados em bolsas herméticas. **Revista Ciência Agronômica**, v.43, n.4, p.674-682, 2012.

SARI, N.G.; LÚCIO, A.D.C.; SANTANA, C.S.; SAVIAN, T.V. Describing tomato plant production using growth models. **Scientia Horticulturae**, v.246, p.146-154, 2019.

SCARIOT, M.A.; TONI, J.R.; FORTE, C.T.; GALON, L.; DIONELLO, R.G.; RADÜNZ, L.L. Quality of black bean seeds harvested with different moisture contents and submitted to two different storage systems. **Journal of Agriculture and Rural Development in the Tropics and Subtropics**, v.120, n.2, p.171-181, 2019.

SCHINDLER, A.F.; PALMER, J.G.; EISENBERG, W.V. Aflatoxin production by *Aspergillus flavus* as related to various temperatures. **Applied Microbiology**, v.15, p.1006-1009, 1967.

SEBER, G.A.F.; WILD, C.J. **Nonlinear regression**. New York: John Wiley, 1989. 792 p.

SEIB, P.A.; PFOST, H.B.; SUKABDI, A.; RAO, V.G.; BURROUGHS, R. Spoilage of rough rice measured by evolution of carbon dioxide. In **Proceeding of the 3rd Annual Workshop on Grains Post-Harvest Technology**, p.75-93, 1980.

SHARON, M.E.M.; KAVITHA-ABIRAMI, C.V.; ALAGUSUNDARAM, K.; SUJEETHA, J.A. Safe storage guidelines for black gram under different storage conditions. **Journal Stored Products and Postharvest Research**, v.6, n.5, p.38-47, 2015.

SILVA, É.M.D.; TADEU, M.H.; SILVA, V.F.D.; PIO, R.; FERNANDES, T.J.; MUNIZ, J.A. Description of the blackberry fruit growth by nonlinear regression models. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.42, n.2, 2020.

SOOD, K. **Design and evaluation of a grain respiration measurement system for dry matter loss of soybeans**. PhD dissertation, Master of Science in Agricultural and Biological Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2015, 97 p.

SOROUR, H., UCHINO, T. Effect of changing temperature on the deterioration of soya beans. **Biosystems Engineering**, v.87, n.4, p.453-462, 2004.

SOUSA, I.F.; NETO, J.E.K.; MUNIZ, J.A.; GUIMARÃES, R.M.; SAVIAN, T.V.; MUNIZ, F.R. Fitting nonlinear autoregressive models to describe coffee seed germination. **Ciência Rural**, v.44, n.11, p.2016-2021, 2014.

SRAVANTHI, B.; JAYAS, D.S.; ALAGUSUNDARAM, K.; CHELLADURAI, V.; WHITE, N.D.G. Effect of storage conditions on red lentils. **Journal of Stored Products Research**, v.53, p.48-53, 2013.

STAUFFER, S.; GARDNER, A.; UNGU, D.A.K.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; HEIM, M. Cellular respiration. In: **Labster Virtual Lab Experiments Basic Biology**. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, p.43-55, 2018.

STEELE, J.L.; SAUL, R.A.; HUKILL, W.V. Deterioration of shelled corn as measured by carbon dioxide production. **Transactions of the ASAE**, v.12, n.5, p.685-689, 1969.

STEELE, J.L. **Deterioration of damaged shelled corn as measured by carbon-dioxide production**. PhD Dissertation, Iowa State University, Ames, IA, 1967.

STROSHINE, R.L.; YANG, X. Effects of hybrid and grain damage on estimated dry matter loss for high-moisture shelled corn. **Transactions of the ASAE**, v.33, n.4, p.1291-1298, 1990.

SULEIMAN, R.; BERN, C.J.; BRUMM, T.J.; ROSENTRATER, K.A. Impact of moisture content and maize weevils on maize quality during hermetic and non-hermetic storage. **Journal of Stored Products Research**, v.78, p.1-10, 2018.

SULEIMAN, R.A.; ROSENTRATER, K.A. Measured and predicted temperature of maize grain (*Zea mays* L.) under hermetic storage conditions. **Journal of Stored Products and Postharvest Research**, v.7, n.1, p.1-10, 2016.

SURKI, A.A.; SHARIFZADEH, F.; AFSHARI, R.T. Effect of drying conditions and harvest time on soybean seed viability and deterioration under different storage temperature. **African Journal of Agricultural Research**, v.7, n.36, p.5118-5127, 2012.

TAHER, H.I.; URCOLA, H.A.; CENDOYA, M.G.; BARTOSIK, R.E. Predicting soybean losses using carbon dioxide monitoring during storage in silo bags. **Journal of Stored Products Research**, v.82, p.1-8, 2019.

TAPIA, M.S.; ALZAMORA, S.M.; CHIRIFE, J. Effects of water activity (a_w) on microbial stability as a hurdle in food preservation. **Water activity in foods: Fundamentals and applications**, p.323-355, 2020.

THOMPSON, T.L. Temporary storage of high-moisture shelled corn using continuous aeration. **Transactions of the ASAE**, v.15, n.2, p.333-0337, 1972.

THOMPSON, A.K.; PRANGE, R.K.; BRANCOFT, R.; PUTTONGSIRI, T. **Controlled atmosphere storage of fruit and vegetables**. CABI, USA, 2018. 405 p.

TREVISAN, L.R. **Evaluating dry matter loss rates of 14 to 22% moisture content soybeans at 35 °C using a dynamic grain respiration measurement system**. PhD dissertation, Master of Science in Agricultural and Biological Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2017, 124 p.

TREVISAN, L.R.; DANAIO, M.G.C.; GATES, R.S.; RAUSCH, K.D. Variability of dry matter loss rates of 18% moisture soybeans at 35 °C. In **2017 ASABE Annual International Meeting**. American Society of Agricultural and Biological, p.1-15, 2017.

UBHI, G.S.; SADAKA, S. Temporal valuation of corn respiration rates using pressure sensors. **Journal of Stored Products Research**, v.61, p.39-47, 2015.

VERTUCCI, C.W.; ROOS, E.E.; Theoretical basis of protocols for seed storage II. The influence of temperature in optimal moisture levels. **Seed Science Research**, v.3, n.3, p.301-213, 1993.

XIE, Y.; LIU, S.; JIA, L.; GAO, E.; SONG, H. Effect of different storage temperatures in respiration and marketable quality of sweet corn. In **Advanced Engineering and Technology III: Proceeding of the 3rd Annual Congress on Advanced Engineering and Technology (CAET 2016)**, Hong Kong, CRC Press, 2017, p.219.

ZEYMER, J.S.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BAPTESTINI, F.M.; CAMPOS, R.C. Mathematical modeling and hysteresis of sorption isotherms for paddy rice grains. **Engenharia Agrícola**, v.39, n.4, p.524-532, 2019.

ZHANG, M.; WANG, X.; WU, S.; WANG, X. Optimizing seed water content: relevance to storage stability and molecular mobility. **Journal of Integrative Plant Biology**, v.52, n.3, p.324-331, 2010.

ZIEGLER, V.; FERREIRA, C.D.; HOFFMANN, J.F.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M.C. Effects of moisture and temperature during grain storage on the functional properties and isoflavone profile of soy protein concentrate. **Food Chemistry**, v.242, p.37-44, 2018.

ZIEGLER, V.; MARINI, L.J.; FERREIRA, C.D.; BERTINETTI, I.A.; SILVA, W.S.V.; GOEBEL, J.T.S.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M.C. Effects of temperature and moisture during semi-hermetic storage in the quality evaluation parameters of soybean grain and oil. **Semina: Ciências Agrárias**, v.37, n.1, p.131-144, 2016.

WALTERS, C. Understanding the mechanisms and kinetics of seed aging. **Seed Science Research**, v.8, n.2, p.223-244, 1998.

WHITE, N.D.G.; SINHA, R.N.; MUIR, W.E. Interstitial carbon dioxide as an indicator of deterioration in stored rapeseed. **Canadian Agricultural Engineering**, v.24, n.1, p.43-49, 1982.

WILCKE, W.F.; MERONUCK, R.A.; MOREY, R.V.; NG, H.F.; LANG, J.P.; JIANG, D. Storage life of shelled corn treated with a fungicide. **Transactions of the ASAE**, v.36, n.6, p.1847-1854, 1993.

WINSEN. **Intelligent infrared CO₂ module (Model: MH-Z19)**. User's Manual. Verson:1.0, 2015.

WYLLIE, T.D.; MOREHOUSE, L.G. **Mycotoxic fungi, mycotoxins and mycotoxicosis: mycotoxic fungi and chemistry of mycotoxins**. New York: Marcel Dekker, v.1, p.537, 1977.

APÊNDICE I.

ILUSTRAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO SISTEMA DINÂMICO DE RESPIRAÇÃO

Figura 1 – Limpeza dos grãos de soja. Figura 2 – Aclimação dos grãos de soja em incubadora à 25 °C por 5 dias.



Figura 3 – Preparo da solução de água-glicerol.

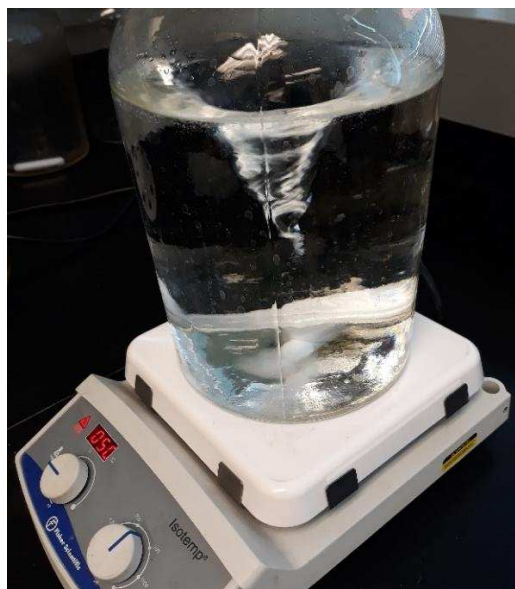


Figura 4 – Garrafas contendo a solução de água-glicerol conectadas ao equipamento de banho-maria configurado a 25 °C.



Figura 5 – Sistemas dinâmicos de medição da respiração.



Figura 6 – Cilindros dos sistemas dinâmicos de respiração contendo material dessecante e absorvente de CO₂.



Figura 7 – Câmara de respiração para armazenamento dos grãos.



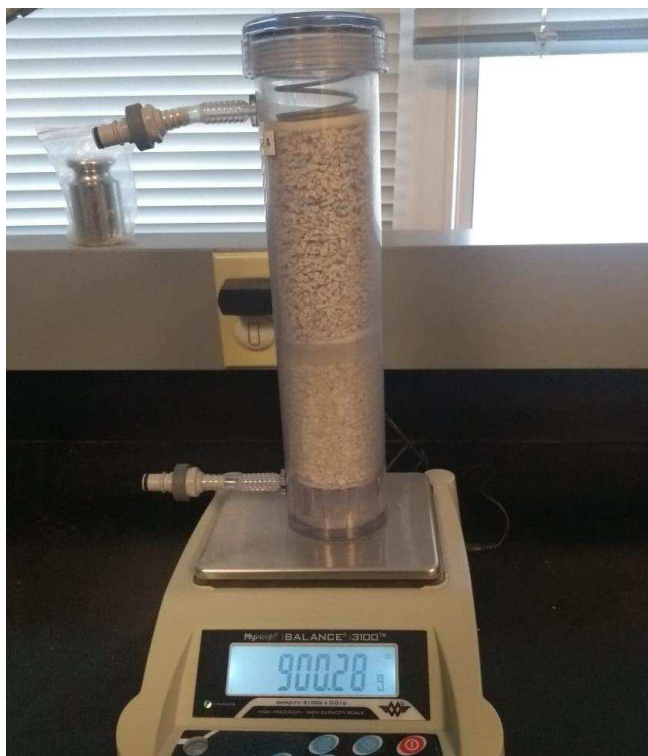
Figura 8 – Cilindro contendo material absorvente de CO₂ e dessecante.



Figura 9 – Cilindro contendo material dessecante.



Figura 10 – Pesagem dos cilindros para quantificação da taxa respiratória.



Fonte: A autora.

APÊNDICE II.

ILUSTRAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO SISTEMA ESTÁTICO DE RESPIRAÇÃO

Figura 1 – Limpeza dos grãos de soja.



Figura 2 – Secagem dos grãos de soja em estufa.



Figura 3 – Preparo das soluções salinas saturadas.

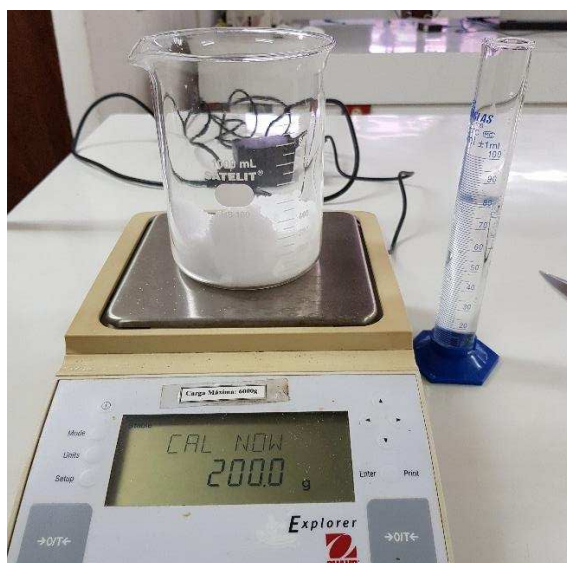


Figura 4 – Dessecador de vidro e solução salina saturada.



Figura 5 – Dessecadores de vidro contendo as amostras de soja e os sensores de CO₂.



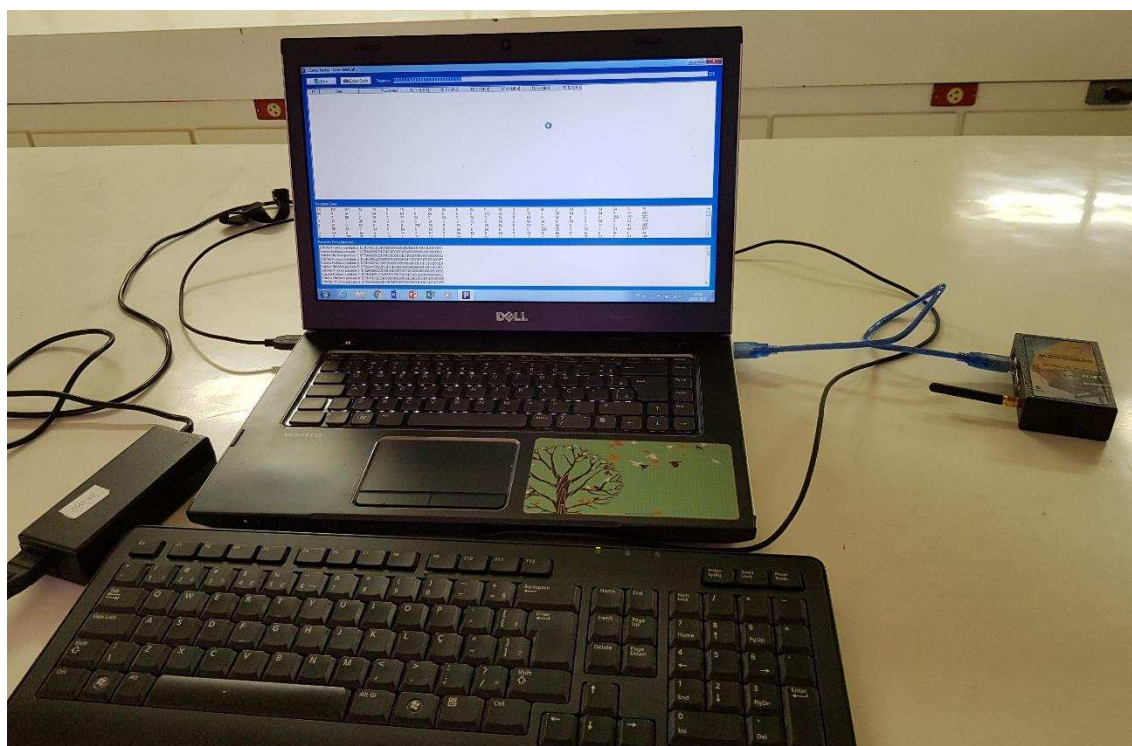
Figura 6 – Dessecadores armazenados na B.O.D.



Figura 7 – Sensor de CO₂ infravermelho MH-Z19.



Figura 8 – Aquisição de dados pelo sensor de CO₂.



Fonte: A autora.

CAPÍTULO 3

ALGORITMOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA NA PREDIÇÃO DA PERDA DE MATÉRIA SECA DE GRÃOS DE SOJA

1 INTRODUÇÃO

A interação entre os grãos e o ambiente em que os mesmos se encontram armazenados compreende um sistema de variáveis físicas, químicas e biológicas. O resultado da interação entre essas variáveis determina o grau de deterioração dos produtos armazenados. As variáveis mais importantes são teor de água do grão, temperatura e tempo de armazenamento; além de propriedades físicas e estruturais dos grãos; presença de microrganismos, insetos e proporção de gases na atmosfera intergranular (SINHA, 1973; FLEURAT-LESSARD, 2002). O teor de água do grão, em conjunto com a temperatura de armazenamento, influenciam diretamente na intensidade da respiração dos grãos e, conseqüentemente, na sua perda de matéria seca (STEELE; SAUL; HUKILL, 1969; HUANG et al., 2013; DA SILVA et al., 2018), afetando os parâmetros de qualidade do produto final.

Diante das dificuldades no controle dos diversos fatores que afetam o comportamento dos grãos durante o armazenamento, a pesquisa científica utiliza modelos matemáticos, que são simplificações da realidade, de modo a permitir a descrição de complexas interações que ocorrem nas operações de processamento e armazenamento de produtos agrícolas, incluindo a atividade respiratória dos grãos. Apesar da complexidade envolvida na construção de modelos, os esforços são compensados em função da sua grande aplicabilidade, uma vez que estes auxiliam o agricultor e as indústrias na tomada de decisões (CARDOSO; FARIA; FOLEGATTI, 2004; WANG et al., 2010).

Modelos matemáticos apresentam uma série de vantagens em relação aos dados provenientes de experimentação de campo, dentre elas: grande número de estratégias podem ser avaliadas rapidamente e com baixo custo; e dependendo do modelo utilizado, pode-se avaliar complexas estratégias de armazenamento, interagindo com diversas decisões (GRONLI; MELAAEN, 2000; SUBROT PANIGRAHI et al., 2019). Vale ressaltar que, embora os modelos matemáticos tenham grande aplicabilidade e custo inferior em relação aos

experimentos convencionais, eles não podem ser considerados substitutos dos experimentos e sim, uma técnica que os complementa.

A modelagem preditiva é uma técnica estatística que vem ganhando notoriedade na área da pós-colheita de grãos, oferecendo uma forma inovadora no uso das informações (ROMERO et al., 2013; LIU et al., 2017; YU et al., 2017; LIAKOS et al., 2018; MARTINEZ-FERIA et al., 2019). De forma simplificada, os modelos preditivos consistem em uma função matemática que, quando aplicada a um conjunto de dados, são capazes de identificar padrões e oferecer uma previsão do que pode ocorrer. De acordo com Ali et al. (2015), o emprego da modelagem preditiva é por diversas vezes mais preciso do que regras criadas por humanos; é um método automático para procurar hipóteses explicando dados; pode ser aplicado a qualquer tarefa de aprendizado; além de apresentar rica interação entre teoria e prática, com melhores resultados à medida que o conjunto de dados aumenta. Tal modelagem está inserida nos conceitos atuais da Agricultura 4.0 (KLERKX; ROSE, 2020).

A Agricultura 4.0 vem sendo largamente utilizada nos setores agrícolas, graças à aplicação de um conjunto de tecnologias digitais integradas e conectadas por meio de softwares, sistemas e equipamentos, capazes de otimizar a eficiência das atividades de forma significativa (ZAI et al., 2020). Wolfert et al. (2017) realizaram uma pesquisa sobre a aplicação do big data à agricultura inteligente e verificaram que tal tecnologia fornece aos agricultores uma visão preditiva das decisões operacionais em tempo real. Liakos et al. (2018) exploraram a utilização das técnicas de aprendizado de máquina na agricultura e concluíram que a inteligência artificial em tempo real permite que os programas computacionais gerem recomendações e percepções ricas para apoiar os agricultores nas tomadas de decisões seguras.

Dentre os principais algoritmos de aprendizagem de máquina utilizados na criação de modelos preditivos, pode-se citar: cubist, florestas aleatórias, redes neurais artificiais, máquinas de vetor suporte, entre outros. O algoritmo Cubist constrói sucessivos pontos de discriminação que segregam os dados em diferentes ramificações, e no final de cada uma, cria-se uma regressão linear multivariada para modelar o relacionamento entre as variáveis em cada ramo (FAJARDO et al., 2019). Florestas Aleatórias é um algoritmo projetado para melhorar o método de árvores de classificação e regressão linear tradicional, de modo a integrar um grande conjunto de árvores de decisão, selecionando um conjunto aleatório de variáveis e uma amostra aleatória do treinamento (GENUER; POGGI; TULEAU-MALOT, 2015). Redes Neurais Artificiais são complexos algoritmos, frequentemente considerados como caixa preta, no qual realizam a modelagem treinando o conjunto de dados, com resultado conhecido, e otimizam

pesos para uma melhor previsão em situações desconhecidas (AGHBASHLO et al., 2015). Máquinas de vetor suporte são utilizadas para classificação supervisionada e identificam o limite de decisão ideal, no qual separa os pontos de dados variados e, em seguida, prevê a classe de novas observações baseado neste limite de separação (DAI et al., 2020).

A escolha do algoritmo mais apropriado para uma determinada aplicação é influenciada, por exemplo, pela complexidade computacional, capacidade de manipular dados quantitativos, compreensão do modelo gerado, entre outros (LIU et al., 2017). Se o pesquisador dispõe de um conjunto de dados grande, a melhor abordagem para a seleção de modelos consiste em subdividir, aleatoriamente, o conjunto de dados em treinamento, validação e teste. Os dados de treinamento serão utilizados para ajustar os modelos e os de validação para selecionar um modelo com base em sua performance preditiva. Por fim, os dados de teste serão utilizados para avaliar o erro de generalização do modelo selecionado (KUHN; JOHNSON, 2013; HASTIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2017). Dentre os principais parâmetros estatísticos utilizados para avaliação de modelos preditivos, pode-se citar: coeficiente de determinação (R^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE) e comportamento dos valores observados e preditos (FLORIANO et al., 2006).

Assim como ocorre nos modelos tradicionais, os modelos de aprendizado de máquina são compostos por hiperparâmetros que constituem seu arranjo matemático e são estimados a partir do ajuste aos dados de treinamento (WANG; GONG, 2018). Chicco (2017) argumenta que os hiperparâmetros de um algoritmo de aprendizado de máquina são propriedades de alto nível do modelo estatístico, que podem influenciar fortemente sua complexidade, sua velocidade na aprendizagem e seus resultados de aplicação. Dessa forma, para Wang e Gong (2018), os hiperparâmetros estão diretamente ligados ao desempenho do modelo treinado e ao número de operações computacionais necessárias ao aprendizado, assim como seu respectivo tempo de duração.

Tendo em vista a extrema relevância e a inexistência de trabalhos na literatura sobre o emprego de técnicas de aprendizado de máquina aplicada à simulação do comportamento dos grãos durante o armazenamento; objetivou-se com o presente estudo testar diferentes modelos preditivos para estimar a perda de matéria seca calculada a partir da produção de CO_2 de grãos de soja armazenados em diferentes condições experimentais; bem como determinar aquele que melhor se ajustou aos dados observados, avaliando a importância desse estudo no cenário da Agricultura 4.0

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Modelagem preditiva e Machine learning

A modelagem preditiva tem como atividade principal estimar o risco de eventos futuros com base em experiências passadas, para orientar a tomada de decisão atual. A operacionalização desse processo envolve um conjunto de ferramentas, ou algoritmos, utilizados para compreender e processar os dados existentes, gerando regras e análises de predição (DEY, 2016).

Para o desenvolvimento de modelos preditivos, faz-se uso de um método automatizado de análise de dados, denominado aprendizado de máquina. O aprendizado de máquina, do inglês Machine Learning (ML), incorpora, segundo Lary et al. (2016), uma ampla gama de procedimentos complexos, sendo uma subdivisão da inteligência artificial baseada no processo de aprendizagem biológica que abrange diferentes domínios e engloba uma variedade de algoritmos, por exemplo, redes neurais, máquinas de vetor suporte, árvores de decisão, florestas aleatórias, entre outros. Liakos et al. (2018) mencionam que no aprendizado de máquina, computadores são programados para aprender através do treino. Assim, os algoritmos aprendem a induzir uma função ou hipótese capaz de resolver um problema a partir de um conjunto de exemplos que representam instâncias da questão a ser resolvida.

De acordo com Ali et al. (2015), dentre as vantagens do uso de algoritmos de aprendizado de máquina, pode-se citar: por diversas vezes, mais preciso do que regras criadas por humanos, já que as mesmas são baseadas em dados; método automático para procurar hipóteses explicando dados; flexível, pode ser aplicado a qualquer tarefa de aprendizado, e; interação rica entre teoria e prática. As desvantagens apresentadas pelos autores são a necessidade de um amplo e confiável conjunto de dados e o conhecimento aprofundado em programação por parte do analista.

As técnicas de aprendizado de máquina empregam um princípio de inferência denominado indução, no qual obtém-se conclusões genéricas a partir de um conjunto particular de exemplos, de modo que esse aprendizado indutivo pode ser dividido em dois tipos principais: supervisionado e não supervisionado (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008; KUHN; JOHNSON, 2013).

Em um cenário de aprendizado supervisionado, cada observação i , $i = 1, 2, \dots, n$ do conjunto de dados dispõe de um vetor de mensurações para variáveis preditoras (input ou

variáveis independentes), x_i , bem como de mensuração correspondente à resposta de interesse y_i (output ou variável dependente). Assim, é ajustado um modelo que relacione a resposta aos preditores, com o objetivo de prever essa resposta em observações futuras, para as quais estão disponíveis apenas dados referentes aos preditores (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008; JAMES et al., 2013). A distinção entre o tipo de variável resposta resulta em dois subgrupos de aprendizagem supervisionada: o de regressão, para variáveis quantitativas, e o de classificação, para as do tipo categórica (qualitativa) (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008). Quanto às características dos preditores, em geral, a maioria dos algoritmos pode ser aplicada independentemente do tipo de variável preditora disponível, contanto que os preditores sejam adequadamente pré-processados antes da análise dos dados (JAMES et al., 2013).

No caso do aprendizado não supervisionado, para toda observação i , $i = 1, 2, \dots, n$, há um vetor de mensurações x_i (input), correspondente aos preditores disponíveis no conjunto de dados, porém não há uma variável resposta conhecida, y_i , responsável por guiar a análise. Nesse contexto, o objetivo principal do ajuste de modelos consiste em compreender relações entre variáveis ou entre observações, a fim de identificar como estas estão organizadas ou agrupadas (JAMES et al., 2013; RASCHKA, 2017).

Para esta tese, métodos supervisionados serão utilizados para a modelagem preditiva de respostas quantitativas. As seguintes etapas de um sistema de aprendizado de máquina (Machine Learning) serão realizadas: divisão aleatória do conjunto de dados em treinamento e teste, aprendizado e seleção de modelos em dados de treinamento, predição da resposta de interesse em dados de teste e avaliação dos modelos selecionados.

A primeira etapa, referente à divisão aleatória do conjunto de dados original em treinamento e teste, é realizada a fim de determinar se um algoritmo apresenta boa performance, não apenas no conjunto de dados utilizado para o ajuste do modelo preditivo (treinamento), mas também a capacidade de generalização para novas observações (teste). As divisões mais utilizadas são 60:40, 70:30, 90:10, dependendo do tamanho inicial do conjunto de dados. Em geral, quanto maior o número de observações, maior será a proporção do conjunto inicial utilizada para o treinamento de modelos (RASCHKA, 2017).

2.1.2 Ferramentas para o treinamento de modelos preditivos

2.1.2.1 Métricas para avaliação da performance

A avaliação da performance de um algoritmo de aprendizagem de máquina em um determinado conjunto de dados é realizada por meio da mensuração do quão bem as previsões decorrentes do modelo ajustado reproduzem o valor observado para a resposta de interesse. Portanto, é preciso quantificar o quanto o valor predito para a resposta de uma observação se aproxima de seu valor observado (JAMES et al., 2013). Dentre as principais métricas utilizadas para avaliação de modelos preditivos, pode-se citar: coeficiente de determinação (R^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE) e comportamento dos valores observados e preditos (FLORIANO et al., 2006).

A raiz do erro quadrático médio (RMSE) resulta em um valor na mesma unidade que os dados originais. Sua interpretação refere-se à distância média entre os valores observados e os preditores pelo modelo. O RMSE será pequeno se as respostas preditas pelo modelo forem muito próximas das observadas e será grande se, para algumas observações, a resposta predita e a observada diferirem substancialmente. Na etapa de treinamento de algoritmos de aprendizado, o RMSE pode ser utilizado para comparar modelos com diferentes preditores, hiperparâmetros ou modelos decorrentes de algoritmos distintos. Adicionalmente, como o objetivo final da modelagem preditiva é obter previsões acuradas em novos dados não utilizados para o ajuste do modelo, a performance preditiva do modelo selecionado deve ser avaliada a partir da mensuração de seu RMSE em dados de teste (JAMES et al., 2013).

2.1.2.2 Técnicas de reamostragem

Em geral, o aprendizado de modelos preditivos é composto por dois objetivos principais: selecionar e avaliar modelos (ANDERSON; LEW; PETERSON, 2003). No primeiro caso, a performance de diferentes modelos é estimada a fim de escolher aquele que apresenta melhor desempenho. A escolha do algoritmo mais apropriado para uma determinada aplicação é influenciada, por exemplo, pela complexidade computacional, capacidade de manipular dados quantitativos, compreensão do modelo gerado, entre outros (LIU; ZHU, 2017). Já no segundo, após a escolha de um modelo, busca-se estimar seu erro de predição em novas observações (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008).

Se o pesquisador dispõe de um conjunto de dados grande, a melhor abordagem para a seleção de modelos consiste em subdividir o conjunto de dados em treinamento, validação e teste. Os dados de treinamento serão utilizados para ajustar os modelos e os de validação para selecionar um modelo com base em sua performance preditiva. Por fim, os dados de teste serão utilizados para avaliar o erro de generalização do modelo selecionado (KUHN; JOHNSON, 2013; HASTIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2017). Entretanto, há situações que o pesquisador não dispõe de dados suficientes para dividi-los em três partes, e técnicas de reamostragem podem ser utilizadas para aproximar o conjunto de validação, por meio da reutilização de observações do conjunto de treinamento original (HASTIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008).

Entre as técnicas de reamostragem, a validação cruzada k-fold representa uma das mais utilizadas em problemas de aprendizado de máquina. Essa técnica consiste na divisão aleatória do banco de treinamento original em k partes de tamanhos aproximadamente iguais, em que k - 1 irão representar dados de treinamento para ajuste do modelo preditivo e a outra parte ficará reservada para a estimativa de sua performance. O processo se repete até que todas as partes tenham participado tanto do treinamento, como da validação do modelo, resultando em k estimativas de performance que serão resumidas, usualmente, pelo cálculo da média e do erro padrão (KUHN; JOHNSON, 2013).

O caso em que o número de partições é igual ao número de observações do conjunto de treinamento original, $k = n$, é conhecido como validação cruzada. Não há regra geral para a escolha de k, embora a divisão dos dados em 5 ou 10 partes seja usual. Conforme k aumenta, a diferença de tamanho do conjunto de treinamento original e dos subconjuntos reamostrados se torna menor, e a medida em que essa diferença diminui, o viés da técnica de validação cruzada também se torna menor. Por outro lado, há um aumento no tempo necessário para obter o resultado final da validação cruzada (KUHN; JOHNSON, 2013).

Vale destacar que, técnicas de reamostragem, como a validação cruzada k-fold, devem ser aplicadas a todos os passos que compõem o aprendizado supervisionado de um modelo preditivo. No caso do processo de validação cruzada k-fold, com $k = 10$, os dados de treinamento são divididos em 10 partes iguais, e em cada iteração, 9 partes são utilizadas para o treinamento do modelo com diferentes hiperparâmetros, e uma para estimar sua performance preditiva. Ao final do processo, as performances estimadas de cada modelo serão utilizadas para calcular sua performance média.

2.1.2.3 Hiperparâmetros de algoritmos de aprendizagem

Como ocorre nos modelos tradicionais, os modelos de aprendizado de máquina são compostos por parâmetros que constituem seu arranjo matemático e são estimados a partir do ajuste aos dados de treinamento (MURPHY, 2012). Segundo Wang e Gong (2018), nestes modelos, existem ainda parâmetros denominados hiperparâmetros, que se diferenciam dos primeiros por não serem estimados do mesmo modo e por necessitarem de uma definição de valores definitiva, antes mesmo que o treinamento se inicie.

De acordo com Bergstra e Bengio (2012), os hiperparâmetros são configurações de um modelo que pode ser ajustado para otimizar o desempenho e a qualidade do algoritmo de aprendizado. Chicco (2017) argumenta que os hiperparâmetros de um algoritmo de aprendizado de máquina são propriedades de alto nível do modelo estatístico de algoritmo, que podem influenciar fortemente sua complexidade, sua velocidade na aprendizagem e seus resultados de aplicação. Dessa forma, para Wang e Gong (2018), os hiperparâmetros estão diretamente ligados ao desempenho do modelo treinado e ao número de operações computacionais necessárias no aprendizado, assim como seu respectivo tempo de duração.

Os hiperparâmetros podem ser diretamente especificados antes do ajuste do modelo preditivo, pois não são diretamente estimados pelos dados de treinamento, ou otimizados por validação cruzada, já que não há uma fórmula analítica disponível para o cálculo do seu valor apropriado (KUHN; JOHNSON, 2013). Como os hiperparâmetros apresentam relação com a complexidade de um modelo preditivo, escolhas inadequadas para o seu valor podem resultar, por exemplo, em sobreajuste e performance ruim do modelo em novas observações. Na prática, uma métrica é escolhida para avaliação do erro de predição, como o RMSE e, para um dado algoritmo, essa métrica é avaliada em uma lista de valores candidatos ao hiperparâmetro por validação cruzada, com o objetivo de selecionar aquele que resulte em um modelo que minimiza o erro de predição (KUHN; JOHNSON, 2013).

2.1.3 Avaliação do modelo final

Todo processo de aprendizado apresenta como uma de suas etapas a avaliação. No contexto de Machine Learning, o processo de aprendizado de um modelo preditivo é avaliado por meio de seu desempenho em um conjunto de dados de teste, que não foi utilizado para o ajuste de modelos preditivos. Portanto, após a aplicação de algoritmos ao conjunto de treinamento para a seleção de um modelo que ajuste satisfatoriamente esses dados, sua

performance é avaliada em dados novos (conjunto de teste), que não participaram do ajuste do modelo. Para problemas de regressão, a performance é comumente avaliada por meio do RMSE. Caso essa performance seja satisfatória, o modelo preditivo poderá, então, ser utilizado para prever a resposta de interesse em dados futuros (RASCHAKA, 2017).

2.2 Modelagem preditiva na Agricultura 4.0

Com o advento da Indústria 4.0, o emprego das novas tecnologias, da robotização, da nanotecnologia e da manufatura avançada, tem sido estendido para o setor agrícola, com o objetivo de aumentar a produtividade, diminuir os impactos ambientais, aumentar os lucros e melhorar a qualidade dos produtos, dando origem aos termos Fazenda Inteligente (BLOK; GREMMEN, 2018), Agricultura de Precisão (EASTWOOD; KLERKX; NEETLE; 2017), Agricultura Digital (SHEPHERD et al., 2020) e Agricultura 4.0 (ROSE; CHILVERS, 2018).

Tais termos sinalizam um novo marco no desenvolvimento agroalimentar, responsáveis por promover mudanças importantes nos próximos anos, no qual envolvem o uso massivo de diferentes tecnologias, tais como Internet das Coisas (IoT), computação em nuvem, rede de sensores, conectividade entre dispositivos móveis, métodos para processar grandes volumes de dados, aprendizado de máquina, entre outros (MEKALA; VISWANATHAN, 2017; MORÁN et al., 2018). Como exemplo, pode-se citar o emprego de sensores digitais distribuídos por toda a propriedade rural e interconectados à Internet (IoT), gerando um grande volume de dados (Big Data), que precisará ser processado, armazenado (computação em nuvem) e analisado por algoritmos de aprendizado de máquina; contribuindo significativamente para o desenvolvimento de processos mais inteligentes, decisões otimizadas e aperfeiçoamento da produção, em busca de produtos de maior qualidade e respeito ao meio ambiente (MASSRUHÁ; LEITE, 2017).

De acordo com Klerkx e Rose (2020), a Agricultura 4.0 tem um grande potencial transformador, trazendo impactos biofísicos, econômicos e sociais sobre a segurança alimentar e nutricional, bem como nos caminhos em que os sistemas de produção agrícolas são projetados e operados. Também terá implicações para a forma como a agricultura está alojada em ecossistemas e paisagens. Além disso, é provável que mude a forma de funcionamento da cadeia de suprimentos agrícolas, afetando os fabricantes de alimentos, vendedores e consumidores finais (BRONSON, 2018; BRANT; BARRANGOU, 2019).

Embora muito seja dito sobre as modernas tecnologias da Agricultura 4.0 utilizadas no preparo do solo, plantio e colheita, ainda pouco se fala sobre a pós-colheita de produtos agrícolas. É neste contexto que se insere este trabalho, mostrando a importância do emprego de técnicas de aprendizado de máquina aplicada à simulação da perda de matéria seca de grãos armazenados. A modelagem preditiva da perda de matéria seca através da produção de CO₂ é uma importante ferramenta que pode auxiliar os agricultores e indústrias na predição da perda de qualidade e quantidade de produtos agrícolas ao longo do armazenamento, condição essencial para garantir a segurança alimentar da população.

Há diversos trabalhos na literatura acerca da modelagem matemática da atividade respiratória e perda de matéria seca de produtos agrícolas, apresentados por um sistema de equações lineares e não-lineares (BERN; STEELE; MOREY, 2002; SOROUR; UCHINO, 2004; PRONYK et al., 2004; GASTÓN et al., 2009; ABALONE et al., 2011; SANTOS et al., 2012; JIAN et al., 2015; ARIAS BARRETO et al., 2017; ATUNGULU; THOTE; WILSON, 2017; OCHANDIO et al., 2017). Entretanto, pesquisas sobre o emprego de técnicas de aprendizado de máquina aplicada à simulação da perda de matéria seca de grãos armazenados são inexistentes.

2.3 Modelos preditivos de Machine Learning

Os tópicos a seguir apresentam as principais características dos modelos de Machine Learning utilizados no presente estudo para prever a perda de matéria seca de grãos de soja, sendo eles: Árvores Aleatórias, Máquinas de Vetor de Suporte, Redes Neurais Artificiais e Cubist.

2.3.1 Árvores Aleatórias

Árvores Aleatórias (do inglês Random Forest - RF) é uma combinação de predições de diversas árvores, em que cada árvore depende dos valores de um vetor independente, amostrados aleatoriamente e com a mesma distribuição para todas as árvores da floresta. Forest é a denominação para uma série de árvores de decisão; e seu funcionamento se explica com a separação do grupo original de dados em diversos subconjuntos, gerando novas árvores. Com diversas árvores de decisão, o algoritmo se torna capaz de analisar em qual das ramificações obteve melhor aprendizado para a solução do problema proposto (BREIMAN, 2001).

O modelo RF realiza um sorteio aleatório dos preditores no conjunto de treinamento, a fim de reduzir a correlação entre as árvores agregadas. Desse modo, o modelo inicia-se com a obtenção de B conjuntos de dados de tamanho n por amostragem com reposição do conjunto de treinamento e, posteriormente, para cada conjunto, estima-se uma árvore de decisão (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008; JAMES et al., 2013).

No entanto, para cada segmentação do espaço de preditores, ou seja, em cada nó da árvore, uma amostra aleatória do conjunto de p preditores de tamanho m é escolhida, e somente no subgrupo amostrado realiza-se a escolha da combinação preditor-ponto de corte responsável por essa segmentação. Tal processo continua até que algum critério de parada seja alcançado. Se $m = p$, o resultado do modelo de Árvores Aleatórias será idêntico ao do bagging (Breiman, 1996). Embora seja recomendado $m \approx p/3$ em problemas de regressão e $m \approx \sqrt{p}$ nos de classificação, esse valor representa um hiperparâmetro do Random Forest e pode ser otimizado por validação cruzada k -fold (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008; JAMES et al., 2013).

2.3.2 Máquinas de Vetor de Suporte

Máquinas de Vetor de Suporte (do inglês Support Vector Machines - SVM) é uma técnica de aprendizagem estatística supervisionada, originalmente desenvolvida para a solução de problemas de classificação de padrões e, posteriormente, estendidas para a modelagem de dados de processos, sendo denominada regressão por vetores suporte (SCHÖLKOPF; SMOLA, 2004). A estratégia de aprendizado baseada em vetores suporte é fundamentada na teoria de aprendizado estatístico, desenvolvida por Vapnik em 1995, visando à proposição de técnicas que buscam maximizar a capacidade de generalização. De acordo com Faceli et al. (2011), as tarefas de aprendizado preditivas possuem a meta de encontrar um modelo a partir dos dados de treinamento que possa ser utilizado para prever um valor, a partir de seus atributos de entrada.

O modelo de Máquinas de Vetor de Suporte representa uma generalização de um algoritmo denominado classificador de margem máxima, que acomoda fronteiras não lineares em problemas de classificação. Adicionalmente, o modelo difere dos demais algoritmos utilizados para classificação por não estimar, diretamente, probabilidades, mas sim a classe da resposta de interesse para uma nova observação (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008).

O classificador de vetor suporte é uma abordagem natural quando a fronteira de decisão entre as categorias da resposta de interesse é linear. Entretanto, algumas vezes, a fronteira de

decisão não é linear, e determinados artifícios podem ser utilizados para que esse comportamento seja captado pelo classificador, como por exemplo, aumentar o espaço dos preditores, adicionando variáveis correspondentes a transformações (como a polinomial) dos preditores originais. Nesse sentido, o algoritmo Máquinas de Vetor de Suporte representa uma extensão do classificador que resulta da ampliação do espaço de variáveis de uma maneira específica, utilizando outras formas, que não a linear, para a função Kernel (JAMES et al., 2013).

Os Kernels Polinomial e Radial representam as formas não lineares mais frequentemente utilizadas em problemas de aprendizado que apresentam relações não lineares entre os preditores e a resposta de interesse. Tais funções conduzem a uma fronteira de decisão muito mais flexível que a linear (HATIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2008).

2.3.3 Redes Neurais Artificiais

Redes Neurais Artificiais (do inglês Artificial Neural Network - ANN) é um tipo de abordagem de aprendizado de máquina supervisionado, semelhantes ao sistema nervoso humano, compostos por unidades de processamento análogas aos neurônios, ligados a outros neurônios via sinapses, formando redes neurais muito complexas (AGHBASHLO et al., 2015; LIN, 2017). As ANNs têm o poder de recuperar os padrões complexos, dinâmicos e não lineares dos dados, sendo um dos mais antigos métodos de aprendizado de máquina, bem estudados e fáceis de implementar (ALI et al., 2015).

De maneira geral, a arquitetura de uma rede neural artificial é composta por três camadas: a camada de entrada, a camada intermediária e a camada de saída (KHANLARI et al., 2012). A camada de entrada é composta pelas informações de entrada da rede, ou seja, onde são fornecidos os dados do modelo. A camada intermediária, também conhecida como oculta ou escondida, é a camada na qual se dá a maior parte do processamento da rede, envolvendo as conexões ponderadas, treinamento e aprendizado. A camada de saída conclui e apresenta o resultado final (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2000).

Atualmente, a topologia de rede neural mais empregada é do tipo Feedforward, Multilayer Perceptron, com algoritmo de aprendizado Backpropagation (BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, T.B. 2000; HAYKIN, 2001; VALENÇA, 2010). Diversos autores afirmam que quando se tratam de redes MLP, as quais apresentam aprendizado do tipo supervisionado, o algoritmo backpropagation é muito eficiente e o mais utilizado

(BAUGHMAN; LIU, 1995; BRAGA; CARVALHO; LUDEMIR, 2000; RAI; MAJUMDAR; DASGUPTA, 2005; HAYKIN, 2001; KHANLARI et al., 2012). Esse algoritmo realiza seu aprendizado cumprindo dois passos: primeiro, seus sinais propagam-se no sentido progressivo, da camada de entrada para a de saída, calculando o valor da saída e o erro, com pesos mantidos fixos; o segundo passo consiste em propagar os erros no sentido inverso, da camada de saída para a de entrada, onde os pesos são ajustados. Estes dois processos são conhecidos por Forward e Backward, respectivamente.

A estratégia utilizada pelo algoritmo backpropagation consiste na Regra Delta generalizada e baseia-se em uma sequência de processos (ABBASI-TARIGHAT; SHAHBAZI; NIKNAM, 2013). Primeiramente, um padrão de valores é informado à camada de entrada, o processo resultante é propagado pela rede através das camadas, até uma resposta ser produzida pela camada de saída. É então feita a comparação entre o valor obtido e o valor desejado, caso o valor não esteja correto, o erro resultante é calculado. Após isso, o erro é propagado desde a camada de saída até a camada de entrada, havendo modificações nos valores dos pesos das camadas internas conforme a retro-propagação do erro. Enquanto um valor de saída aceitável não for obtido, o processo se repete, até que a raiz do erro médio quadrático (RMSE) das saídas tenha um valor aceitável. Resumidamente, o algoritmo backpropagation funciona ajustando os valores dos pesos de acordo com a raiz do erro quadrático médio (KHANLARI et al., 2012).

2.3.4 Cubist

O modelo Cubist implementa um algoritmo de árvores simples de regressão, que acopla técnicas baseadas em instâncias e modelos visando dar origem a modelos de regressão multivariada a partir do conjunto de dados de treinamento. Esse modelo possui como característica a base em múltiplos modelos de regressão para que o produto final seja a média de todos (ALTHOFF et al., 2018). Embora a previsão seja feita com base em uma regressão linear múltipla, o resultado é suavizado por meio das previsões realizadas em nós anteriores da árvore (IM et al., 2012).

Além disso, o Cubist é aplicado a um algoritmo base específico, denominado M5, que difere de uma árvore de regressão, basicamente por três características: 1) um critério diferente para o particionamento do espaço dos preditores é utilizado; 2) o nó terminal de uma árvore prediz a resposta de interesse a partir de um modelo de regressão linear, conforme comentado anteriormente; 3) a resposta predita para uma nova observação corresponde à combinação das

predições de diferentes modelos ao longo de um caminho entre o nó terminal e o topo de uma árvore (QUINLAN, 1992).

A partição do espaço dos preditores inicia-se pelo cálculo do desvio padrão para a resposta de interesse no conjunto de treinamento. Posteriormente, o desvio padrão da resposta de interesse em subconjuntos dos dados de treinamento resultantes de diferentes combinações preditor-ponto de corte é calculado como uma medida do erro. A combinação que maximize a redução na taxa de erro esperada é então escolhida para a partição inicial do conjunto de dados (QUINLAN, 1992).

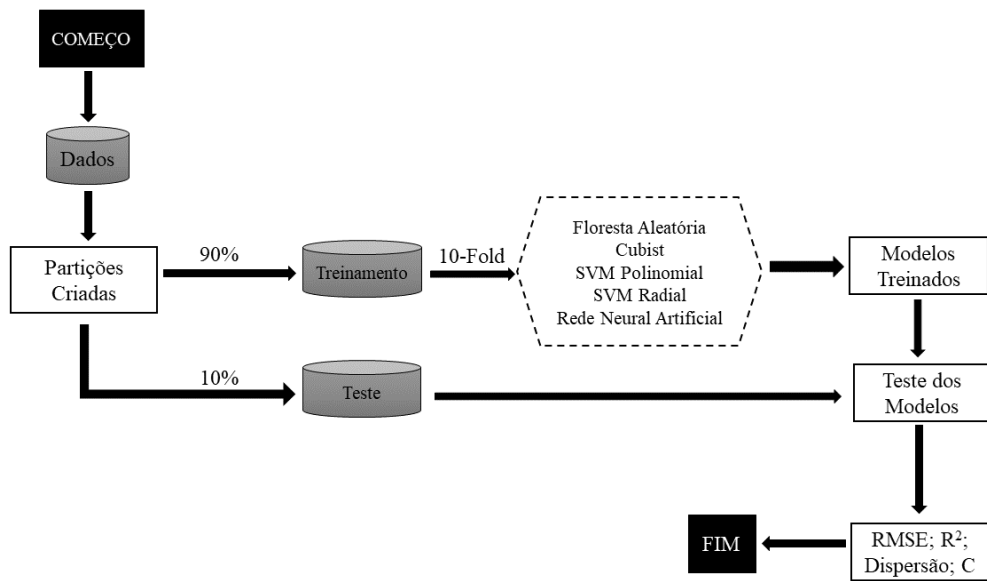
O algoritmo Cubist modifica a técnica de suavização da resposta predita e incorpora dois hiperparâmetros: M comitês, que exercem efeito semelhante ao descrito para as iterações do algoritmo boosting; e K vizinhos do conjunto de treinamento mais próximos da observação para a qual se está interessado em prever o desfecho. Ambos podem ser estimados por validação cruzada k -fold (KUHN; JOHNSON, 2013).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Etapas da modelagem

A modelagem preditiva dos dados observados experimentalmente foi realizada em etapas, as quais estão representadas na Figura 3.1 e discriminadas nos tópicos seguintes.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas necessárias para a obtenção do melhor modelo preditivo.

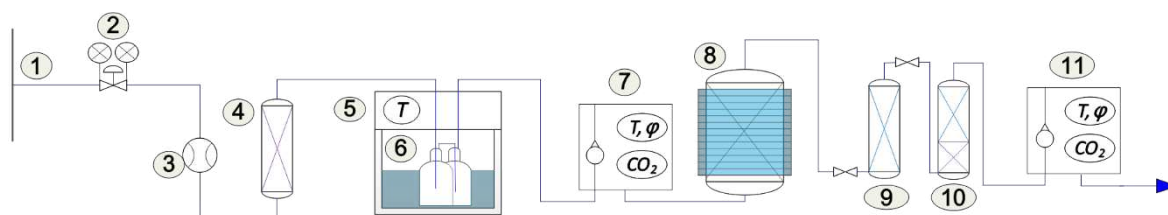


Fonte: A autora.

3.2 Coleta de dados

Os dados experimentais utilizados pro ajuste dos modelos preditivos são provenientes dos trabalhos de Trevisan (2017), Da Silva (2018) e do presente estudo, relativos à perda de matéria seca de grãos de soja armazenados no sistema dinâmico de respiração (Figura 3.2) localizado no National Soybean Research Center, pertencente à Universidade de Illinois, Urbana, Illinois, Estados Unidos.

Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema dinâmico de respiração.



- | | | |
|-------------------------------------|--|--|
| 1. Rede canalizada de ar comprimido | 5. Equipamento banho-maria | 9. Cilindro com material dessecante |
| 2. Reguladores de pressão | 6. Solução de água-glicerol | 10. Cilindro com material absorvente de CO ₂ e dessecante |
| 3. Controlador do fluxo de ar | 7. Rotâmetro, T, φ e sensor de CO ₂ | 11. Rotâmetro, T, φ e sensor de CO ₂ |
| 4. Purificador de CO ₂ | 8. Câmara de respiração | |

Fonte: Da Silva et al. (2018) adaptado.

A descrição completa do sistema dinâmico de respiração se encontra no Capítulo 2. Resumidamente, cada sistema dinâmico era composto por uma rede canalizada de ar comprimido (80% de N₂, 20% de O₂, 400 ppm CO₂) (1), ajustado a 0,5 L.min⁻¹ por um microcontrolador de fluxo de ar (3). Em seguida, o CO₂ presente na mistura de ar foi extraído por um material absorvente (Sodasorb ®) (4). A temperatura e umidade relativa do ar foram controladas por meio de dois borbulhantes, cada um disposto em uma solução de água-glicerol (6) contida em duas garrafas de plástico inseridas em um equipamento de banho-maria (5), com o objetivo de umidificar a corrente de ar. O fluxo de ar ascendente atravessou a câmara de respiração (8) onde os grãos de soja foram armazenados. Em seguida, o ar de exaustão foi desumidificado com material dessecante (Drierite) (9) e o CO₂ produzido pela respiração dos grãos foi capturado por um cilindro final contendo material absorvente de CO₂ (Sodasorb ®) e dessecante (Drierite) (10). A massa de CO₂ acumulada no cilindro 10 foi monitorada regularmente. Para controle durante todo o experimento, o sistema dinâmico de respiração foi equipado com sensores de temperatura e umidade relativa (7, 11), a fim de monitorar a uniformidade da temperatura em 25 ± 2 °C e umidades relativas em 65, 76, 87 e 95% para teores de água de 12, 14, 18 e 22% (b.u.), respectivamente. Os níveis de CO₂ antes e após a câmara de respiração também foram monitorados continuamente por dois sensores de infravermelhos não dispersivos (7, 11), para garantir níveis abaixo de 20 ppm durante todo o experimento.

O CO₂ produzido e acumulado pelos grãos de soja na câmara de respiração foi convertido em perda de matéria seca (PMS, %), de acordo com a relação estequiométrica entre a glicose e o CO₂ durante a respiração (Equação 3.1).

$$PMS = \left(\frac{\sum m_{CO_2}}{m_{ms}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{6 \text{ mols } CO_2} \right) \left(\frac{M_{C_6H_{12}O_6}}{M_{CO_2}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Em que:

PMS = perda de matéria seca (%);

$\sum m_{CO_2}$ = massa de CO₂ acumulada (g);

m_{ms} = massa de matéria seca dos grãos (g);

$M_{C_6H_{12}O_6}$ e M_{CO_2} = massa molar da glicose (180,15 g mol⁻¹) e dióxido de carbono (44 g mol⁻¹), respectivamente.

Os dados de perda de matéria seca da soja foram coletados por vários pesquisadores para grãos de soja armazenados a: (a) 25 °C e 12, 14, 18 e 22 % (b.u.) de teor de água (presente estudo, mais detalhes disponíveis no Capítulo 2); (b) 30 °C e 14, 18 e 22 % (b.u.) de teor de água (Da Silva, 2018; Da Silva et al., 2018); (c) 35 °C e 14, 18 e 22 % (b.u.) de teor de água (Trevisan, 2017; Trevisan et al., 2017). Três repetições de cada combinação de temperatura e teor de água foram utilizadas para a construção dos modelos preditivos. A escolha de elevadas condições de temperatura e teor de água foram motivadas pelas condições climáticas de colheita da soja no Brasil (DANAO et al., 2015).

Em geral, cada experimento prosseguiu por cerca de 20 dias para os teores de água de 12, 14 e 18% (b.u.). Para os teores de água de 22% (b.u.), os testes continuaram até que a soja atingisse 1,0% de perda de matéria seca. Trevisan (2017) realizou os experimentos até a perda de pelos menos 1,5% de matéria seca dos grãos. Todos os três estudos avaliaram os níveis de CO₂ produzidos a cada 2 horas durante o dia.

Um total de 2.625 observações de perda de matéria seca dos grãos de soja (%) foram obtidas para o desenvolvimento do modelo preditivo. Os dados observados foram submetidos à análise estatística descritiva, por meio do cálculo da média, desvio padrão, mediana, assimetria e curtose. Para tanto, utilizou-se o software estatístico R, versão 4.0.2 (R Core Team, 2020).

3.3 Aplicabilidade dos dados observados

Para fins de modelagem, o teor de água dos grãos de soja em base úmida (% , b.u.) foi convertido para base seca (% , b.s.), de acordo com a Equação 3.2, gerando os valores mostrados na Tabela 3.1.

$$U^* = \frac{U}{(100 - U)} \times 100 \quad (3.2)$$

Em que:

U – teor de água base úmida (% , b.u.);

U* – teor de água base seca (% , b.s.).

Tabela 3.1. Teores de água dos grãos de soja base úmida (% , b.u.) convertidos para base seca (% , b.s.).

Teor de água (% , b.u.)	Teor de água (% , b.s.)
12,0	13,6
14,0	16,3
18,0	21,9
22,0	28,2

Fonte: A autora.

3.4 Obtenção dos modelos preditivos

Para a modelagem preditiva da perda de matéria seca dos grãos de soja, ajustaram-se cinco diferentes algoritmos de aprendizagem de máquina aos dados observados experimentalmente, conforme pode ser visualizado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Algoritmos de aprendizagem de máquina empregados para estimativa da perda de matéria seca dos grãos de soja.

Nome do algoritmo	Abreviação	Referência	
Cubist	Cubist	cubist	Quinlan (1992)
Árvores Aleatórias	Random Forest	rf	Breiman (2001)
Rede Neural Artificial	Artificial Network Neural	ann	Mcculloch e Pitts (1943)
Máquina de Vetor Suporte com Kernel Polinomial	Support Vector Machines with Polynomial Kernel	svmPoly	Cortes e Vapnik (1995)
Máquina de Vetor Suporte com Kernel Radial	Support Vector Machines with Radial Kernel	svmRadial	Cortes e Vapnik (1995)

Fonte: A autora.

Os algoritmos de aprendizagem foram obtidos utilizando-se como variáveis preditoras (ou variáveis independentes) a temperatura do ar intergranular ($^{\circ}\text{C}$), o teor de água dos grãos (% b.s.) e o tempo de armazenamento (dias); e como variável resposta (ou variável dependente) a perda de matéria seca (%) dos grãos.

Os dados foram divididos aleatoriamente em duas partições: treinamento e teste, na proporção 90/10. Na fase de treinamento, foi empregada validação cruzada (10-fold) repetida 10 vezes, para escolher os melhores hiperparâmetros dos modelos, utilizando como métrica a raiz do erro médio quadrático (RMSE). Após obtidos os ajustes com os melhores hiperparâmetros na partição de treinamento, o poder preditivo dos modelos foi comparado no banco de dados de teste.

Segundo Refaeilzadeh, Tang e Liu (2009), a validação cruzada é um método estatístico de avaliação e comparação de algoritmos de aprendizagem, dividindo os dados em dois segmentos: um usado para aprender ou treinar o modelo; e o outro usado para validar o modelo. Bergstra e Bengio (2012) argumentam que os hiperparâmetros são configurações de um modelo preditivo que pode ser ajustado para otimizar o desempenho e a qualidade do algoritmo de aprendizado. Em outras palavras, a escolha dos hiperparâmetros é necessário para descobrir qual configuração produz o melhor resultado em termos das métricas de avaliação utilizadas para cada modelo e para cada tipo de transformação utilizada. Em qualquer método de seleção

de hiperparâmetros, compara-se o modelo com base no desempenho do conjunto de treinamento, depois é feita a comparação de desempenho ao conjunto de testes (BERGSTRÄ e BENGIO, 2012).

Os hiperparâmetros testados de cada modelo avaliado encontram-se listados e descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Descrição dos hiperparâmetros de cada modelo avaliado.

Modelo	Hiperparâmetro	Descrição
cubist	committees	Número de iterações necessárias para gerar o modelo
	neighbors	Conjunto de treinamento mais próximo da observação
rf	mtry	Número de variáveis utilizadas em cada árvore
	size	Número de neurônios na camada oculta
nna	batch_size	Número de treinamentos usados em uma iteração
	lr	Taxa de aprendizagem da rede
	activation	Função de ativação de cada neurônio
svmPoly	degree	Determina o hiperplano para divisão dos dados
	scale	Normaliza as variáveis e melhora a convergência do método
	C	Permite equilíbrio entre a precisão e complexidade do modelo
svmRadial	sigma	Verifica a tendência de erro da validação cruzada
	C	Permite equilíbrio entre a precisão e complexidade do modelo

Fonte: A autora.

3.5 Verificação do ajuste e validação dos modelos

Ao final do processo de modelagem, para avaliação do grau de ajuste nas fases de treinamento e teste, os algoritmos de aprendizagem foram submetidos aos seguintes indicadores estatísticos: raiz do erro médio quadrático (RMSE) (Equação 3.3) e coeficiente de determinação (R^2) (Equação 3.4). De acordo com Kuhn e Johnson (2013), o valor de RMSE é interpretado como a distância média entre os valores observados e os preditos pelo modelo, e a magnitude de R^2 é a proporção da variância do resultado que é explicada pelo modelo. Além destes dois

indicadores, foi realizada análise gráfica da dispersão entre os valores observados experimentalmente e valores preditos pelo modelo.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n (x_i - \hat{y}_i)^2} \quad (3.3) \quad R^2 = 1 - \frac{\sum_i^n (x_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.4)$$

Em que:

x_i – valor da i -ésima observação;

\bar{x} – média dos valores observados;

\hat{y}_i – valor predito para a i -ésima observação;

n – número de observações.

Por fim, para determinar o modelo com melhor desempenho de predição, um coeficiente de desempenho (Equação 3.5) foi calculado para cada modelo.

$$C = \frac{R_{tr}^2 + R_t^2}{RMSE_{tr} + RMSE_t} \quad (3.5)$$

Em que:

C – coeficiente de desempenho dos modelos preditivos;

R_{tr}^2 – coeficiente de determinação dos valores preditos na fase de treinamento;

R_t^2 – coeficiente de determinação dos valores preditos na fase de teste;

$RMSE_{tr}$ – raiz do erro médio quadrático da fase de treinamento;

$RMSE_t$ – raiz do erro médio quadrático da fase de teste.

Os algoritmos foram ajustados com auxílio do software estatístico R¹, versão 4.0.2 (R CORE TEAM, 2020), utilizando o pacote caret, versão 6.0-86 (KUHN, 2020). O pacote caret fornece uma interface para vários pacotes do R e possui diversas funções que automatizam a escolha dos valores para vários parâmetros de modelos de predição, com o intuito de simplificar o processo de construção e avaliação do modelo. Todos os pacotes estão disponíveis no repositório CRAN². Os códigos-fonte utilizados para as análises encontram-se disponíveis publicamente para consulta no repositório GitHub³.

¹ <https://www.r-project.org/>

² <https://cran.r-project.org/>

³ <https://github.com/topepo/caret/tree/master/models/files>

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de dados e estatística descritiva

O número de dados experimentais (perda de matéria seca dos grãos de soja, %) para cada combinação de temperatura (°C) e teor de água (%; b.s.); bem como a estatística descritiva estão discriminados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Número de observações e estatística descritiva da perda de matéria seca dos grãos de soja em função dos fatores estudados.

Temperatura (°C)	Teor de água (%, b.s.)	Nº de Observações	Estatística Descritiva				
			M _e	D.P.	M _d	A	C
25 ^(a)	13,6	286	0,03	0,02	0,03	0,10	-1,23
	16,3	304	0,03	0,02	0,03	0,28	-1,15
	21,9	285	0,06	0,05	0,05	0,91	-0,01
	28,1	305	0,44	0,31	0,41	0,26	-1,28
30 ^(b)	16,3	333	0,03	0,02	0,03	0,45	-0,72
	21,9	336	0,11	0,09	0,09	0,40	-1,23
	28,1	256	0,44	0,30	0,40	0,27	-1,20
35 ^(c)	16,3	240	0,49	0,50	0,30	0,69	-0,92
	21,9	181	0,65	0,99	0,31	0,97	-0,27
	28,1	99	0,84	0,53	0,50	0,34	-1,32

Fonte: A autora.

Em que: M_e – média; D.P. – desvio padrão; M_d – mediana; A – assimetria; C – curtose.

^(a) Dados do presente estudo

^(b) Dados de Da Silva (2018)

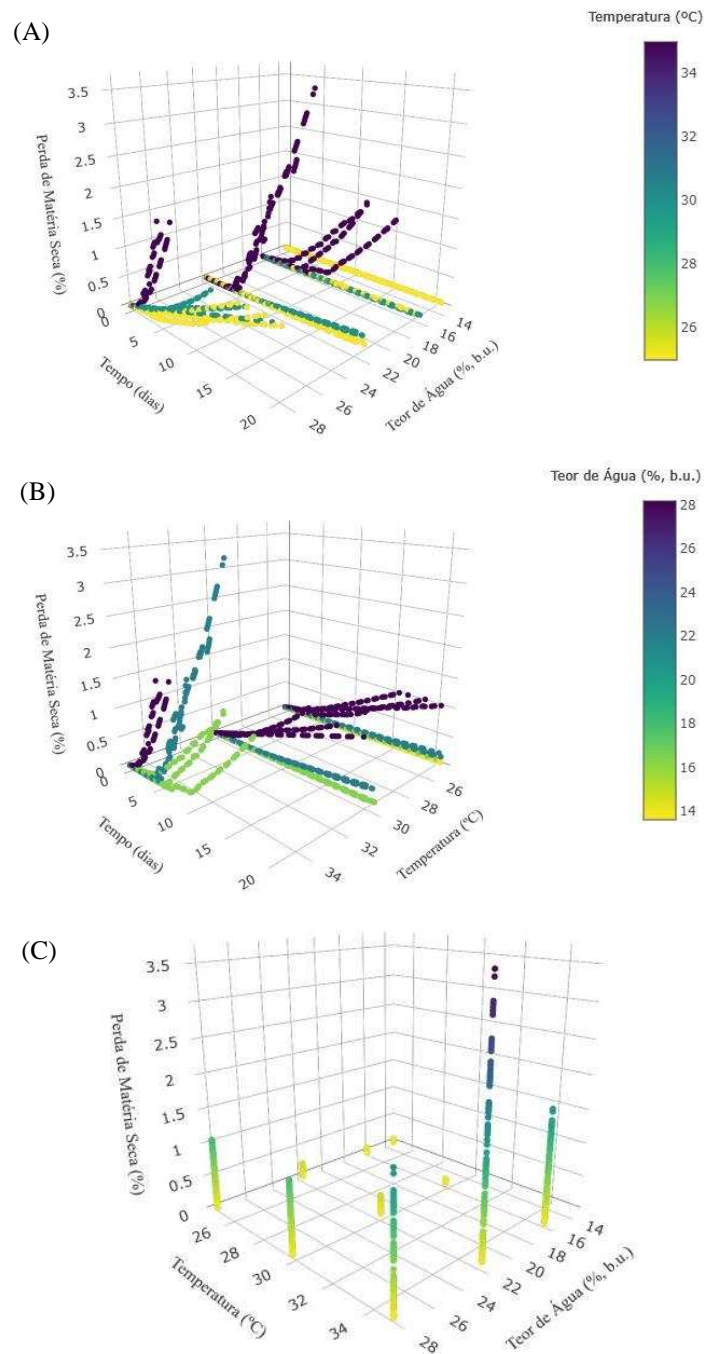
^(c) Dados de Trevisan (2017)

Verifica-se na Tabela 4.1 que o valor médio aumentou com o acréscimo do teor de água, em todos os estudos; apresentando magnitudes maiores na temperatura de 35 °C, o que indica que a perda de matéria seca dos grãos de soja para esta condição é consideravelmente superior. Tal constatação está em conformidade com os gráficos observados na Figura 4.1. O desvio padrão também se mostrou mais elevado para o estudo de Trevisan (2017), mostrando que os pontos experimentais tendem a estar mais dispersos da média ou do valor esperado de perda de matéria seca.

4.2 Relação entre variáveis preditoras e variável resposta

A relação de causa e efeito entre as variáveis preditoras (temperatura, teor de água, tempo), também denominada variáveis independentes e a variável resposta (perda de matéria seca), conhecida como variável dependente está apresentada na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Perda de matéria seca dos grãos de soja ao longo do tempo em função da temperatura (A), teor de água (B) e na ausência do tempo (C).



Fonte: A autora.

Observando a Figura 4.1, verifica-se que quanto maior a temperatura (Figura 4.1A) e o teor de água (Figura 4.1B), maior a perda de matéria seca dos grãos de soja ao longo do tempo de armazenamento. Nota-se também que a relação entre a variável perda de matéria seca; e as variáveis teor de água e temperatura podem ser descritas por uma função linear (Figura 4.1C). Entretanto, no momento em que a variável preditora tempo (dias) é incluída na relação, observa-se que o comportamento dos gráficos adquire um componente não linear (Figuras 4.1A e 4.1B).

4.3 Avaliadores de ajustes dos modelos preditivos

A modelagem preditiva da perda de matéria seca dos grãos de soja em função do tempo, temperatura e teor de água foi obtida a partir do ajuste de cinco modelos aos dados experimentais. A Tabela 4.2 apresenta os valores do coeficiente de determinação (R^2) e da raiz do erro médio quadrático (RMSE) obtidos na fase de treinamento e teste, além do coeficiente de desempenho, para os cinco modelos avaliados.

Tabela 4.2 – Valores de R^2 e RMSE das partições de treinamento e teste; e coeficiente de desempenho dos cinco modelos preditivos avaliados.

Modelo	R^2 (decimal)		RMSE (decimal)		Coeficiente de desempenho
	Treinamento	Teste	Treinamento	Teste	
cubist	0,97	0,97	0,08	0,07	12,93
rf	0,97	0,99	0,05	0,08	15,08
rna	0,96	0,97	0,10	0,09	10,16
svmPoly	0,85	0,86	0,18	0,17	4,89
svmRadial	0,95	0,97	0,09	0,08	11,29

Fonte: A autora.

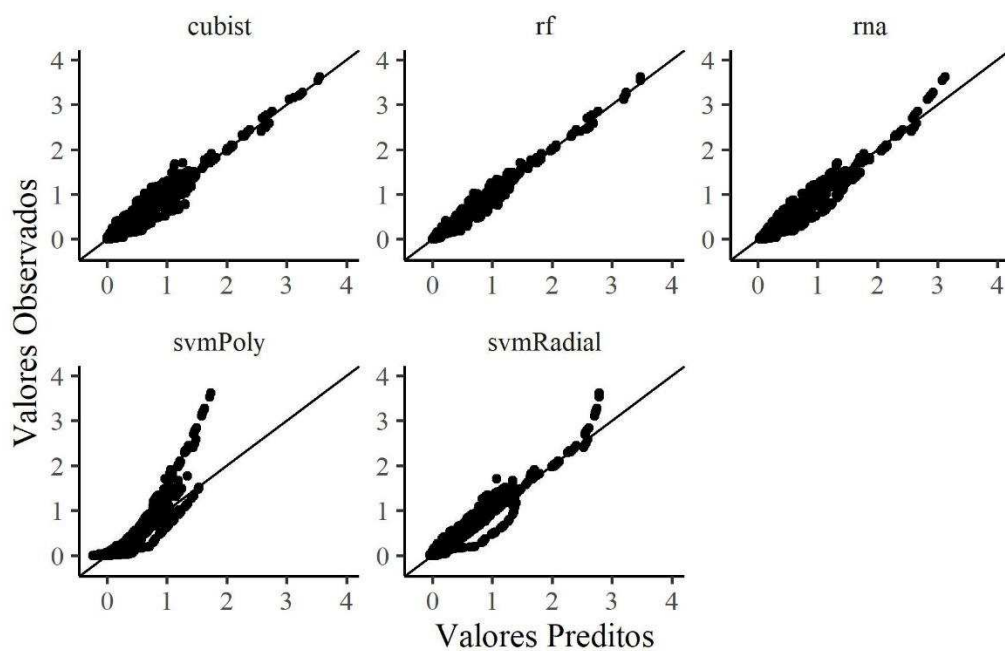
Segundo Sheskin (2004), o coeficiente de determinação (R^2) define o sucesso do modelo ao mesmo tempo em que avalia a variação dos dados experimentais, sendo que quanto maior sua magnitude, melhor o ajuste do modelo aos dados observados. Analisando a Tabela 4.2, observa-se que, com exceção do modelo Máquina de Vetor Suporte com Kernel Polinomial (svmPoly), os demais modelos apresentaram elevados valores de R^2 , para ambas as partições (treinamento e teste). Entretanto, Anderson-Sprecher (1994) afirma que este parâmetro estatístico apresenta certas restrições quando se trata de comparações de modelos não-lineares.

Assim, para respaldar a seleção do melhor modelo, analisou-se a raiz do erro médio quadrático (RMSE).

A avaliação da performance de um modelo preditivo em um determinado conjunto de dados é realizada por meio da mensuração do quão bem as previsões decorrentes do modelo ajustado reproduzem o valor observado para a resposta de interesse (JAMES et al., 2013). Ainda segundo os autores, o valor de RMSE será pequeno se as respostas previstas pelo modelo forem muito próximas das observadas. Observa-se na Tabela 4 que o modelo de Árvores Aleatórias (rf) apresentou as menores magnitudes de RMSE na partição de treinamento, ao passo que o modelo Cubist obteve o menor valor para a fase de teste.

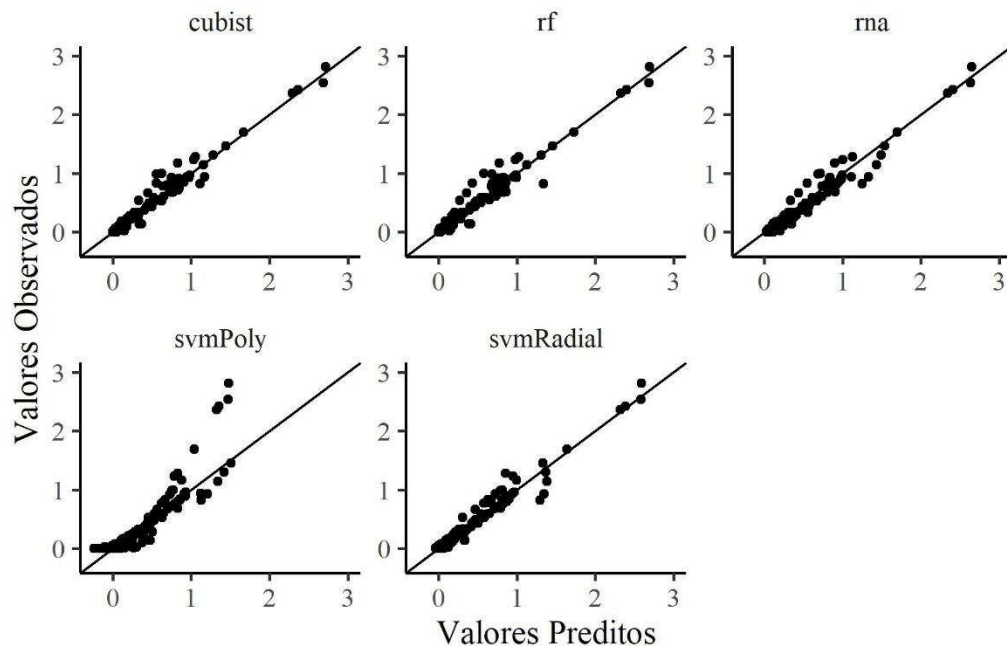
Ademais, deve-se considerar a dispersão entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo. Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentados a dispersão entre os valores observados e preditos pelos cinco modelos avaliados na fase de treinamento e teste, respectivamente. Como já era esperado, os valores preditos e observados exibiram maior variabilidade para os dados de teste, quando comparado aos dados de treinamento.

Figura 4.2 – Dispersão entre os valores observados e preditos pelos cinco modelos preditivos na fase de treinamento.



Fonte: A autora.

Figura 4.3 – Dispersão entre os valores observados e preditos pelos cinco modelos preditivos na fase de teste.



Fonte: A autora.

De acordo com Kuhn e Johnson (2013), a análise gráfica entre os valores observados e preditos é uma etapa importante na seleção de modelos, e não deve ser negligenciada utilizando-se apenas parâmetros estatísticos, como o RMSE ou R^2 . Nota-se, na Figura 4.2, que o modelo Árvore Aleatória (rf) apresentou a melhor concordância entre os dados observados e preditos na fase de treinamento. Na fase de teste (Figura 4.3), os modelos com melhores ajustes aos dados observados foram Cubist e Árvore Aleatória (rf). A Rede Neural Artificial (rna) obteve desempenho similar aos modelos Cubist e Árvore Aleatória na fase de teste, sem demonstrar tendenciosidade; porém, na partição de treinamento, a rede neural mostrou tendência de superestimar os dados em magnitudes mais elevadas. O modelo de Máquina de Vetor Suporte com Kernel Polinomial (svmPoly) apresentou-se tendencioso em ambas as partições. Já o modelo de Máquina de Vetor Suporte com Kernel Radial (svmRadial) mostrou tendência dos dados na partição de treinamento e bom ajuste na partição de teste.

Uma vez que os modelos Cubist e Árvore Aleatória (rf) exibiram resultados estatísticos satisfatórios, e no intuito de selecionar o melhor modelo para prever a perda de matéria seca dos grãos de soja, analisou-se o coeficiente de desempenho de ambos os modelos, no qual relaciona os critérios estatísticos avaliados (R^2 e RMSE). Observa-se na Tabela 4.2 que

o modelo Árvores Aleatórias (rf) apresentou magnitude superior do coeficiente de desempenho, quando comparado ao modelo Cubist (15,08 e 12,93, respectivamente); demonstrando melhor qualidade de ajuste aos dados observados.

De acordo com Navarro e Myung (2004), ao avaliar um modelo, há diversos fatores a se considerar. Em termos gerais, podem ser usados métodos estatísticos para medir a suficiência descritiva de um modelo (ajustando-os aos dados e testando esses ajustes), como também sua generalização e simplicidade (usando ferramentas de seleção de modelos). Porém, a qualidade de um modelo também depende de sua interpretabilidade e de sua consistência com outros. Isso implica em julgamentos inerentemente subjetivos, mas não menos importantes. Não há nenhum substituto para avaliações pessoais e para o bom senso, pois é crucial reconhecer que todos os modelos são uma estimativa de uma situação real em um senso estatisticamente definido.

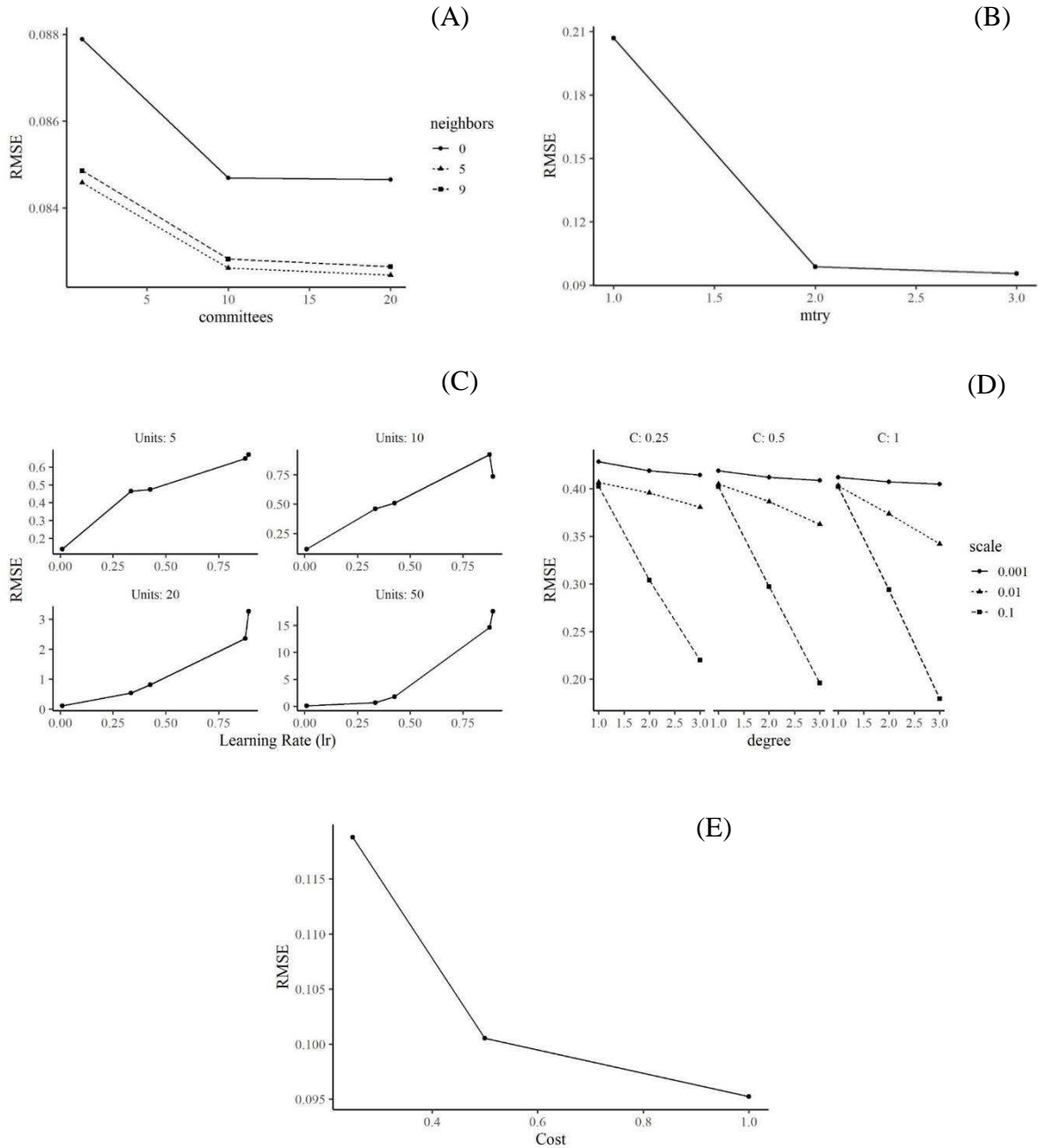
Portanto, considerando as análises de ajuste e seleção propostas, conclui-se que o modelo com melhor desempenho de predição para a perda de matéria seca dos grãos de soja é o de Árvores Aleatórias (rf) ($R^2 = 0,99$ e $0,97$; $RMSE = 0,08$ e $0,05$, para treinamento e teste, respectivamente). O número de preditores selecionados aleatoriamente do modelo escolhido é igual a 3 ($m_{try} = 3$), conforme pode ser visualizado na Tabela 4.3 e Figura 4.4 B.

Tabela 4.3 – Valores dos hiperparâmetros selecionados na partição de treinamento para os modelos preditivos avaliados.

Hiperparâmetros	Modelos				
	Cubist	rf	rna	svmPoly	svmRadial
mtry	-	3	-	-	-
committees	20	-	-	-	-
neighbors	5	-	-	-	-
degree	-	-	-	3	-
scale	-	-	-	0,1	-
C	-	-	-	1	1
sigma	-	-	-	-	0,38
size	-	-	20	-	-
batch_size	-	-	128	-	-
lr	-	-	0,01	-	-
activation	-	-	relu	-	-

Fonte: A autora.

Figura 4.4 – Relação entre hiperparâmetros e RMSE da validação cruzada para o modelo Cubist (A), Random Forest (B), Rede Neural Artificial (C), Máquina de Vetor Suporte com Kernel Polinomial (D) e Máquina de Vetor Suporte com Kernel Radial (E).



Para o presente estudo, pode-se afirmar que o modelo de Árvores Aleatórias equivale ao método conhecido como bagging (m try = número total de variáveis preditoras) (BREIMAN, 1996). Em síntese, o procedimento bagging é uma técnica utilizada para reduzir a variância das previsões, dando origem a vários classificadores, modelados em diferentes sub-amostras do mesmo conjunto de dados, que serão utilizados para formar o classificador final (HASTIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2017). Esses classificadores são combinados de tal forma que, as observações do conjunto de treinamento pertencerão à classe de maior frequência, para criar um único classificador, mais robusto e acurado (JAMES et al., 2013).

O modelo de Árvores Aleatórias gerado pode ser facilmente implementado em um supervisor de controle e aquisição de dados na unidade armazenadora, realizando múltiplas previsões da perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados em diferentes condições de teor de água do grão, temperatura e tempo de armazenamento; auxiliando no gerenciamento de riscos e tomada de decisões.

De acordo com Genuer, Poggi e Tuleau-Malot (2015), o modelo preditivo de Árvores Aleatórias é uma técnica avançada de aprendizado de máquina supervisionada que alcança excelente desempenho na modelagem de relações não lineares. Entretanto, apesar do ótimo ajuste do modelo aos dados experimentais, sua predição da perda de matéria seca dos grãos de soja armazenados possui certas limitações, que necessitam ser abordadas em pesquisas futuras.

Primeiramente, um maior conjunto de dados deve ser analisado para melhorar a precisão e confiabilidade do modelo. Para isto, se faz necessário dar continuidade às pesquisas de perda de matéria seca de grãos de soja, em diferentes condições de temperatura e teor de água, empregando-se um sistema dinâmico de respiração. Segundo, sugere-se o emprego de outros parâmetros qualitativos que influenciam a perda de matéria seca da soja no momento do armazenamento, tais como índice de danificação mecânica, infestação por insetos-praga, contaminação por fungos; para uma maior aproximação do modelo à realidade.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas condições em que foi realizado o estudo, conclui-se que:

1. Respaldando-se em parâmetros estatísticos, o modelo preditivo de Árvores Aleatórias (rf) foi o escolhido para prever a perda de matéria seca dos grãos de soja, por apresentar melhores ajustes aos dados observados, comparativamente aos demais algoritmos testados;
2. O modelo de Árvores Aleatórias apresentou a melhor concordância entre os dados observados e preditos na fase de treinamento e teste, se revelando uma ferramenta promissora de baixo custo que pode ser utilizada para prever a perda de matéria de grãos de soja armazenada;
3. O número de variáveis preditoras selecionadas aleatoriamente no modelo de Árvores Aleatórias é igual a 3 ($m_{rty} = 3$);
4. A utilização de modelos preditivos no novo cenário da Agricultura 4.0 é uma alternativa auspiciosa para avaliar a perda de matéria seca de grãos de soja ao longo do armazenamento, sendo uma ferramenta de auxílio para pesquisadores e unidades armazenadoras de soja, no gerenciamento de riscos e tomada de decisões baseadas em probabilidades e previsões.

6 REFERÊNCIAS

- ABALONE, R.; GASTÓN, A.; BARTOSIK, R.; CARDOSO, L.; RODRÍGUEZ, J. Gas concentration in the interstitial atmosphere of a wheat in silo-bag. Part I: model development and validation. **Journal of Stored Products Research**, v.47, p.268-275, 2011.
- ABBASI-TARIGHAT, M.; SHAHBAZI, E.; NIKNAM, K. Simultaneous determination of Mn^{2+} and Fe^{3+} as complexes in some foods, vegetable and water samples by artificial neural networks. **Food Chemistry**, v.138, n.2/3, p.991-997, 2013.
- ALI, I.; GREIFENEDER, F.; STAMENKOVIC, J.; NEUMANN, M.; NOTARNICOLA, C. Review of machine learning approaches for biomass and soil moisture retrievals from remote sensing data. **Remote Sensing**, v.7, n.12, p.16398-16421, 2015.
- AGHBASHLO, M.; HOSSEINPOUR, S.; MUJUMDAR, A.S. Application of artificial neural networks (ANNs) in drying technology. A comprehensive review. **Drying Technology**, v.33, n.12, p.1397-1462, 2015.
- ALTHOFF, D.; BAZAME, H.C.; FILGUEIRAS, R.; DIAS, S.H.B. Heuristic methods applied in reference evapotranspiration modeling. **Ciência e Agrotécnologia**, v.42, n.3, p.314-324, 2018.
- ANDERSON-SPRECHER, R. Model comparisons and R^2 . **The American Statistician**, v.28, n.2, p.113-117, 1994.
- ANDERSON, R.P.; LEW, D.; PETERSON, A.T. Evaluating predictive models of species distributions: criteria for selecting optimal models. **Ecological modelling**, v.162, n.3, p.211-232, 2003.
- ARIAS BARRETO, A.; ABALONE, R.; GASTÓN, A.; OCHANDIO, D.; CARDOSO, L.; BARTOSIK, R. Validation of a heat, moisture and gas concentration transfer model of soybean (*Glycine max*) grains stored in plastic bags (silo bags). **Biosystems Engineering**, v.158, p.23-37, 2017.
- ATUNGULU, G.G.; THOTE, S.; WILSON, S. Dry matter loss for hybrid rough rice stored under reduced-oxygen conditions. **Cereal Chemistry**, v.94, n.3, p.497-501, 2017.
- BAUGHMAN, D.R.; LIU, Y.A. **Neural networks in bioprocessing and chemical engineering**. San Diego: Academic Press, 1995. 488 p.
- BERGSTRÄ, J.; BENGIO, Y. Random search for hyper-parameter optimization. **Journal of Machine Learning Research**, v.13, p.281-305, 2012.
- BERN, C.J.; STEELE, J.L.; MOREY, R.V. Shelled corn CO_2 evolution and storage time for 0,5% dry matter loss. **Applied Engineering in Agriculture**, v.18, n.6, p.703, 2002.
- BLOK, V.; GREMMEN, B. Agricultural technologies as living machines: toward a biomimetic conceptualization of smart farming technologies. **Ethics, Policy & Environment**, v.21, n.2, p.246-263, 2018.

BRAGA, A.P.; CARVALHO, A.C.P.; LUDEMIR, T.B. **Redes Neurais Artificiais: teoria e aplicações**. 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 237 p.

BRANDT, K.; BARRANGOU, R. Applications of CRISPR technologies across the food supply chain. **Annual review of food science and technology**, v.10, p.133-150, 2019.

BREIMAN, L. Bagging predictors. **Machine Learning**, v.24, n.2, p.123-140, 1996.

BREIMAN, L. Random Forests. **Machine Learning**, v.45, n.1, p.5-32, 2001.

BRONSON, K. Smart farming: including rights holders for responsible agricultural innovation. **Technology innovation Management Review**, v.8, n.2, p.7-14, 2018.

CARDOSO, C.; FARIA, R.T.; FOLEGATTI, M.V. Aplicação do modelo ceres-maize na análise de estratégias de irrigação par milho “safrinha” em Londrina-PR. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.1, p.37-45, 2004.

CHICCO, D. Ten quick tips for machine learning in computational biology. **BioData Mining**, v.10, p.35, 2017.

CORTES, C.; VAPNIK, V. Support-vector networks. **Machine learning**, v.20, n.3, p.273-297, 1995.

DA SILVA, A.B.P. **Dry matter loss rates of soybeans: effects of respiration measurement system, damage by splits, and moisture content at elevated temperatures**. Dissertation of Master (Science in Agriculture and Biological Engineering). University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. 2018. 166 p.

DA SILVA, A.B.P.; DANAIO, M.G.C.; GATES, R.S.; RAUSCH, K.D. Dry matter loss and chemical changes to soybeans at 14, 18 and 22% moisture and 30°C measured in a dynamic grain respiration system. In: **2018 ASABE Annual Internation Meeting**. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2018. p.1.

DAI, A.; ZHOU, X.; WU, Z. Design of an intelligent controller for a grain dryer: A support vector machine for regression inverse model proportional-integral-derivative controller. **Food Science & Nutrition**, v.8, n.2, p.805-819, 2020.

DANAIO, M.G.C.; ZANDONADI, R.S.; GATES, R.S. Development of a grain monitoring probe to measure temperature, relative humidity, carbon dioxide levels and logistical information during handling and transportation of soybeans. **Computer and Electronics in Agriculture**, v.119, p.74-82, 2015.

DEY, A. Machine learning algorithms: a review. **International Journal of Computer Science and Information Technologies**, v.7, n.3, p.1174-1179, 2016.

EASTWOOD, C.; KLERKX, L.; NEETLE, R. Dynamics and distribution of public and private research and extension roles for technological innovation and diffusion: Case studies of the implementation and adaptation of precision farming technologies. **Journal of Rural Studies**, v.49, p.1-12, 2017.

EMILIANO, P.C.; VIVANCO, M.J.F.; MENEZES, F.S. Information criteria: how do they behave in different models? **Computational Statistics and Data Analysis**, v.69, p.141-153, 2014.

FACELI, K.; LORENA, A.C.; GAMA, J.; CARVALHO, A.C.P.D.L. **Inteligência artificial: uma abordagem de aprendizado de máquina**. LTC, Rio de Janeiro, 2011, 394 p.

FAJARDO, M.; WHELAN, B.; FILIPPI, P.; BISHOP, T. Wheat yield forecast using contextual spatial information. In **Precision agriculture'19**, Wageningen Academic Publishers, 2019. pp.4559-4565.

FLEURAT-LESSARD, F. Qualitative reasoning and integrated management of the quality of stored grain: a promising new approach. **Journal of Stored Product Research**, v.38, p.191-218, 2002.

FLORIANO, E.P.; MULLER, I.; FINGER, C.A.G.; SCHNEIDER, P.R. Ajuste e seleção de modelos tradicionais para série temporal de dados de altura de árvores. **Ciência Rural**, v.16, n.2, p.177-199, 2006.

GASTÓN, A.; ABALONE, R.; BASTOSIK, R.E.; RODRIGUEZ, J.C. Mathematical modelling of heat and moisture transfer of wheat stored in plastic bags (silo-bags). **Biosystems Engineering**, v.104, p.72-85, 2009.

GENUER, R.; POGGI, J.M.; TULEAU-MALOT, C. Vsuf: An R package for variable selection using random forests. **The R Journal**, v.7, p.19-33, 2015.

GRONLI, M.G.; MELAAEN, M.C. Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions. **Energy & Fuels**, v.14, n.4, p.791-800, 2000.

HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R.; FRIEDMAN, J. **The Elements of Statistical Learning**. Second ed. Springer, 2017, 446p.

HAYKIN, S. **Redes neurais: princípios e prática**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

HUANG, H.; DANAIO, M.G.C.; RAUSCH, K.D.; SINGH, V. Diffusion and production of carbon dioxide in bulk corn at various temperatures and moisture contents. **Journal of Stored Products Research**, v.55, p.21-26, 2013.

IM, J.; LU, Z.; RHEE, J.; QUACKENBUSH, L.J. Impervious surface quantification using a synthesis of artificial immune networks and decision/regression trees from multi-sensor data. **Remote Sensing of Environment**, v.117, p.102-113, 2012.

JAMES, G.; WITTEN, D.; HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R. **An introduction to statistical learning**. New York: Springer, 2013. pp. 3-7.

JIAN, F.; CHALLADURAI, V.; JAYAS, D.S.; WHITE, N.D.G. Three-dimensional heat, mass and momentum transfer model to predict conditions of canola stored inside silo bags under Canadian Prairie conditions. Part II: model of canola. **Transactions of the ASABE**, v.58, n.4, p.1135-1155, 2015.

KHANLARI, G.R.; HEIDARI, M.; MOMENI, A.A.; ABDILOR, Y; Prediction of shear strength parameters of soils using artificial neural networks and multivariate regression methods. **Engineering Geology**, v.131, p.11-18, 2012.

KLERKX, L.; ROSE, D. Dealing with the game-changing technologies of Agriculture 4.0: How do we manage diversity and responsibility of food system transition pathways? **Global Food Security**, v.24, p.100347, 2020.

KUHN, M. Caret: Classification and regression training. **R package version: 6.0-84**. 2020. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=caret>>. Acesso em 21 de julho de 2020.

KUHN, M.; JOHNSON, K. **Applied Predictive Modeling**. New York: Springer, 2013.

LARY, D.J.; ALAVI, A.H.; GANDOMI, A.H.; WALKER, A.L. Machine learning in geosciences and remote sensing. **Geoscience Frontiers**, v.7, n.1, p.3-10, 2016.

LIAKOS, K.G.; BUSATO, P.; MOSHOU, D.; PEARSON, S.; BOCHTIS, D. Machine learning in agriculture: A review. **Sensors**, v.18, n.8, p.2674, 2018.

LIAW, A.; WIENER, M. Classification and Regression by RandomForest. **R news**, v.2, n.3, p.18-22, 2002.

LIN, J.W. Artificial neural network related to biological neuron network: a review. **Advanced Studies in Medical Sciences**, v.5, n.1, p.55-62, 2017.

LIU, X.; LI, B.; SHEN, D.; CAO, J.; MAO, B. Analysis of grain storage loss based on decision tree algorithm. **Procedia Computer Science**, v.122, p.130-137, 2017.

LORENA, A.C.; CARVALHO, A.C.P.L. Uma introdução ao support vector machines. **Revista de Informática Teórica e Aplicada**, v.14, n.2, p.43-67, 2007.

MACEDO, R.A.G.; MARQUES, W.D.; BELAN, P.A.; ARAÚJO, S.A. Automatic visual inspection of grain quality in agroindustry 4.0. **International Journal of Innovation: IJI Journal**, v.6, n.3, p.207-216, 2018.

MARTINEZ-FERIA, R.A.; LICHT, M.A.; ORDÓÑEZ, R.A.; HATFIELD, J.L.; COULTER, J.A.; ARCHONTOULIS, S.V. Evaluating maize and soybean grain dry-down in the field with predictive algorithms and genotype-by-environment analysis. **Scientific reports**, v.9, n.1, p.1-13, 2019.

MASSRUHÁ, S.M.F.S.; LEITE, M.D.A. Agro 4.0-rumo à agricultura digital. In: **Embrapa Informática Agropecuária-Artigo em anais de congresso (ALICE)**, 2017, p.28-35.

MCCULLOCH, W.S.; PITTS, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. **The bulletin of mathematical biophysics**, v.5, n.4, p.115-133, 1943.

MEKALA, M.S.; VISWANATHAN, P. A survey: smart agriculture IoT with cloud computing. In: **2017 international conference on microelectronic devices, circuits and systems (ICMDCS)**. IEEE, 2017. p.1-7.

MORÁN, C.; GRIJALVA, P.; RECALDE, T. IoT Applications in Agriculture: A Systematic. In: **ICT for Agriculture and Environment: Second International Conference, CITAMA 2019, Guayaquil, Ecuador, January 22-25, 2019, Proceedings**. Springer, 2018. p.68.

MURPHY, K.P. **Machine learning: a probabilistic perspective**. Adaptive computations and machine learning series. Massachusetts Institute of Technology, 2012, 1067 p.

NAVARRO, D.J.; MYUNG, I.J. **Model evaluation and selection**. Columbus, USA: Ohio State University, 2004. 6p.

OCHANDIO, D.; BARTOSIK, R.; GASTÓN, A.; ABALONE, R.; ARIAS BARRETO, A.; YOMMI, A. Modelling respiration rate of soybean seeds (*Glycine max* (L.)) in hermetic storage. **Journal of Stored Products Research**, v.74, p.36-45, 2017.

PRONYK, C.; MUIR, W.E.; WHITE, N.D.G.; ABRAMSON, D. Carbon dioxide production and deterioration of stored canola. **Canadian Biosystems Engineering**, v.46, n.325, p.e333, 2004.

QUINLAN, J.R. Learning with continuous classes. In: **5th Australian joint conference on artificial intelligence**. 1992. p.343-348.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria, R Foundation for Statistical Computing. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em 21 de julho de 2020.

RASCHKA, S. **Python Machine Learning**. 2 ed. Birmingham: Packt Publishing Ltd, 2017.

RAI, P.; MAJUMDAR, G.C.; DASGUPTA, S. Prediction of the viscosity of clarified fruit juice using artificial neural network: a combined effect of concentration and temperature. **Journal of Food Engineering**, v.68, n.4, p.527-533, 2005.

REFAEILZADEH, P.; TANG, L.; LIU, H. **Cross-validation**. In: Encyclopedia of Database Systems. Boston, Spring, US, 2009. p.532-538.

ROMERO, J.R.; RONCALLO, P.F.; AKKIRAJU, P.C.; PONZONI, I.; ECHENIQUE, V.C.; CARBALLIDO, J.A. Using classification algorithms for predicting wheat yield in the province of Buenos Aires. **Computers and Electronics in Agriculture**, v.96, p.173-179, 2013.

ROSE, D.C.; CHILVERS, J. Agriculture 4.0: Broadening responsible innovation in an era of smart farming. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v.2, p.87, 2018.

RUSSEL, S.J.; NORVIG, P. **Artificial intelligence: a modern approach**. Prentice Hall Press, Upper Saddle River, NJ, USA, 3^a ed., 2009.

SANTOS, S.B.; MARTINS, M.A.; FARONI, L.R.D.; JUNIOR, V.R.B. Perda de matéria seca em grãos de milho armazenados em bolsas herméticas. **Revista Ciência Agronômica**, v.43, n.4, p.674-682, 2012.

SCHÖLKOPF, B.; SMOLA, A. J. A tutorial on support vector regression. **Statistics and Computing**, v.14, n.3, p.199-222, 2004.

SHEPHERD, M.; TURNER, J.A.; SMALL, B.; WHEELER, D. Priorities for science to overcome hurdles thwarting the full promise of the 'digital agriculture' revolution. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.100, n.14, p.5083-5092, 2020.

SHESKIN, D. **Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures**, 3 ed, CRC Press, Boca Raton, USA, 2004.

SILVA, I.N.; SPATTI, D.H.; FLAUZINO, R.A. **Redes neurais artificiais para engenharia e ciências aplicadas**. São Paulo: Artiliber, 2000. 399 p.

SINHA, R.N. Interrelations of physical, chemical and biological variables in the deterioration of storage grains. In: SINHA, R.N.; MUIR, W.E. (Ed.). **Grain storage: part of a system**. Westport: Conn. Avi, 1973. 481 p.

SOROUR, H.; UCHINO, T. Effect of changing temperature on the deterioration of soya beans. **Biosystems Engineering**, v.87, n.4, p.453-463, 2004.

STEELE, J.L.; SAUL, R.A.; HUKILL, W.V. Deterioration of shelled corn as measured by carbon dioxide production. **Transactions of the ASAE**, v.12, n.5, p.685-0689, 1969.

SUBROT PANIGRAHI, S.; SINGH, C.B.; FIELKE, J.; ZARE, D. Modeling of heat and mass transfer within the grain storage ecosystem using numerical methods: A review. **Drying Technology**, p.1-21, 2019.

TREVISAN, L.R. **Evaluating dry matter loss rates of 14 to 22% moisture content soybean at 35 °C using a dynamics grain respiration measurement system**. Dissertation of Master (Science in Agriculture and Biological Engineering). University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. 2017. 124 p.

TREVISAN, L.R.; DANAIO, M.G.C.; GATES, R.S.; RAUSCH, K.D. **Variability of dry matter loss rates of 18% moisture soybeans at 35 °C**. Paper N°. 1700991, 17-19 July. In ASABE Intl Mtg, Spokane WA. American Society of Agricultural and Biological Engineers.

VALENÇA, M. **Fundamentos das Redes Neurais**. 2 ed. Recife: Livro Rápido, 2001.

ZAI, Z.; MARTÍNEZ, J.F.; BELTRAN, V.; MARTÍNEZ, N.L. Decision support systems for agriculture 4.0: survey and challenges. **Computers and Electronics in Agriculture**, v.170, p.105256, 2020.

WANG, Z.W.; DUAN, H.W.; HU, C.Y.; WU, Y.M. Development and comparison of multivariate respiration models for fresh papaya (*Carica papaya* L.) based on regression method and artificial neural network. **European Food Research and Technology**, v. 231, n.5, p.691-699, 2010.

WANG, B.; GONG, N.Z. Stealing hyperparameters in machine learning. In **2018 IEEE Symposium on Security and Privacy (SP)**, p.36-52, 2018.

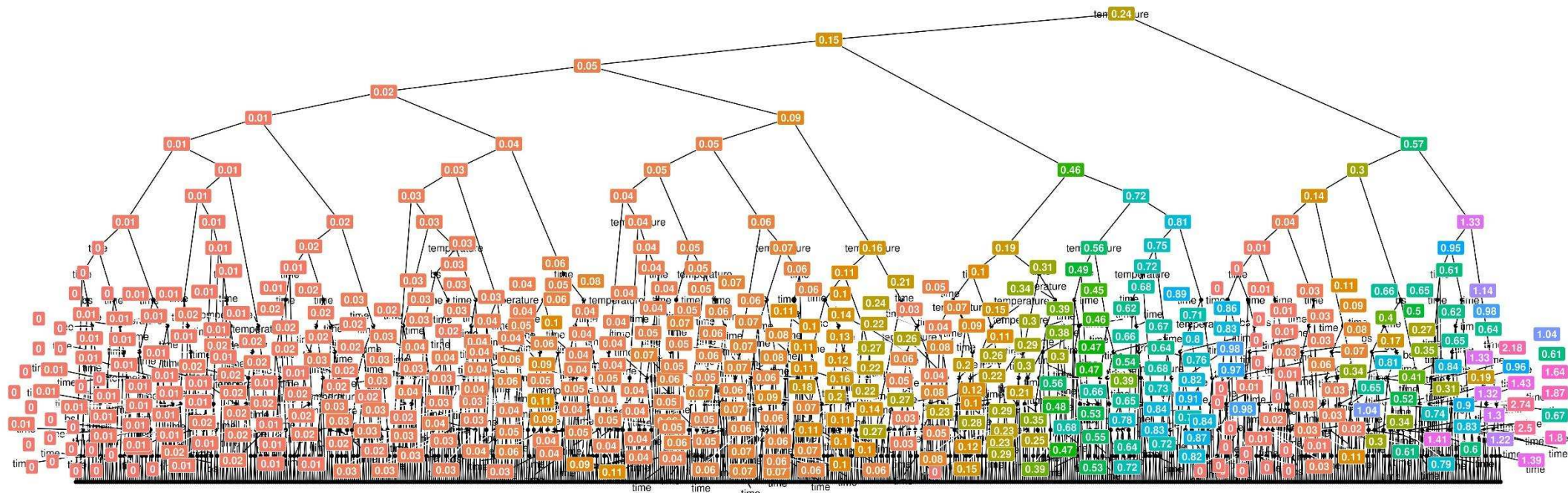
WOLFERT, S.; GE, L.; VERDOUW, C.; BOGAARDT, M.J. Big data in smart farming – a review. **Agricultural Systems**, v.153, p.69-80, 2017.

YE, F.; ZHANG, Z.; CHAKRABARTY, K.; GU, X. **Knowledge-driven board-level functional fault diagnosis**. Springer, ed.1, 2017. 147 p.

YU, H.; LI, B.; SHEN, D.; CAO, J.; MAO, B. Study on prediction model of grain post-harvest loss. **Procedia Computer Science**, v.122, p.122-129, 2017.

APÊNDICE I.

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO MODELO PREDITIVO DE ÁRVORES ALEATÓRIAS



Fonte: A autora.