

Estudo da não linearidade dos modelos de Oswin e Halsey aplicados na construção de isotermas

Isabela Aguiar Oliveira¹, Marcelo Angelo Cirillo², Soraia Vilela Borges³

RESUMO

Os modelos de regressão Oswin e Halsey são utilizados na engenharia de alimentos na estimação de curvas de isotermas de adsorção, úteis em diversas aplicações. No entanto, por serem não lineares, podem-se questionar a validade de previsão do comportamento assintótico, ou equivalentemente, a extensão do comportamento linear. Mediante o exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar esses modelos na construção de isotermas com a realização de um estudo via simulação Monte Carlo, no qual foram gerados valores aleatórios de níveis de atividades de água (a_w) como variável independente para os referidos modelos. Com enfoque na obtenção dos resultados das propriedades de não linearidade, concluiu-se, por meio da medida de curvatura intrínseca, que ambos os modelos, quando utilizados com altos valores de a_w , comportaram-se de forma similar, obtendo-se resultados promissores em relação à complexidade de convergência. Os resultados da curvatura extrínseca evidenciaram que em todas as faixas de a_w avaliadas os modelos carecem de uma parametrização que possa garantir um comportamento mais próximo ao linear.

Palavras-chave: Modelos biparamétricos, medidas de curvatura, simulação Monte Carlo.

ABSTRACT

A study of Oswin and Halsey non linear models applied in the construction of isotherm curves

Oswin and Halsey Regression models are used in food science to adjust isotherm curves in various applications. However, since they are nonlinear models, one can question its asymptotic proprieties which in turn are related to their capacity to become linear. The purpose of this study conducted via Monte Carlo simulation, considering as independent variable levels of water activity (a_w) was on obtaining results from the properties of nonlinearity, by measuring the intrinsic (IN) and extrinsic curvature (PE). Both models, when considering high values of a_w behaved similarly, with promising results regarding the complexity of convergence. The results of the PE showed that in all ranges of a_w evaluated the models require a parameterization that can guarantee a behavior closer to that of an equivalent linear model.

Key words: Biparametric models, measures of curvature, simulation Monte Carlo.

Recebido para publicação em 22/12/2010 e aprovado em 03/10/2011

¹ Engenheira de Alimentos. Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências dos Alimentos, Caixa Postal 3037, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil. aguiaroliveira@yahoo.com.br

² Estatístico, Pós-Doutor. Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Exatas, Caixa Postal 3037, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil. macufla@dex.ufla.br

³ Engenheira Química, Pós-Doutora. Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências dos Alimentos, Caixa Postal 3037, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil. sborges@dca.ufla.br

INTRODUÇÃO

A importância de se construir curvas de isotermas de adsorção na engenharia dos alimentos é verificada em vários aspectos, dentre eles pode-se exemplificar a predição do tempo de secagem em diferentes condições experimentais de temperatura e umidade relativa, avaliação da estabilidade do alimento durante a estocagem e a determinação das condições ótimas de armazenamento. Isso se deve ao fato de a atividade de água representar a sua quantidade disponível para o crescimento de microrganismos, dentre outras reações deteriorativas (Bobbio & Bobbio, 1992; Ronam *et al.*, 2004).

No que tange à caracterização de um produto no equilíbrio, nota-se que quando esse é constituído por componentes de diferentes níveis de atividades de água a_w , a atividade de água resultante pode ser baseada na contribuição individual de atividade de água dos diferentes constituintes, conforme a equação de Ross (Ronam *et al.*, 2004). Contudo, o conhecimento experimental do comportamento dessa atividade constitui um fator essencial na construção de isotermas, uma vez que o efeito da variação dessa atividade nos alimentos está ligado não apenas ao crescimento de microrganismo e a sua deterioração química, mas também à deterioração da sua consistência, tornando tais alimentos impróprios para o consumo (Bobbio & Bobbio, 1992).

Park *et al.* (2001) definiram isoterma como curva que descreve, em unidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológico ou umidade relativa a uma dada temperatura. Nesse contexto, insere-se o estudo da atividade de água como importante informação a ser considerada no ajuste de uma isoterma. Pena *et al.* (2000) referenciam que pontos de baixas e altas a_w , são de difícil determinação experimental, devido à limitação dos higrômetros (baixas a_w) ou pelo o desenvolvimento de fungos (altas a_w).

Convém salientar que a vantagem da utilização de modelos matemáticos na construção das isotermas de adsorção de umidade reside no fato de que com poucos pontos experimentais pode-se construir uma isoterma, que poderá ser utilizada na interpolação ou extrapolação de pontos nas regiões de baixa e alta atividades (Pena *et al.*, 2000). Porém, essas equações são não lineares, e a validade do ajuste é verificada por procedimentos que implicam na avaliação da extensão do comportamento linear, de modo que modelos não lineares que apresentam comportamento distante do comportamento de modelos lineares poderão fornecer resultados assintóticos invalidados, principalmente em situações de pequenas amostras (Mazucheli & Achcar, 2002).

Dentre as inúmeras equações que podem ser utilizadas para modelar isotermas, os modelos de Halsey e Oswin, mencionados por Chirife & Iglesias (1978), têm sido am-

plamente utilizados. Inúmeros trabalhos empregaram diferentes parametrizações desses modelos em diversas aplicações. A título de exemplificação, Corrêa *et al.* (2005) utilizaram os modelos de Halsey e Oswin com o propósito de realizar a modelagem de isotermas de sorção das espigas de milho, acrescentando um parâmetro referente à temperatura. Lehn & Pinto (2004) incorporaram um parâmetro referente à umidade relativa nesses modelos para modelar isotermas de equilíbrio e curvas de secagem para arroz em casca em silos de armazenagem.

Em um contexto mais amplo, Mazucheli & Achcar (2002) mencionaram que os modelos não lineares são classificados por “intrinsecamente linear” se eles puderem ser reduzidos a um modelo linear por meio de uma reparametrização apropriada. Pode-se, ainda, usar o termo “intrinsecamente linear” para se referir a modelos que podem ser linearizados via alguma transformação.

Com a finalidade de inferir sobre o poder de linearização do modelo, Bates & Watts (1988) deduziram, por meio de conceitos de geometria diferencial, que a não linearidade de um modelo pode ser explicada ou decomposta em duas componentes: intrínseca (IN) e extrínseca (PE). A primeira é uma característica do modelo e avalia a curvatura do espaço curvilíneo formado por todas as possíveis soluções que o modelo poderá assumir, incluindo a solução de mínimos quadrados. Essa, em particular, é a que mais se aproxima do vetor de variáveis respostas. A segunda depende da maneira como os parâmetros são alocados no modelo, podendo ser reduzida ou alterada por diferentes parametrizações.

Tendo por base essas informações, neste trabalho conduziu-se um estudo do comportamento da propriedade de linearização dos modelos de Halsey e Oswin (Pena *et al.*, 2000) via simulação Monte Carlo. Medidas de curvatura foram estimadas considerando-se diversos tamanhos amostrais e diferentes valores de atividade de água classificados em alto, médio e baixo, sendo esses caracterizados por uma covariável empregada nos modelos mencionados.

MATERIAL E MÉTODOS

Em consonância com o objetivo proposto, os resultados relacionados às medidas de curvaturas intrínseca (IN) e extrínseca (PE) foram obtidos por simulação Monte Carlo, em que os modelos não lineares Halsey e Oswin foram estudados seguindo as parametrizações mencionadas por Pena *et al.*, 2000. Nesse contexto, os respectivos

modelos foram representados pelas equações

$$M = \left[-\frac{a}{\ln(a)_w} \right]^b + \xi \quad \text{e} \quad M = a \left[\frac{a_w}{1-a_w} \right]^b + \xi$$

em que M é o conteúdo de umidade (g H₂O/g de sólidos secos); a_w é a atividade de água, segundo Penha *et al.* (2000) adimensio-

nal; a e b são as constantes características das equações, mais especificamente os dois parâmetros a serem estimados; e $\hat{\epsilon}$ é o erro aleatório não observável, supostamente distribuídos por $N(0, \sigma^2)$. Convém salientar que outras parametrizações podem ser encontradas em outras referências, como Park *et al.* (2001). Entretanto, o uso de diferentes parametrizações de um modelo não linear oferece como vantagem a melhoria no processo de convergência do método numérico Gauss-Newton.

Em se tratando da interpretação biológica desses parâmetros, Stencl (2004) afirmou que a equação de Oswin e Halsey é modelo empírico; portanto, não há uma interpretação biológica para as estimativas dos parâmetros encontradas, e a utilidade desses modelos é dada para ajustar isotermas sigmoidais. Tendo por base essa referência, a metodologia proposta neste trabalho não se propôs a estudar as estimativas desses parâmetros, mas sim se deteve a estudar as propriedades de não linearidade que ambas as equações possam apresentar por meio das medidas de curvatura. Com esse propósito, os modelos de Oswin e Halsey foram simulados considerando os tamanhos amostrais definidos por $n = 20, 40, 60$ e 100 . Os valores paramétricos utilizados em ambos os modelos arbitrariamente foram fixados em $a = 0,2$ e $b = 1$; $a = 0,5$ e $b = 0,5$; representando, assim, as configurações $a < b$ e $a = b$. Em ambas as equações, os valores referentes à atividade de água (a_w) foram gerados considerando-se a distribuição uniforme contínua, conforme informado na Tabela 1.

Para cada um dos modelos, as 24 configurações ($4 \times 2 \times 3$) obtidas pela combinação dos quatro diferentes tamanhos amostrais, duas relações entre os valores paramétricos ($a < b$ e $a = b$) e três diferentes faixas de atividade de água (a_w), 3.000 conjuntos de dados foram gerados. Dessa forma, para cada um dos modelos não lineares foram ajustados pelo algoritmo iterativo de Gauss-Newton, desta forma, assumindo a distribuição empírica gerada no processo de simulação Monte Carlo, considerando apenas os conjuntos obtidos que apresentaram a convergência do método de Gauss-Newton, respeitando o critério de parada estabelecido pela margem de erro tolerável em $0,00001$.

Devido à complexidade algébrica em obter expressões analíticas para as medidas de curvaturas intrínseca (IN) e Extrínseca (PE), utilizou-se o programa R (Development Core Team 2009) para computar as médias das medidas de curvatura mencionadas, utilizando o comando `rms.curv`, pertencente ao pacote MASS.

Tabela 1. Limites de especificação utilizados na distribuição uniforme contínua no intervalo $c \leq a_w < d$ para gerar os valores referentes à atividade de água (a_w)

$c \leq a_w < d$	Níveis de atividade de água (a_w)
$0,1 \leq a_w < 0,4$	Baixo
$0,4 \leq a_w < 0,7$	Intermediário
$0,7 \leq a_w < 1,0$	Alto

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme a descrição metodológica, os resultados obtidos encontram-se descritos nas Tabelas 2 e 3.

Seguindo-se a recomendação de Bates & Watts (1988), o valor da medida de curvatura intrínseca (IN) desejável de um modelo não linear deverá ser inferior a $0,1$. Mantendo esse critério, por meio dos resultados descritos na Tabela 2 observou-se que para todos os tamanhos amostrais, com altas atividades de água, os modelos de Halsey e Oswin apresentaram esse comportamento desejado.

Em termos práticos, pode-se afirmar que ambos os modelos apresentam a mesma propriedade relacionada à intensidade da não linearidade. Deve-se considerar as afirmações de Bates e Watts (1988) de que quanto mais linearizável for a função resposta melhores serão as respostas inferenciais associadas ao modelo não linear. Contextualizando essa afirmativa aos resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que em elevados níveis de a_w , os modelos de Halsey e Oswin são equivalentes. Nota-se que ao comparar a proporção de simulações que convergiram, os resultados foram superiores a 90% , enquanto para a_w de $0,7-1,0$, essa taxa atingiu sua totalidade.

Em se tratando de outras faixas que caracterizam a atividade de água, em valores intermediários e baixos, os altos valores da curvatura intrínseca retrataram que de fato ambos os modelos foram inadequados. Pena *et al.* (2000) os mencionam que em geral as equações de isotermas de dois parâmetros são as mais utilizadas, por serem de fácil solução matemática; no entanto, tem o inconveniente de não se prestarem para prever isotermas em toda faixa de a_w ($0-1$). Em concordância com os resultados obtidos neste trabalho, essa afirmativa é confirmada ao se observarem os resultados relativos aos baixos valores da proporção de simulações que convergiram, verificados na menor faixa de a_w , sendo mais pronunciada no modelo de Oswin para as amostras menores ($n = 20$ e 40).

Em se tratando dos resultados referentes à curvatura extrínseca (PE), observou-se que, de modo geral, os resultados em ambos os modelos foram superiores ao valor de referência $0,3$ encontrado por Bates & Watts (1988). Esse fato denota a não linearidade da curvatura dos modelos avaliados, dado que essa componente é resultante do efeito da parametrização empregada, o que supostamente permite afirmar que os modelos de Oswin e Halsey possivelmente são plausíveis de assumir uma parametrização que possa resultar num comportamento mais próximo ao linear.

Convém ressaltar que o tamanho amostral foi relevante na correção desse efeito, pois para ambos os modelos, dado ao tamanho amostral fixando em $n = 100$ e às altas atividades de água, observou-se que os valores de curvatura (PE) foram mais acurados em relação ao valor de referência. Dessa forma, pode-se especular que para tamanhos de amostras

maiores possivelmente deverá ocorrer estabilização no efeito dos parâmetros, de modo que até mesmo outras parametrizações supostamente poderão não afetar esse comportamento em relação à proximidade de um modelo linear.

Dado às mesmas especificações impostas na avaliação dos modelos de Halsey e Oswin, porém diferenciando nos valores paramétricos assumidos e impondo a relação de igualdade entre os parâmetros, os resultados encontrados na Tabela 3 evidenciaram que, de modo geral, a igualdade dos parâmetros não afetou substancialmente o comportamento das propriedades de curvatura de ambos os modelos. Em outras palavras, os resultados foram similares em comparação com os descritos na Tabela 2. Portanto, mantendo os mesmos valores de referência mencionados por Bates & Watts (1988), a interpretação das medidas de curvaturas intrínseca (IN) e extrínseca (PE) feitas com base nos resultados descritos na Tabela 2 continuam sendo válidas para elevados níveis de atividades de água, uma vez que os resultados referentes à proporção de simulação que convergiram foram semelhantes, bem como os pertinentes à curvatura intrínseca (IN), nos quais pequenas diferenças são justificadas pelas oscilações do erro de Monte Carlo; sem, contudo, alterar as conclusões, tendo por base o valor de referência especificado em 0,1.

Considerando os resultados relacionados à curvatura extrínseca (PE), notou-se que, ao assumir a igualdade paramétrica entre os parâmetros, os resultados descritos na Tabela 3 evidenciaram que ambos os modelos apresentaram valores distantes do valor de referência 0,3. Assim sendo, em razão dos elevados valores dessa curvatura, pode-se interpretar que para todos os níveis de atividade de água ambos os modelos carecem de uma reparametrização que possa reduzir a não linearidade. Em outras palavras, uma reparametrização que proporcione menor afastamento do plano tangente à superfície em relação ao espaço amostral. Dessa forma, recomenda-se que as reparametrizações mencionadas em Pena *et al.* (2000) possam ser avaliadas pelo pesquisador ao aplicá-las na construção de isotermas, de tal forma que a pesquisa por uma nova parametrização poderá implicar em um modelo que apresente melhorias na propriedade de linearização, proporcionando inúmeras vantagens, dentre elas pode-se citar que os valores de previsão serão mais precisos e que a convergência numérica será a mais rápida dos métodos iterativos, incluindo até mesmo as situações mais complexas mencionadas por Pena *et al.* (2000) referentes à inconveniência de falta de ajuste em toda a faixa de a_w (0-1).

Tabela 2. Valores médios das medidas de curvaturas quadrática intrínseca (IN) e extrínseca (PE) obtidos em razão do tamanho da amostra e dos níveis de atividade de água (a_w), considerando-se os valores paramétricos $a < b$

Modelo	Tamanho da Amostra (n)	a_w	Curvatura Intrínseca (IN médio)	Curvatura Extrínseca (PE médio)	Proporção de Simulações que convergiram
Halsey	20	0,7-1,0	0,0429	2,1127	0,9999
		0,4-0,7	0,5613	29,9385	0,6521
		0,1-0,4	1,0209	29,8014	0,3336
	40	0,7-1,0	0,0261	1,0466	1,0000
		0,4-0,7	0,3483	16,3703	0,7053
		0,1-0,4	0,6464	33,8345	0,5700
	60	0,7-1,0	0,0193	0,7369	1,0000
		0,4-0,7	0,2696	15,4573	0,7353
		0,1-0,4	0,4722	32,2948	0,5030
	100	0,7-1,0	0,0136	0,4938	1,0000
		0,4-0,7	0,2038	12,4334	0,7866
		0,1-0,4	0,3368	23,2585	0,6550
Oswin	20	0,7-1,0	0,0608	4,8816	0,9726
		0,4-0,7	1,1014	16,2471	0,1243
		0,1-0,4	1,8110	29,2597	0,2453
	40	0,7-1,0	0,0372	1,2096	0,9983
		0,4-0,7	0,6662	18,5460	0,5843
		0,1-0,4	1,3377	31,7159	0,1373
	60	0,7-1,0	0,0282	0,8721	1,0000
		0,4-0,7	0,5291	21,2186	0,6250
		0,1-0,4	1,1632	26,6152	0,3710
	100	0,7-1,0	0,0199	0,5862	1,0000
		0,4-0,7	0,3812	15,8092	0,6906
		0,1-0,4	0,8410	29,7703	0,6800

Tabela 3. Valores médios das medidas de curvaturas quadrática intrínseca (IN) e extrínseca (PE) obtidos em razão do tamanho da amostra e dos níveis de atividade de água (a_w) considerando-se os valores paramétricos $a = b$

Modelo	Tamanho da Amostra (n)	a_w	Curvatura Intrínseca (IN médio)	Curvatura Extrínseca (PE médio)	Proporção de Simulações que convergiram
Halsey	20	0,7-1,0	0,0565	3,9459	0,9910
		0,4-0,7	0,3465	106,4397	0,7980
		0,1-0,4	0,5341	48,8856	0,5866
	40	0,7-1,0	0,0365	1,6338	1,0000
		0,4-0,7	0,2273	28,8694	0,8470
		0,1-0,4	0,3280	38,7007	0,6293
	60	0,7-1,0	0,0284	1,1170	1,0000
		0,4-0,7	0,1826	140,9165	0,8706
		0,1-0,4	0,2575	25,2112	0,6480
	100	0,7-1,0	0,0210	0,7251	1,0000
		0,4-0,7	0,1387	20,3412	0,9160
		0,1-0,4	0,1915	18,0374	0,6990
Oswin	20	0,7-1,0	0,0772	4,1422	0,8666
		0,4-0,7	0,5157	16,6794	0,5190
		0,1-0,4	1,1351	25,3364	0,1243
	40	0,7-1,0	0,0508	1,6755	0,9653
		0,4-0,7	0,3639	14,9331	0,5600
		0,1-0,4	0,7343	25,6735	0,5333
	60	0,7-1,0	0,0404	1,1864	0,9873
		0,4-0,7	0,2957	16,6847	0,5956
		0,1-0,4	0,5216	16,9020	0,5673
	100	0,7-1,0	0,0302	0,7829	0,9996
		0,4-0,7	0,2272	12,6284	0,6743
		0,1-0,4	0,3863	0,3863	0,5943

CONCLUSÕES

Os resultados relativos à medida de curvatura intrínseca (IN) permitiram concluir que para altas atividades de água os modelos de Halsey e Oswin apresentaram intensidades similares em relação à não linearidade, implicando que as hipóteses de aproximação linear assintótica em relação ao modelo não linear sejam aceitáveis.

Em relação aos resultados verificados na curvatura extrínseca (PE), constatou-se que os modelos de Halsey e Oswin, em todas as faixas de atividade de água (a_w), necessitam de uma parametrização que possa garantir comportamento mais próximo ao comportamento linear.

REFERÊNCIAS

- Bobbio FO & Bobbio, PA (1992) Introdução a química dos alimentos. 2.ed. São Paulo: Vereda, 223p.
- Bates, DM & Watts, DG (1988) Nonlinear regression analysis and its applications. New York, John Wiley and Sons, 365p.
- Corrêa, PC; Resende, O & Ribeiro, DM (2005) Isotermas de sorção das espigas de milho: Obtenção e Modelagem. Revista Brasileira de Milho e Sorgo, 4:126-134.
- Chirife, J. & Iglesias, HA (1978) Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 - a review. Journal of Food Technology, 13:159-174.
- Lehn, DN & Pinto, LAA (2004) Isotermas de equilíbrio e curvas de secagem para arroz em casca em silos de armazenagem. Engenharia Agrícola, 12:177-191.
- Mazucheli, J & Achcar, JA (2002) Algumas considerações em regressão não linear. Acta Scientiarum, 24:1761-1770.
- Park, KJ; Bin, A & Brod, FPR (2001) Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 21:73-77.
- Pena, RS; Ribeiro, CC & Grandi, JG (2000) Aplicação de modelos matemáticos bi e tri-paramétricos na predição de isotermas de adsorção de umidade do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 20:08-11.
- Stencl, J (2004) Modelling the water sorption isotherms of yoghurt powder spray. Mathematics and Computers in Simulation, 65:157-164.
- R Development Core Team (2009) R: A language and environment for statistical computing. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>.
- Romam, AD; Herman-y-Lara, E; Salgado-Cervantes, MA & Garcí-Alvarado, MA (2004) Food Sorption Isotherms prediction using the Ross equation. Drying Technology, 22: 1829-1843.