

ESTUDO DA HISTERESE ENTRE AS ISOTERMAS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO
DO MILHO BR-451

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Agrícola da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Mestre.

Area de Concentração: Processamento e Armazenamento de Produtos
Agrícolas.

Orientador:

Prof. Adjunto Mário Eduardo R.M. Cavalcanti Mata (M.Sc.)

Campina Grande - Paraíba

1991



B813e Braga, Maria Elita Duarte
Estudo da histerese entre as isotermas de sorcao e
dessorcao do milho br-451 / Maria Elita Duarte Braga. -
Campina Grande, 1991.
128 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Agricola) -
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e
Tecnologia.

1. Milho 2. Histerese - 3. Engenharia Agricola 4.
Dissertacao I. Mata, Mario Eduardo R. M. Cavalcanti, M.Sc.
II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)
III. Título

CDU 633.15(043)


ESTUDO DA HISTERESE ENTRE AS ISOTERMAS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO
DO MILHO BR-451

por

MARIA ELITA DUARTE BRAGA

Dissertação aprovada em 05 de Novembro de 1991

APROVADA:


Prof. Mário Eduardo R. M. Cavalcanti Mata (M.Sc.)

Orientador


Prof. Kepler Borges França (Dr.)

Examinador


Pesquisador Vicente de Paula Queiroga (Dr.)

Examinador

Campina Grande - PB

NOVEMBRO 1991

A Deus,

A meu esposo e filho,

A meus pais e irmãos,

A minha vida, dedi-
co este Trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho, quero externar, de modo muito especial, minha gratidão e reconhecimento a Deus, por ter-me inspirado em todos os momentos desta jornada.

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo.

A Universidade Federal da Paraíba, através do Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade que me foi concedida para cursar o Mestrado.

Ao Professor Orientador Mário Eduardo R.M. Cavalcanti Mata pela imprescindível orientação e pelos ensinamentos recebidos durante todo o decorrer do curso e desta pesquisa.

Aos demais Professores, pela convivência durante o curso.

Ao colega Hélio Francisco Bezerra pela valiosa colaboração dispensada na elaboração deste trabalho.

Aos funcionários e técnicos do Núcleo de Tecnologia em Armazenagem, especialmente Janeide Albuquerque Cavalcanti, pelo indispensável apoio na realização deste trabalho.

Ao meu esposo, Jorge Luiz, pela paciência, pelo carinho e pela confiança.

A Dinart, pelo conforto, confiança e afeto inocentemente demonstrado.

A família Martins Duarte, pela incomensurável ajuda, compreensão e amizade.

A Senhora Creuza Silva Ferreira pela imprescindível colaboração e apoio moral.

Aos amigos Juarez, Luiza, João Miguel, Josivanda, Rossana, Amaro, Renato, Mozaniel, Alexandre, Jemil, Gersonilson e aos demais colegas do Núcleo de Tecnologia em Armazenagem e da Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, em especial a Ruth Morais e Tânia Braga, como também a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho.

BIOGRAFIA

MARIA ELITA DUARTE BRAGA, filha de Cosme Cordeiro Duarte e Maria Marlene Martins Duarte, nasceu na cidade de Campina Grande-PE, em 27 de novembro de 1962.

Em 1988, graduou-se em Engenharia Agrícola, pela Universidade Federal da Paraíba, Campus II, Campina Grande, onde, em 1989, iniciou o curso de Mestrado em Engenharia Agrícola e em julho de 1991 passou a compor o quadro de docentes do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal da Paraíba.

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE SIMBOLOS	x
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiii
SUMMARY	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	5
2. REVISAO BIBLIOGRAFICA	6
2.1. Princípios de fenômenos de sorção	6
2.2. Considerações sobre histerese	9
2.3. Determinação da unidade de equilíbrio	13
2.4. Equações de equilíbrio higroscópico	18
3. MATERIAIS E METODOS	27
3.1. Determinação dos teores de unidade de equilíbrio ...	28
4. RESULTADOS E DISCUSSAO	32
4.1. Teor de unidade de equilíbrio (b.u.) obtidos por sorção e dessorção às temperaturas de 10 °C a 60 °C	32
4.2. Histerese do milho BR-451	54

5. CONCLUSOES	69
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	72
APENDICE A	78
APENDICE B	109
APENDICE C	116

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Recipiente de vidro hermético para determinação de unidade de equilíbrio	30
2	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear.....	39
3	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão linear.....	40
4	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão linear.....	41
5	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão não linear.....	42
6	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão não linear.....	43
7	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão não linear.	44
8	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Roa, utilizando regressão não linear.	45
9	Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Roa, utilizando regressão não linear limitada às temperaturas de 40 °C a 60 °C.	46

10	Isotermas de dessorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear.	47
11	Isotermas de dessorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão linear.	48
12	Isotermas de dessorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão linear.	49
13	Isotermas de dessorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão não linear.	50
14	Isotermas de dessorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão não linear..	51
15	Isotermas de dessorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão não linear.	52
16	Isotermas de dessorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Roa, utilizando regressão não linear.	53
17	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 10 °C.	57
18	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 20 °C.	58
19	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 30 °C.	59
20	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 40 °C.	60

21	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 50 °C.	61
22	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 60 °C.	62
23	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 10 °C.	63
24	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 20 °C.	64
25	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 30 °C.	65
26	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 40 °C.	66
27	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 50 °C.	67
28	Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 60 °C.	68

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso 812 - CEP 51201-900
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

LISTA DE SIMBOLOS

UR = Umidade relativa do ar (decimal)

a, b, c, e d = Parâmetros que dependem da temperatura e da natureza do produto nas equações de Henderson, Thompson, Chung-Pfost, Dustan e Smith.

U_w = Teor de umidade de equilíbrio do produto (% b.s.)

U_w' = Teor de umidade de equilíbrio do produto (% b.u.)

b.s. = base seca

b.u. = base úmida

T = Temperatura absoluta (K)

T' = Temperatura (°C)

R_u = Constante universal dos gases ($278 \text{ J.Kg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

H, I, J e L = Parâmetros que dependem da natureza do material para os coeficientes da equação de Dustan *et alii*

V = Volume de água absorvida pelo material à pressão atual (m^3)

V_w = Volume de vapor d'água correspondente a uma camada de (m^3) moléculas d'água adsorvida nas paredes internas do material

m e n = Parâmetros que dependem da natureza do produto na equação de Smith e Harkins-Jura

P_v = Pressão de vapor atual (Pa)

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Geral de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso 887 - CEP 51.224-300 - 321-7222-R 355
58.060 - Campina Grande - Paraíba

cont...

LISTA DE SIMBOLOS

P_{vs} = Pressão de vapor de saturação (Pa)

B = Parâmetro que varia com o gás e temperatura

P = Pressão de vapor do gás na equação de Langmuir (Pa)

q_0 , q_1 e q_2 = Parâmetros que dependem da natureza do produto na equação de Roa

P_0 , ..., P_n = Parâmetros que dependem do material para os coeficientes da equação de Day-Nelson e equação de Roa

X e Y = Coeficientes da equação de Day-Nelson

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Especializada do Interior
Coordenação Geral de Extensão e Produção
Rua Aprígio Veloso 231 - CEP 51201-900 - 51131-7221-R 355
58061-000 - Campina Grande - Paraíba

LISTA DE TABELAS

TABELA		PAGINA
1	Unidades relativas obtidas por solução de ácido sulfúrico a diferentes concentrações e temperaturas variáveis de 10 ° a 60 °C.	29
2	Número médio de dias decorridos desde o início do teste até o equilíbrio higroscópico, em diferentes temperaturas.	32
3	Unidades de equilíbrio (% b.u.), obtidas pelo fenômeno de sorção a diferentes concentrações de ácido sulfúrico e temperaturas.	35
4	Unidades de equilíbrio (% b.u.), obtidas pelo fenômeno de dessorção a diferentes concentrações de ácido sulfúrico e temperaturas.	35
5	Equações de Henderson, Henderson Modificada e Chung-Pfost ajustadas por regressão linear múltipla, para os fenômenos de sorção e dessorção das sementes de milho BR-451.	37
6	Equações de Henderson, Henderson Modificada, Chung-Pfost e Roa ajustadas por regressão não linear múltipla, para os fenômenos de sorção e dessorção das sementes de milho BR-451, segundo algoritmo de Levenberg-Marquardt.	38
7	Diferença entre os teores de umidade de equilíbrio higroscópico obtidos pelos fenômenos de sorção e dessorção (histerese) em sementes de milho BR-451.	56

RESUMO

Determinou-se as curvas de equilíbrio higroscópico de sorção e dessorção do milho BR-451 para as temperaturas de 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C e umidades relativas aproximadas de 0, 6, 17, 57, 87 e 100% analisando-se o efeito da histerese do milho. Com os dados experimentais foram testadas as equações propostas por Henderson, Henderson modificada e Chung-Pfost utilizando-se pacotes estatísticos de regressão linear múltipla e regressão não linear, bem como a equação proposta por Roa, testada apenas por regressão não linear.

Concluiu-se neste trabalho que a histerese decresce com o aumento da temperatura, tendo um forte efeito à 10 °C, com um decréscimo ascentuado a partir de 20 °C havendo também um crescimento no intervalo compreendido entre 10% e 60% de U.R. e um decréscimo acima desta umidade relativa até 90%, tendendo a anular-se ao atingir 100% de U.R. . A máxima histerese encontrada em sementes de milho BR-451, foi de 4 pontos percentuais de umidade (b.u.) à temperatura de 10 °C e umidade relativa de 60%.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 882 - 51321-7222 - N 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

Com relação as equações estudadas, constatou-se que os melhores ajustes foram obtidos por regressão não linear segundo as equações propostas por Roa e Chung-Pfost.

SUMMARY

In the present study hygroscopic equilibrium curves of sorption and desorption of corn BR-451 at temperatures of 10, 20, 30, 40, 50 and 60 °C and relative humidity (RH) of approximately 0, 6, 17, 57, 87 and 100% were determined and the hysteresis effect has been analysed. With the help of experimental data equations of Henderson, modified Henderson and Chung-Pfost were tested utilising statistical package of linear, multiple and non linear regression. The equation proposed by Roa was tested as well for non linear regression.

It is concluded from the present study that hysteresis decreases with the temperature increase showing a strong effect at 10 °C and a sharp decrease starting from 20 °C, an increase was also observed between the interval of 10 and 60% RH above this limit until 90% a gradual decrease occurred in a way that at 100% RH virtually the effects were nullified. The maximum hysteresis observed in corn BR-451 seeds was of 4 percentage points of humidity (wet basis) at temperature of 10 °C and RH 60%

With relation to equations studied, the best fits were

1. INTRODUÇÃO

Entre os cereais cultivados no mundo, o milho (Zea mays L.) ocupa o terceiro lugar, superado apenas pelo trigo e pelo arroz (FAO, 1981). Sua importância não se restringe ao fato de ser produzido em grande volume, mas também ao seu papel sócio-econômico. No Brasil, é a primeira cultura em área cultivada e a segunda no campo econômico (IBGE, 1980). De acordo com o IBGE (1987/1988), de 1984 a 1986, a produção nacional foi de 20,5 milhões de toneladas para uma área plantada de 12,5 milhões de hectares (ha). A mesma fonte revela que, no mesmo período, a área colhida no Estado da Paraíba foi de 311.990 ha, com uma produção de 181.977 toneladas.¹¹

A importância dessa cultura está ligada diretamente à nutrição humana e de animais. Embora seja considerado energético por excelência, o milho comum é pobre em lisina e triptofano, dois aminoácidos essenciais à dieta humana e à de vários animais, como suínos e aves. Numa tentativa de aumentar o nível protéico do milho, pesquisadores do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo (CNPMS), da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), já conseguiram algumas vitórias importantes: depois de cinco anos de trabalhos e experiências, chegaram, por exemplo, a uma cultivar de milho branco - que recebeu a denominação oficial de BR-451 de excelente produtividade. Este tipo de milho é facilmente adaptável às diferenças climáticas das regiões brasileiras, mas sua característica mais marcante é o alto valor protéico.

Os teores de lisina e triptofano do milho BR-451 chegam a ser 85% superiores aos do milho comum. Além disso, o BR-451 tem 80% do valor biológico da proteína do leite.

Em 1988, 12 toneladas do milho branco foram produzidos pelo CNPMS e já são comercializadas por empresas de sementes. "A cor branca do BR-451 possibilitou o emprego direto de seu fubá em misturas com farinha de trigo, sem alterar a textura, o sabor, e aumentando o valor nutricional de pães, bolos, biscoitos, mingaus e massas como o macarrão". Outra vantagem do milho branco é provocar redução no preço de todos estes produtos (RENAULT, 1988).

Sob o aspecto da produção de milho, grande parcela provém dos pequenos produtores, sendo parte deste produto utilizado pelos próprios produtores durante a entressafra (FARONI, 1982). Conforme dados divulgados pela FAO, citados por FARONI (1982), a rudimentar infra-estrutura de armazenamento é causa de altos índices de deterioração do produto, portanto para a minimização das perdas pós-colheita alguns conhecimentos básicos do produto, como a higroscopicidade das diversas variedades de milho, devem ser estudadas.

A higroscopicidade é um estudo indispensável na armazenagem de produtos biológicos, uma vez que permite definir os limites da perda de água e estimar as trocas de vapor d'água sob condições estabelecidas de temperatura e umidade relativa do ar, a fim de determinar condições de vapor d'água no interior do

produto sob as quais estes são deterioráveis. (Rockland, citado por CAVALCANTI MATA *et alii*, 1984).

Segundo CAMPELO JUNIOR (1983), as curvas de equilíbrio entre os grãos e o ar constituem uma das propriedades cujo entendimento é necessário para a análise dos processos de secagem e armazenagem .

O teor de umidade de equilíbrio depende de uma série de parâmetros, como maturidade, variedade, história do material, teor de óleo, etc. (BROOKER *et alii*, 1974). O estabelecimento de curvas de equilíbrio higroscópico é básico porque estas podem ser aplicadas para definir os limites de desidratação dos produtos biológicos ; estimar as trocas de umidade relativa; avaliar as variáveis de processamento; distinguir diferenças entre variedades de produtos agrícolas e definir condições de umidade na qual há deterioração do produto. (Rockland, citado por SILVA e PINHEIRO FILHO, 1979).

Para ROA & ROSSI (1977), os teores de umidade de equilíbrio são de grande importância na secagem, armazenagem e manuseio das matérias-primas:

a) na Secagem, o valor do teor de umidade de equilíbrio, que corresponde ao estado termodinâmico do ar, determina o valor final do teor de umidade do produto se a secagem foi realizada totalmente no secador (como acontece nos processos de seca-

gem em silos armazenadores com baixa temperatura do ar) e influi também na velocidade de secagem dos grãos em qualquer secador.

b) no Armazenamento, os grãos atingem o teor de umidade de equilíbrio correspondente à temperatura e umidade médias da região, à espécie e ao estado inicial da qualidade do produto, que determinam o máximo tempo que o grão pode ser armazenado sem se deteriorar.

c) no Manuseio, o teor de umidade é importante pelo fato de a maioria das operações de manuseio ocorrer quando o produto tem um teor de umidade em equilíbrio com as condições do meio ambiente. Assim, o teor de umidade é a variável que mais influi nas propriedades físicas do produto.

1.1. OBJETIVO

O surgimento de novas variedades de produtos, em particular do milho, requer a necessidade de estudos básicos que otimizem os processos de secagem, processamento, conservação e armazenagem. Na tentativa de se obter dados que venham a servir de suporte à adoção de tecnologias adequadas a esses novos produtos, o presente trabalho teve como objetivos:

- a) Determinar as curvas de equilíbrio de sorção e des-sorção do milho BR-451 (milho branco) para as temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C e 60°C e umidades relativas aproximadas de 0, 6, 17, 57, 87 e 100%.

- b) Testar as equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, ajustando-as aos dados experimentais.

- c) Analisar os efeitos da histerese do milho BR-451.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Princípios de fenômenos de sorção e dessorção

BROOKER *et alii* (1974) e ROA & ROSSI (1977) definem teor de umidade de equilíbrio como o teor de umidade (massa de água por unidade de massa total, em base úmida, ou massa de água por unidade de massa seca, em base seca) que um produto atinge quando é submetido, por um tempo suficientemente longo, a condições controladas de temperatura (T) e umidade relativa do ar (UR), ou ainda, o grão está higroscopicamente em equilíbrio com o ar ambiente em que se encontra, quando, a tensão de vapor d'água dentro do grão for igual a tensão de vapor d'água do ar ambiente, sendo que, para cada espécie e/ou variedade de grão, a tensão de vapor interna tem um valor característico para cada temperatura.

Hall e Rodrigues Arias, citados por BACH (1979) definem isoterma de equilíbrio higroscópico como sendo a curva resultante do gráfico dos dados de umidade de equilíbrio na ordenada e os dados de umidade relativa na abscissa, a uma temperatura constante, num sistema de coordenadas cartesianas.

A isoterma de sorção, tem-se plotando-se a umidade de equilíbrio com a umidade relativa superior a umidade relativa de equilíbrio e a isoterma de dessorção tem-se plotando-se a umidade de equilíbrio com a umidade relativa a uma dada temperatura, para um material que foi submetido a ambientes de umidades relativas

mais baixas que a umidade relativa de equilíbrio (YOUNG & NELSON, 1967).

ROA & ROSSI (1977) afirmam que os valores de teor de umidade de equilíbrio dos produtos biológicos dependem principalmente da umidade do ar, temperatura do produto que estão ligados a temperatura do ar e espécie do grão (ou variedade).

Segundo BROOKER *et alii* (1974), os grãos com alto teor de óleo adsorvem menor umidade do ambiente do que os grãos com alto teor de amido e que a maturidade e o histórico do grão, as condições ambientais e a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido (sorção ou dessorção) também influenciam a umidade de equilíbrio.

O conceito de umidade de equilíbrio é importante no estudo da secagem de grãos uma vez que a umidade de equilíbrio determina o menor teor de umidade (condições limite) no qual o grão pode ser secado sob determinadas condições de secagem (BROOKER *et alii*, 1974; ROA & ROSSI, 1977).

HLINKA & ROBINSON (1954) examinaram as vias que a água pode ser retirada pelas substâncias que as absorvem, descrevendo as diferentes relações entre U.R. e o teor de umidade que representam cada um dos segmentos da isoterma, ressaltando o interesse que cada porção representa. THOMPSON & SHEED (1954) ressaltam a importância do conhecimento do valor da umidade de equilíbrio

necessário nos processos de secagem, para evaporar a água dos materiais biológicos.

O teor de umidade de equilíbrio de um material higroscópico, para uma certa condição de temperatura e umidade relativa de equilíbrio, depende do caminho utilizado para atingir o equilíbrio. Assim, para uma mesma umidade relativa pode haver duas isotermas, chamadas isotermas de sorção e dessorção. Tanto o processo de sorção quanto dessorção depende do teor de umidade inicial a que cada processo começa, ou seja, se o material está com o teor de umidade menor ou maior que o da umidade de equilíbrio para as condições do ambiente, respectivamente. (YOUNG & NELSON, 1967; HUBBARD *et alii*, 1957; HENDERSON, 1970; DAY & NELSON, 1965).

Grão que está ganhando umidade tem uma menor umidade de equilíbrio que grãos que estão perdendo umidade. Assim a isoterma de dessorção apresenta valores de umidade de equilíbrio superiores aos da isoterma de sorção (YOUNG & NELSON, 1967; SINHA & MUIR, 1973).

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Estadual de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 802 - CEP 58.100-970 - 321-7222-R 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

2.2. Considerações sobre histerese

Christensen, citado por CAVALCANTI MATA *et alii* (1985), relata que as isotermas de sorção de umidade para polímeros carboidratados, tais como amido e celulose, são suaves curvas sigmoidais sem apresentar nenhuma descontinuidade, entretanto, segundo o mesmo autor, as isotermas de sorção e dessorção para tais substâncias não são necessariamente as mesmas. Para muitas substâncias, inclusive para grãos e cereais, curvas de isotermas de dessorção são marcadamente deslocadas para a esquerda das curvas de isotermas de sorção isto é, o teor de umidade do produto a uma determinada temperatura, corresponde a dois valores de umidade relativa, dependendo se o material está sorvendo ou des-sorvendo umidade. A defasagem entre as curvas de isotermas de sorção e dessorção é conhecida como histerese (YOUNG, 1974).

Babbit, citado pelo mesmo autor, foi um dos primeiros pesquisadores a demonstrar o efeito da histerese na sorção e dessorção de água em sementes de trigo. Muitos outros pesquisadores, tais como HUBBARD *et alii* (1957), ROCKLAND (1957), LABUZA (1968), YOUNG & NELSON (1967) tem relatado o fenômeno de Histerese em diferentes produtos.

YOUNG (1974), estudando as propriedades higroscópicas do amendoim, constatou o fenômeno de histerese entre sorção e dessorção e que este diminui com o aumento da umidade relativa acima de 60%. ALAN & SHOVE (1973) em estudo semelhante feito com

soja, chegaram a mesma conclusão. Young & Nelson citados por YOUNG (1974), observaram a mesma coisa para o trigo.

CAVALCANTI MATA et alii (1985) investigando as curvas de sorção e dessorção em sementes de feijão, verificaram que a histerese decresce com o aumento da temperatura, e a diferença máxima encontrada foi de 2,2 pontos percentuais de umidade entre as curvas de sorção e dessorção nas sementes submetidas à temperatura de 20 °C e uma diferença mínima de 0,3 pontos percentuais para temperatura de 40 °C. Observaram ainda que a histerese cresce de 20% UR até 60% UR e decrescem desta umidade relativa até 90% UR.

YOUNG e NELSON (1967) estudaram o fenômeno de histerese em grãos de trigo e encontraram uma histerese máxima de 4 pontos percentuais enquanto Hubbard et alii, citados pelo mesmo autor, acharam histerese máxima de 1,6 pontos percentuais. Esta diferença pode ser explicada pelos diferentes tratamentos sofridos pelas amostras. Neste trabalho, Young e Nelson, para os testes de sorção secaram os grãos a 100 °C durante 14 dias enquanto Hubbard et alii secaram os grãos de 72 °C a 76 °C durante 3 dias.

HUBBARD et alii (1957) estudaram o fenômeno de histerese para milho e trigo, verificaram que a histerese máxima ocorrida foi entre 12 e 44% de umidade relativa, e foi de 1,6% de umidade. Acima de 56% de umidade relativa a histerese diminuiu chegando a 0,2% de umidade quando atingiu 92% U.R. Breese, citado por HENDERSON (1970), quando estudou o fenômeno de histerese em

arroz, observou uma diferença de 1,8% na umidade de equilíbrio entre as duas curvas para 50% de umidade relativa. Bushuk et alii, citados por HENDERSON (1970) observaram diferença de aproximadamente 1,5 pontos percentuais entre as duas curvas para farinha de trigo. WHITE et alii (1972) constataram, para milho misturado com fragmentos do mesmo produto, uma diferença de 1,4 a 2,6 pontos percentuais.

AYERST (1965) observou que quando os produtos são expostos a uma atmosfera com temperatura e umidade relativa controladas, até que o teor de umidade do produto seja constante, a histerese observada é da ordem de 1,5 a 2 pontos percentuais, no entanto, salienta que na prática, a umidade relativa do ar nunca é constante. Um menor efeito da histerese foi relatado pelo autor quando as amostras foram preparadas a diferentes teores de umidade e a umidade relativa do ar era determinada. Utilizando a citada técnica de preparar as amostras, o autor encontrou uma histerese da ordem de 0,5 a 1,0 pontos percentuais do teor de umidade.

Para a preparação da amostra foi necessário umedecê-la para se obter teores de umidade acima do teor de umidade da amostra original e remover umidade, através de secagem, para teores de umidade abaixo do teor de umidade da amostra original. Neste tocante, Becker & Sallans, citados por CAVALCANTI MATA et alii (1985) explicam que, especialmente quando os produtos são secos artificialmente, o teor de umidade das camadas mais externas varia mais rapidamente que o das camadas mais internas, e em

subsequente equilíbrio das tensões de vapor d'água, a umidade do interior do produto se difunde para as camadas mais externas.

Forster, citado pelo mesmo autor afirma que o milho seco artificialmente a temperatura acima de 60 °C deve ser armazenado com um teor de umidade de 0,5 a 1,0 pontos por cento mais baixo do que o milho seco com ar natural, para prevenir o desenvolvimento de mofo, devido a alta umidade intergranular. A secagem pode, em alguns produtos, produzir um efeito de histerese reverso (AYERST, 1965).

CHUNG & FFOST (1967) na investigação do efeito da histerese usando o trigo para obter três ciclos de sorção e des-sorção a 50°C, concluíram que, no primeiro ciclo de sorção e dessorção houve normalmente a histerese, no segundo ciclo houve um ligeiro decréscimo na histerese, no terceiro ciclo a histerese esteve próximo a desaparecer. Estes mesmos autores explicam este fenômeno pelos conceitos de quebramento molecular causado pelo fendilhamento devido aos sucessivos ciclos de sorção e dessorção ou seja, pelos conceitos de encolhimento molecular e formação de fendas. Isto implica que as estruturas químicas e físicas do produto, após sucessivos ciclos de sorção e dessorção, torna-se tão estável que adicionais encolhimento molecular e formação de fendas não ocorrem. Então o desaparecimento da histerese exibida inicialmente, é esperado.

Várias teorias ou hipóteses têm sido propostas para explicar o fenômeno de histerese, baseados principalmente na

estrutura porosa ou capilaridade do adsorvente, que é assumido como sendo papel dominante na histerese, que é a diferença no mecanismo entre os processos de enchimento e esvaziamento dos poros ou capilares com o adsorvido. Diversos pesquisadores evidenciam que a histerese tende a desaparecer em sucessivos ciclos de sorção e dessorção, entretanto, uma adequada explicação se faz necessária. (CHUNG & FROST, 1967).

Hall, citado por HENDERSON (1970) mostrou o desaparecimento da histerese em arroz após sucessivos ciclos de sorção e dessorção. Tal fenômeno é salientado por diversos pesquisadores, entre eles Hall, Hart e Chung *et alii*.

Assim, muitos fatores podem estar envolvidos na histerese e, conseqüentemente, um efeito múltiplo, de fato, pode ser esperado em materiais tais como grãos e cereais, devido a estes possuírem uma estrutura organizada e substâncias largamente diferentes.

2.3. Determinação da unidade de equilíbrio

A palavra equilíbrio refere-se ao fato de que, no ponto de equilíbrio, o produto não troca unidade com o ar que o envolve. Isto ocorre quando as pressões de vapor de água na superfície do grão e no ar são idênticas. O conceito de equilíbrio não significa igualdade no conteúdo de água no produto e no ar. Ao contrário, os grãos possuem, aproximadamente, 10.000 vezes mais água do que o ar quando estão em equilíbrio (ROA & ROSSI, 1977). Embo-

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Av. Aprígio Veloso, 832 - Tel. (333) 321-7222 - R. 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

ra haja essa grande diferença, a umidade do ar é muito importante devido aos grandes volumes desse fluido que sempre estão em contato com o produto durante a secagem, manuseio e armazenagem adequados. Quando a pressão de vapor da água no ar for superior a pressão de vapor da água na superfície do produto, o ar fornecerá toda a água necessária para estabelecer-se o equilíbrio.

Comumente, dois métodos são usados para determinar experimentalmente as curvas de umidade de equilíbrio que são o método estático e o método dinâmico. No método estático a umidade de equilíbrio entre o produto e a atmosfera circundante é atingida sem movimentação do ar. No método dinâmico, o ar ou o grão é movimentado até que o equilíbrio seja atingido (BROOKER *et alii*, 1974; GUSTAFSON, 1972; HALL & RODRIGUES ARIAS, 1958; PINHEIRO FILHO, 1976).

Segundo BROOKER *et alii* (1974); GUSTAFSON (1972); HALL (1958) e PINHEIRO FILHO (1976), com o método dinâmico pode-se atingir o equilíbrio higroscópico num período de tempo consideravelmente menor do que o necessário para o método estático, sob mesmas condições. Rockland, citado por GUSTAFSON (1972), obteve o equilíbrio higroscópico num tempo dez vezes menor que o necessário ao método estático tradicional, forçando movimento de ar dentro do dessecador, com condições de umidade relativa e temperatura controladas.

SILVA e PINHEIRO FILHO (1979) obtiveram umidades de equilíbrio higroscópico para o cacau em menor tempo que no método

estático ao fazer o produto movimentar-se dentro de uma unidade condicionadora de ar, através da qual a temperatura era controlada. O equilíbrio higroscópico foi obtido num tempo médio de 12 dias. ROA e ROSSI (1977) obtiveram equilíbrio higroscópico, para o mesmo produto, somente 40 dias após o início do teste.

DUSTAN et alii (1972) utilizando o método estático, para sorgo em recipientes colocados em um ambiente com temperatura controlável, obtiveram equilíbrio em 3 semanas.

KOSOSKI (1977), utilizando o método estático, para milho (amarelo), arroz em casca, feijão preto, amendoim descascado (Spanish) e soja, obteve o equilíbrio higroscópico num período de tempo que variou entre 15 a 34 dias, o tempo maior foi observado para temperaturas menores.

GUSTAFSON (1972), em estudos com o milho, promovendo oscilação de uma chapa metálica no interior de um recipiente hermeticamente fechado, para promover melhor circulação do ar no interior do recipiente, promoveu redução significativa no tempo para atingir o equilíbrio em relação ao método estático, apenas para a temperatura de 50 °F.

Tem-se calculado, também, valores de umidade de equilíbrio mediante a medida direta da pressão de vapor de água por meio de um manômetro de precisão. O método consiste em fazer vácuo no recipiente que contém as amostras. O grão perde umidade até o momento em que a pressão de vapor de água no ar se iguale a

pressão de vapor de água na superfície do grão. Nesse momento, mede-se a pressão e determina-se o teor de umidade do grão. Experiências com sementes de cacau e grãos de soja, utilizando o método proposto não chegou a demorar mais que 3 dias para obtenção de cada isoterma (sendo que no início do terceiro dia já se havia estabelecido o equilíbrio entre as pressões de vapor de água no ar e na superfície do produto). (ROA & ROSSI, 1977).

A passagem do ar através dos grãos diminui a resistência externa à transferência de massa, no entanto o tempo para atingir o equilíbrio depende da resistência interna à difusão de umidade no interior do grão. Tal fenômeno foi salientado por CHITTENDEN (1961).

Muitos dados de teor de umidade de equilíbrio podem ser obtido por colocar-se pequenas amostras de um produto a uma específica concentração que produz uma certa pressão de vapor d'água ou umidade relativa (HENDERSON, 1952). Uma série de observações a diferentes concentrações do ácido sulfúrico fornece uma curva de equilíbrio completa. CHITTENDEN (1961) afirma que as condições de umidade relativa também podem ser mantidas constantes, no interior de recipientes hermeticamente fechados colocando-se soluções de ácido hidrocloreídico ou etileno glicol, as quais manterão a umidade relativa constante para qualquer valor que se desejar, bastando apenas variar sua concentração ou utilizar soluções saturadas de diferentes sais.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 882 - 51 (RNC) 321-7222-N 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

Segundo HENDERSON (1952) três dificuldades são experimentadas quando usa-se as soluções de ácido sulfúrico, quais sejam:

a) Se o ar no compartimento não move-se, longos períodos são requeridos para atingir o equilíbrio. Conseqüentemente, as amostras podem ser removidas do teste antes de terem atingido uma condição de equilíbrio;

b) Por causa do longo período de tempo e de algumas vezes se requerer amostras a aproximadamente 85% U.R. ou mais, pode-se desenvolver mofo antes da obtenção da umidade de equilíbrio. A umidade proveniente da respiração do mofo dá um falso teor de umidade de equilíbrio;

c) A maioria dos dados observados por este processo são baseados nas pressões de vapor do ácido sulfúrico publicados por Wilson em 1921 (citados pelo mesmo autor).

Segundo BROOKER *et alii* (1974), GUSTAFSON (1972) e HALL (1971), soluções saturadas de sais têm sido o método preferido por muitos autores pelas seguintes vantagens:

a) uma mesma solução de sal pode ser usada para várias temperaturas, sem grandes variações no valor de umidade relativa;

b) os sais são menos corrosivos que ácidos, causando menos prejuízos em equipamentos e menores riscos aos operadores durante seu manuseio;

c) mesmo que os grãos percam ou ganhem umidade em quantidade relativamente grande, a solução fica saturada, desde que se deixe um depósito de cristais do sal no fundo da solução.

O método das soluções saturadas de sais, apesar de ser o método preferido por muitos autores, torna-se inconveniente devido a dificuldade de encontrar sais que cubram toda a faixa de umidade relativa desejada.

2.4. Equações de equilíbrio higroscópico

Diversos modelos que relacionam a umidade de equilíbrio com a temperatura e umidade relativa do ar já foram desenvolvidos, (BROOKER et alii 1974). Entretanto, nenhum modelo teórico foi ainda capaz de atingir a precisão necessária, cobrindo amplas faixas de variações da umidade relativa e da temperatura do ar.

HENDERSON (1952), baseando-se em relações termodinâmicas, propôs a seguinte equação:

$$1 - UR = \exp [-a(T)(Ue^b)] \quad (1)$$

Onde,

UR = umidade relativa do ar (decimal)

a e b = parâmetros que dependem da temperatura e da natureza do produto

T = temperatura absoluta (K)

Ue = teor de umidade de equilíbrio do produto (%), base seca (b.s.)

A Equação (1) de Henderson foi inicialmente proposta e ajustada a dados experimentais de umidade de equilíbrio de milho.

Essa Equação foi posteriormente modificada por THOMPSON *et alii* (1954), para milho:

$$(1 - UR) = \exp [-a(1,8T - 409,4) Ue^b] \quad (2)$$

A nova equação foi aplicada pelos próprios autores para simulação de secagem de milho e proporcionou melhores resultados que a Equação (1). Mantovani, citado por BACH (1979) afirma que essa equação permite estimar valores de umidade de equilíbrio de milho que, aplicados em simulação de secagem, deram resultados significativamente iguais aos dados obtidos com as equações de Henderson e de Chung-Pfost. Não obstante, essas equações mostraram-se muito limitadas para determinadas faixas de umidade relativa, de acordo com os diferentes produtos (BACH, 1979).

Em 1967, Chung e Pfofost sugeriram o seguinte modelo matemático. (BROOKER *et alii*, 1974).

$$\ln(\text{UR}) = -a.\exp [(-bUe)/100]/(R_u.T) \quad (3)$$

Onde,

R_u = constante universal dos gases (287 J.Kg.mol⁻¹ K⁻¹)

T = Temperatura dos grãos (°C)

Essa equação permite estimar com exatidão os valores de umidade de equilíbrio de grãos de cereais, para 20 a 90% de umidade relativa (BROOKER *et alii*, 1974).

BACH (1979) em seu trabalho para determinar as curvas de equilíbrio higroscópico de feijão preto, para as condições de temperatura variáveis de 10 a 40 °C, e umidade relativa de 10 a 90% concluiu que a equação que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de Henderson modificada, seguida da equação de Chung-Pfofost modificada.

Dustan *et alii*, citados por PINHEIRO FILHO (1976), propuseram as seguintes equações para calcular os valores dos coeficientes de a e b:

$$\ln a = R_u.T(H + I.T) \quad (3.1)$$

$$b = R_u.T(J + L.T) \quad (3.2)$$

Onde,

H, I, J e L = parâmetros obtidos experimentalmente

Gustafson, Dustan, Chung e Hodges, citados por BACH (1979) determinaram os valores de H, I, J e L para milho.

KOSOSKI (1977) estimou os valores de a e b para feijão preto, $a = 332,6745$ e $b = 14,3098$.

SILVA & PINHEIRO FILHO (1979) aplicaram os modelos de Henderson, Chung-Pfost, Harkins-Jura e Smith para unidades de equilíbrio do cacau. Dentre os modelos, o de Henderson explicou melhor o teor de umidade de equilíbrio higroscópico do cacau.

PINHEIRO FILHO (1976), utilizando a equação de Chung e Pfost modificada, obteve resultados semelhantes aos estimados pela equação de Henderson para a soja.

THOMPSON (1972) modificou a equação de umidade de equilíbrio de Henderson. A equação de Henderson-Thompson para arroz em casca apresentada por PFOST et alii (1976) é a seguinte:

$$U_e = 0,01 (a/b)^{0,407} \quad (4)$$

$$\text{com } a = \ln(1 - UR)$$

$$\text{e } b = 0,000019187(T + 51,161)$$

DAY e NELSON (1965) modificaram a equação de Henderson, para trigo:

$$(1 - UR) = \exp [-X(Ue)^Y] \quad (5)$$

Onde,

X, Y = Coeficientes da equação

$$X = P_1 (1,8T - 459,4)^{P_2} \quad (5.1)$$

$$b = P_3 (1,8T - 459,4)^{P_4} \quad (5.2)$$

Onde,

P_1, P_2, P_3, P_4 = parâmetros que dependem do material

SILVA & PINHEIRO FILHO (1979) no estudo do equilíbrio higroscópico de cacau verificou que essa equação não se ajustou muito bem aos dados experimentais obtidos.

Langmuir, citado por BROOKER *et alii* (1974) assumiu que no equilíbrio a taxa a que as moléculas se condensam na superfície é igual a taxa em que elas evaporam da superfície. Ele assumiu além disso que a probabilidade de evaporação da molécula é a mesma se as posições vizinhas na superfície estão ocupadas ou não, e que toda molécula que vem da fase gasosa colide com a molécula já adsorvida na superfície e é elasticamente refletida.

Langmuir desenvolveu a seguinte equação:

$$V = V_m \frac{BP}{1 + BP} \quad (6)$$

Onde,

P_v = pressão de vapor do gás (Pa)

V = Volume do vapor da água adsorvida isotermicamente a uma pressão de vapor P_v (m^3).

V_m = volume de vapor da água adsorvida correspondente a uma camada de molécula (m^3).

B = parâmetro variando com o gás e temperatura

Brunauer, Eumett e Teller, citados por BROOKER *et alii* (1974) e HALL & RODRIGUES-ARIAS (1958), assumiram a multimolecular adsorção em que a taxa de condensação é igual a taxa de evaporação em cada camada do adsorvido. Eles assumiram que todas as camadas depois da primeira foram condensadas com um calor de condensação normal. Chegaram a equação:

$$\frac{P_v}{V(P_{v_s} - P_v)} = 1/C (V_m) = (C - 1)(UR)/C(V_m) \quad (7)$$

Onde,

P_{v_s} = pressão de vapor de saturação (Pa)

C = parâmetro que depende da temperatura e da natureza do produto.

Essa equação conhecida como equação de BET dá uma isoterma sigmoidal, similar a observada experimentalmente para materiais biológicos.

Smith, citado por BROOKER *et alii* (1974) e PINHEIRO FILHO (1976), considerou a água absorvida em 2 principais classes.

a) que a água é adsorvida em passagem na camada interior ou exterior do sólido adsorvedor por forças maiores que as responsáveis pela condensação da água para o estado líquido;

b) que a água é normalmente condensada dentro do adsorvedor.

Smith assumiu além disso que a porção da umidade abrigada por forças excessivas atinge o máximo a pressão de vapor bem perto da saturação. Assim desenvolveu a seguinte equação.

$$U_e = m - n \ln(1 - UR) \quad (8)$$

Onde,

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 832 - 1.11 (33) 321-7222-R 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

m e n = parâmetros que dependem da natureza do produto

Essa equação ajusta-se bem a dados experimentais de umidade de equilíbrio de cereais para condições de umidade rela-

tiva de 50 a 95%, segundo Becker e Sallans, citados por BROOKER et alii (1974). Young, citado por PINHEIRO FILHO (1976), afirma que a equação de Smith descreve melhor as isotermas de umidade de equilíbrio que a equação de Chung-Pfost.

Com base na teoria potencial, Harkins e Jura desenvolveram a seguinte equação (PINHEIRO FILHO, 1976):

$$\ln (UR) = m - (n/Ue^2) \quad (9)$$

Essa Equação estima satisfatoriamente a umidade de equilíbrio dos grãos de cereais em condições de umidade relativas superior a 30% (EMBRAPA, 1976).

Diferentes teorias tem sido propostas para quantificar o fenômeno de equilíbrio higroscópico de materiais biológicos (BROOKER et alii, 1974; ROA & ROSSI, 1977). As equações empíricas tem dado melhores resultados (BROOKER et alii 1974); KOSOSKI 1977). As equações mais comuns pela sua simplicidade, alguma generalidade e relativa precisão são as de Henderson - Thompson e Chung-Pfost et alii citados por (SINICIO & ROA, 1979).

Roa, citado por ROA e ROSSI (1977) propôs o seguinte polinômio de quarto grau para estimar curvas de equilíbrio higroscópico em produtos agrícolas.

$$U_m = (q_0 \cdot (UR) + q_1 \cdot (UR)^2 + q_2 \cdot (UR)^3) * \quad (10)$$

$$\text{EXP}(p_0 + p_1 \cdot (UR) + p_2 \cdot (UR)^2 + p_3 \cdot (UR)^3 +$$

$$p_4 \cdot (UR)^4) * (T + p_5)$$

Onde,

q_0, \dots, q_2 = parâmetros que dependem da natureza do produto

p_0, \dots, p_5 = parâmetros que dependem da temperatura

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 832 - 1.1.1 (300) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Processamento e Armazenagem de Produtos Vegetais do Departamento de Engenharia Agrícola, utilizando equipamentos do Núcleo de Tecnologia em Armazenagem, ambos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

Para a realização dos ensaios, foram utilizadas sementes de milho, variedade BR-451, obtidas por meio de plantio sob "encomenda" junto aos produtores rurais da região. O milho foi plantado na segunda quinzena do mês de abril de 1990 e colhido em meados de agosto do mesmo ano, com um teor de umidade em torno de 30 % base úmida (b.u.).

O milho, ainda na palha, sofreu secagem natural, chegando a um teor de umidade em torno de 25% (b.u.), quando então, foi procedida a debulha manual. O material assim obtido foi dividido em 2 (dois) lotes: o primeiro lote, com teor de umidade de 25% (b.u.), foi acondicionado em pequenos sacos plásticos (usou-se três sacos sobrepostos) para evitar troca de umidade com o ambiente e foram armazenados em freezer a uma temperatura de aproximadamente -5°C , a fim de manter as características do milho; o outro lote foi submetido a uma secagem por exposição em estufa, a uma temperatura de 80°C até uma umidade em torno de 1,5% b.u. e logo após o seu resfriamento, foram acondicionados em pequenos recipientes de vidro, hermeticamente fechados.

3.1. Determinação dos teores de umidade de equilíbrio

Os teores de umidade de equilíbrio das sementes foram determinados através do método estático utilizando-se 5 diferentes concentrações de ácido sulfúrico (0, 20, 40, 60 e 80 %) para uma faixa de umidade relativa de 4 a 100 %, determinadas através de um psicrômetro colocado no interior dos recipientes de vidro e comparadas com os valores citados em literatura por Brooker, Roa e Rossi e Por WEAST (1983) ver Tabela 1. Os testes foram conduzidos às temperaturas de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para tanto, três estufas FANEN foram utilizadas com a finalidade de manter as amostras às temperaturas e umidades relativas desejadas, motivando a realização do trabalho em duas etapas. Na primeira etapa, as três câmaras foram ajustadas a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e para a segunda etapa a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essas temperaturas eram verificadas regularmente com o auxílio de termômetros colocados no interior de cada câmara.

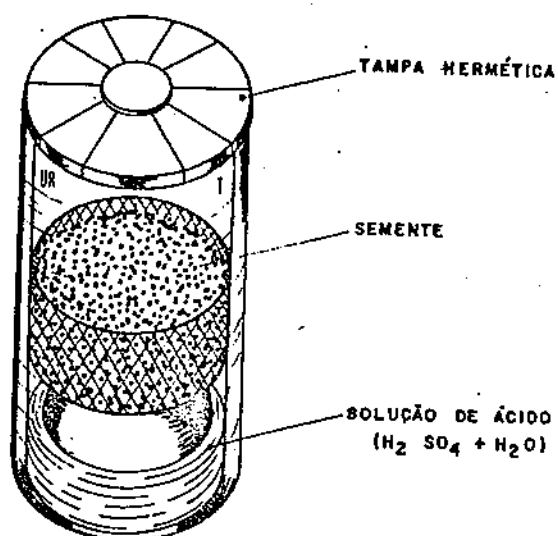
Amostras de aproximadamente 30 gramas foram colocadas em pequenas cestas de arame e suspensas sobre soluções de ácido sulfúrico a diferentes concentrações, colocadas em recipientes de vidro hermeticamente fechados. A capacidade do recipiente era de 1,6 litros, contendo 250 ml de solução de ácido sulfúrico (Figura 1).

TABELA 1 - Dados de umidade relativa (%) obtidas por solução de ácido sulfúrico a diferentes concentrações e temperaturas.

TEMPERATURAS °C	SOLUÇÕES DE ACIDO SULFURICO					
	0%	20%	40%	60%	80%	100%
10	100,0	87,4	56,6	15,8	3,9	0,0
20	100,0	87,4	56,7	16,3	4,8	0,0
30	100,0	87,4	56,8	17,1	5,8	0,0
40	100,0	87,4	57,5	17,8	6,9	0,0
50	100,0	88,3	58,7	19,8	9,9	0,0
60	100,0	87,8	59,9	19,8	12,6	0,0

Em cada câmara, correspondente a cada temperatura desejada foram colocados 5 (cinco) recipientes, contendo 5 (cinco) diferentes concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4), com duas repetições e para amostras com teores de umidade iniciais de aproximadamente 1,33% (b.u.) e 25% (b.u.), para se obter dados de umidade de equilíbrio por sorção e por dessorção, respectivamente. Isso implicou num total de 20 (vinte) recipientes no interior de cada câmara, distribuídos aleatoriamente.

As cestas com as amostras, com teor de umidade inicial determinado previamente, foram pesadas de dois em dois dias até o 6º (sexto) dia após ter sido montado o experimento, depois deste prazo foram feitas pesagens a cada vinte e quatro horas, até que a variação da massa da amostra fosse inferior ou igual a 0,02g. Para este propósito foi utilizada uma balança analítica Mettler modelo PC 400, com precisão de 0,0001g.



T = Temperatura
UR = Umidade Relativa

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Geral de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 882 - 1 (193) 321 7222-R 355
58.100 - Campus Grande - Paraíba

FIGURA 1 - Recipiente hermético utilizado na determinação da umidade de equilíbrio

A disposição dos 20 (vinte) recipientes de vidro (10 para sorção e 10 para dessorção) no interior das estufas, era trocada aleatoriamente sempre que eram realizadas as pesagens.

A amostra em equilíbrio foi subdividida em 3 (três) subamostra e seus teores de umidade foram determinados pelo método de estufa, a $105 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$, durante 24 horas.

Os dados obtidos experimentalmente foram submetidos a uma análise de regressão linear múltipla e para ajustamento das equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfoost, utilizando o software Statistical Analysis System - SAS.

Para essas mesmas equações e a de Roa fez-se também uma análise de regressão não linear através de um software desenvolvido pelo Departamento de Sistemas de Computação da UFPB usando-se o método de Levenberg-Marquardt.

A listagem do software de Levenberg-Marquardt encontra-se no Apêndice A.

4. RESULTADOS E DISCUSSAO

Com os dados obtidos nesta pesquisa experimental foram ajustadas equações de regressão para o teor de umidade de equilíbrio higroscópico obtidos por sorção e dessorção do milho BR-451, assim como se estabeleceram o grau de histerese deste produto, às temperaturas de 10 °C a 60 °C.

4.1. Teor de umidade de equilíbrio (b.u.) obtidos por sorção e dessorção às temperaturas de 10°C a 60°C.

O equilíbrio higroscópico, das amostras, foi atingido numa média de 11 dias aproximadamente, para a faixa de temperatura de 10 °C a 30 °C, enquanto que às temperaturas de 40 a 60 °C, o equilíbrio higroscópico foi verificado numa média de 7 dias. Observa-se na Tabela 2 que o tempo de equilíbrio diminui de forma aproximadamente linear com o aumento da temperatura, fato este também constatado por GUSTAFSON (1972), KOSOSKI (1977), WHITE (1972) e BACH (1979).

TABELA 2 - Número médio de dias decorridos desde o início do teste até a obtenção do equilíbrio higroscópico, em diferentes temperaturas.

	TEMPERATURAS					
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
No Médio de Dias	12	11	10	8	7	6

Os valores de umidade de equilíbrio do milho BR-451, obtidos por sorção e dessorção, para as temperaturas e umidades relativas descritas no item 3 (Materiais e Métodos), são apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente:

Nas condições de umidade relativa acima de 80% e temperaturas acima de 30 °C, após o quarto dia de teste houve desenvolvimento de microorganismos nos grãos, sendo essa uma das limitações do método estático para obtenção de dados de umidade de equilíbrio. Tal fato também foi verificado por BACH (1979).

As Figuras de 2 a 9 mostram as isotermas de sorção de milho BR-451, estimadas por regressão linear e não linear para as equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, respectivamente, e nas Figuras de 10 a 16 são apresentadas as curvas de dessorção para as mesmas equações.

Analisando-se as Figuras de 2 a 8, observa-se que a equação que melhor se ajusta aos dados experimentais para as isotermas de sorção é a de Roa, embora exista inconsistência nas curvas para a faixa de umidades relativas compreendidas entre aproximadamente 30 e 70%, onde as curvas de 10, 20 e 30 °C se cruzam. A Figura 9, mostra para as curvas de 40, 50 e 60 °C que a Equação de Roa já não mantém essa inconsistência, ajustando satisfatoriamente aos dados experimentais.

Constata-se ainda, nas Figuras de 10 a 16 que as equações que melhor se ajustam aos dados experimentais para as

isotermas de dessorção, são as de Roa e de Chung-Pfost obtidas por regressão não linear.

Estudando-se as Figuras de 2 a 16, as equações de Henderson e Chung-Pfost mostram valores incompatíveis com os dados experimentais para as umidades relativas abaixo de, aproximadamente, 12% o que torna a equação imprópria, nessa faixa, para uso em simulação matemática de secagem. Este fato também foi constatado por ALAN & SHOVE (1973), KOSOSKI (1977), HALL (1971) e HENDERSON (1970) que limitaram o uso das equações e as colocaram em faixas de utilização.

A Tabela 5, apresenta as equações de sorção e dessorção de Henderson, Henderson modificada e Chung-Pfost com seus respectivos coeficientes, obtidos através de regressão linear múltipla, bem como, os seus coeficientes de determinação (R^2).

A Tabela 6 contém os coeficientes das equações de sorção e dessorção de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa obtidas através de regressão não linear para o milho BR - 451, otimizados segundo algoritmo de LEVENBERG-MARQUARDT.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Geral de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 882 - 101 (333) 321-7222-R 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

TABELA 3 - Umidades de equilíbrio (% b.u.), obtidas pelo fenômeno de sorção a diferentes concentrações de ácido sulfúrico e temperaturas.

Concentração de ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Temperaturas					
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
100%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
80%	1,91	1,89	1,63	1,61*	1,60	1,33
60%	5,00**	4,03	3,35	3,23	3,0	2,63
40%	6,20**	5,60	5,59	5,48	5,13	5,00
20%	14,10	13,05	12,43	11,88	10,75	10,28
0%	27,37	25,91	23,61	22,42	22,21	22,18

* Dado obtido por Interpolação

** Dados obtidos por Extrapolação

TABELA 4 - Umidades de equilíbrio (% b.u.), obtidas pelo fenômeno de desorção a diferentes concentrações de ácido sulfúrico e temperaturas.

Concentração de ácido Sulfúrico H ₂ SO ₄	Temperaturas					
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
100%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
80%	7,23	5,53	3,39	3,24	3,20	1,98
60%	7,86	6,46	4,49	4,37	4,26	3,58
40%	10,30	8,35	7,66	6,66	6,65*	6,64
20%	16,57	14,79	12,90	12,27	12,20	10,87
0%	27,37	25,91	23,61	22,42	22,21	22,18

* Dado obtido por Interpolação

Os dados de umidade de equilíbrio por dessorção, a uma umidade relativa próximo de 100%, foram considerados iguais aos dados obtidos, sob mesma condição de temperatura e umidade relativa, por sorção, isto porque o produto submetido a dessorção requer um alto teor de umidade inicial (26 - 30% b.u.). Quando este produto é submetido a temperaturas acima de 30°C, logo no terceiro dia, nota-se a presença de fungos, fornecendo um falso teor de umidade. Este fato também foi observado por HENDERSON (1952), AYERST (1965), BACH (1979). Por outro lado, para umidades relativas próximas de 100% não há histerese (diferença entre curvas de sorção e dessorção), ou seja, acima de 80% de umidade relativa a histerese tende a anular-se. CAVALCANTI MATA (1985), YOUNG (1974), YOUNG e NELSON (1967), ALAN & SHOVE (1973).

As Tabelas com os dados de umidade de equilíbrio por sorção e dessorção, do milho BR-451, segundo os modelos estudados e temperaturas variáveis de 10 a 60 °C, encontram-se no Apêndice B.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Geral de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, S/N - 50730-321-7222-R 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

TABELA 5 - Equações de Henderson, Henderson Modificada e Chung-Pfost ajustadas, por regressão linear múltipla, para os fenômenos de sorção e desorção das sementes de milho BR-451.

Modelos	Equações de sorção	R ²
Henderson	$(1-UR) = \exp[(-4,958437T^{0,471036} \cdot U_w^{1,603817})]$	0,951214
Henderson Modificada	$(1-UR) = \exp(-XUe^y)$	
	$X = aT^b = -8,585558T^{-0,277777777}$	0,865771
	$y = cT^d = 2,74427 T^{-0,167898}$	0,805001
Chung-Pfost		
	$\ln(UR) = 2,680489 \times (1/T)^{0,4477896} \cdot \exp(-0,245705U_w)$	0,977873
Modelos	Equações de Desorção	RP ²
Henderson	$(1-UR) = \exp[(-8,009060T^{0,894773} \cdot U_w^{2,115741})]$	0,873256
Henderson Modificada	$(1-UR) = \exp(-XUe^y)$	
	$X = -29,171657T^{-0,5073182}$	0,942289
	$y = 7,604034T^{-0,361553}$	0,932229
Chung-Pfost		
	$\ln(UR) = 4,659606 (1/T)^{0,827584} \cdot \exp(-0,274745U_w)$	0,983929

TABELA 6 - Equações de Henderson, Henderson Modificada, Chung-Pfost e Roa ajustadas por regressão não linear múltipla, para os fenômenos de sorção e dessorção das sementes de milho BR-451, segundo algoritmo de LEVENBERG-MARQUARDT.

Sorção	
Henderson	$(1-ur) = \exp(6,10681T.U_w^{1,75764})$
Henderson Modificada	$(1-UR) = \exp(-XU_w^Y)$
	$X = -3,03569T^{0,88368}$
	$Y = 0,99162T^{0,12471}$
Chung-Pfost	$\ln(UR) = (164,89185/T) \cdot \exp(36,73738U_w)$
Roa	$U_e = (0,156940 \times 10^3(UR) - 0,494255 \times 10^3(UR)^2 + 0,3905 \times 10^3(UR)^3) \cdot \exp[(-0,4231958 \times 10^{-2} - 0,221873019(UR) + 0,12390622 \times 10(UR)^2 - 0,188889 \times 10(UR)^3 + 0,865617(UR)^4) \cdot T + 0,7587033]$
Dessorção	
Henderson	$(1-UR) = \exp(12,66155T.U_w^{2,46607})$
Henderson Modificada	$(1-UR) = \exp(-X.U_w^Y)$
	$X = -1,16099T^{0,66814}$
	$Y = 0,66268T^{0,14830}$
Chung-Pfost	$\ln(UR) = (-330,50467/T) \cdot \exp(36,95880U_w)$
Roa	$U_e = (0,146814 \times 10^3(UR) - 0,367286 \times 10^3(UR)^2 + 0,253824 \times 10^3(UR)^3) \cdot \exp[(-0,673245 \times 10^{-2} - 0,212963(UR) + 0,7823886(UR)^2 - 0,937134(UR)^3 + 0,367517(UR)^4) \cdot T + 0,108544 \times 10^2]$

CURVAS DE SORÇÃO DO MILHO BR-451

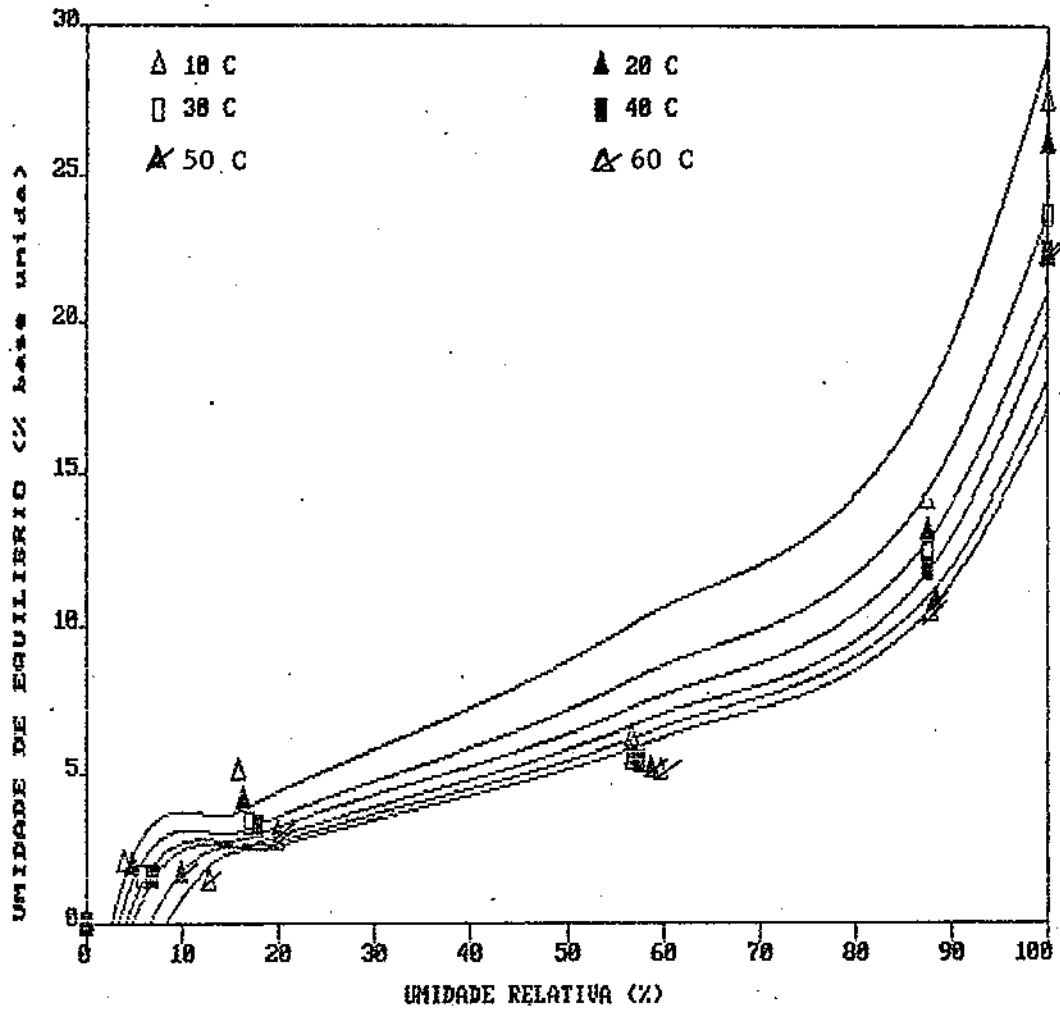


FIGURA 2 Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear.

CURVAS DE SORÇÃO DO MILHO BR-451

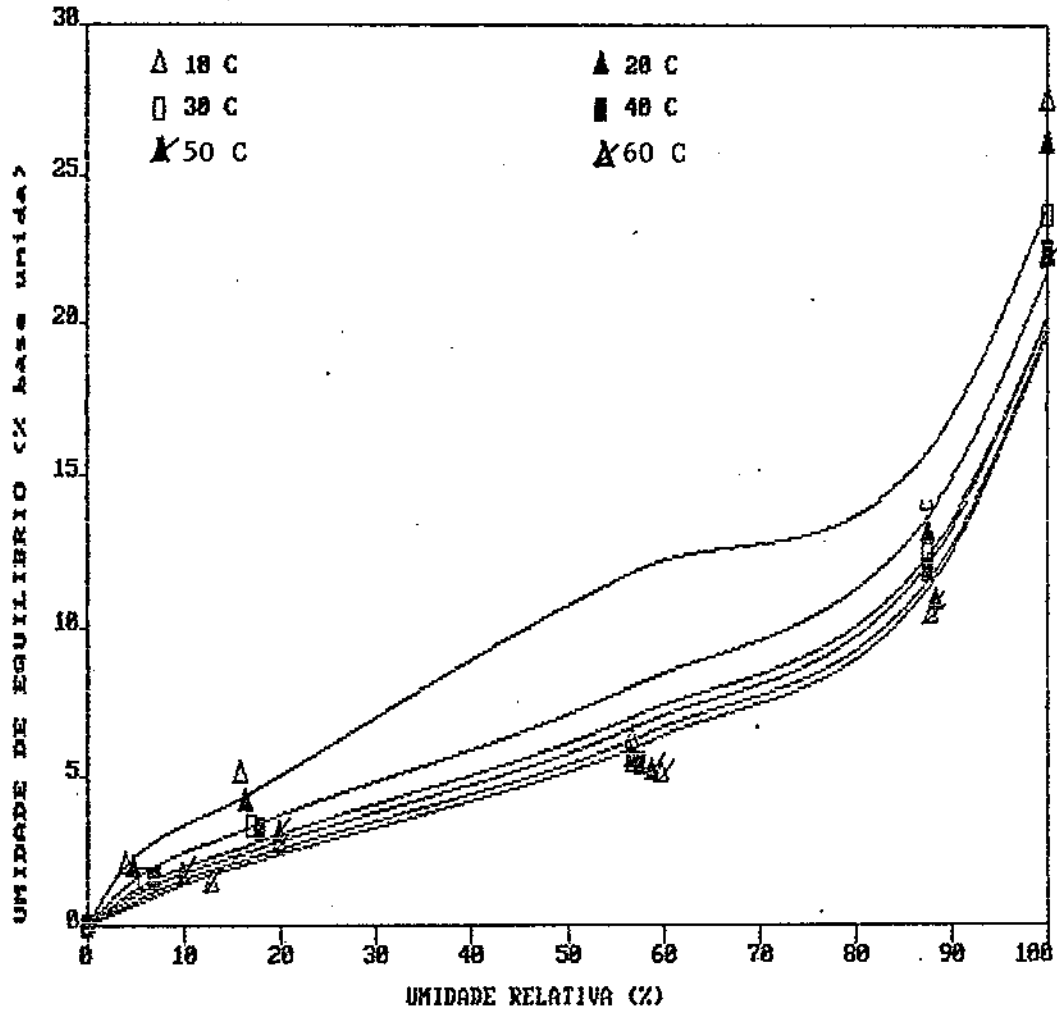


FIGURA 3 Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão linear.

CURVAS DE SORÇÃO DO MILHO BR-451

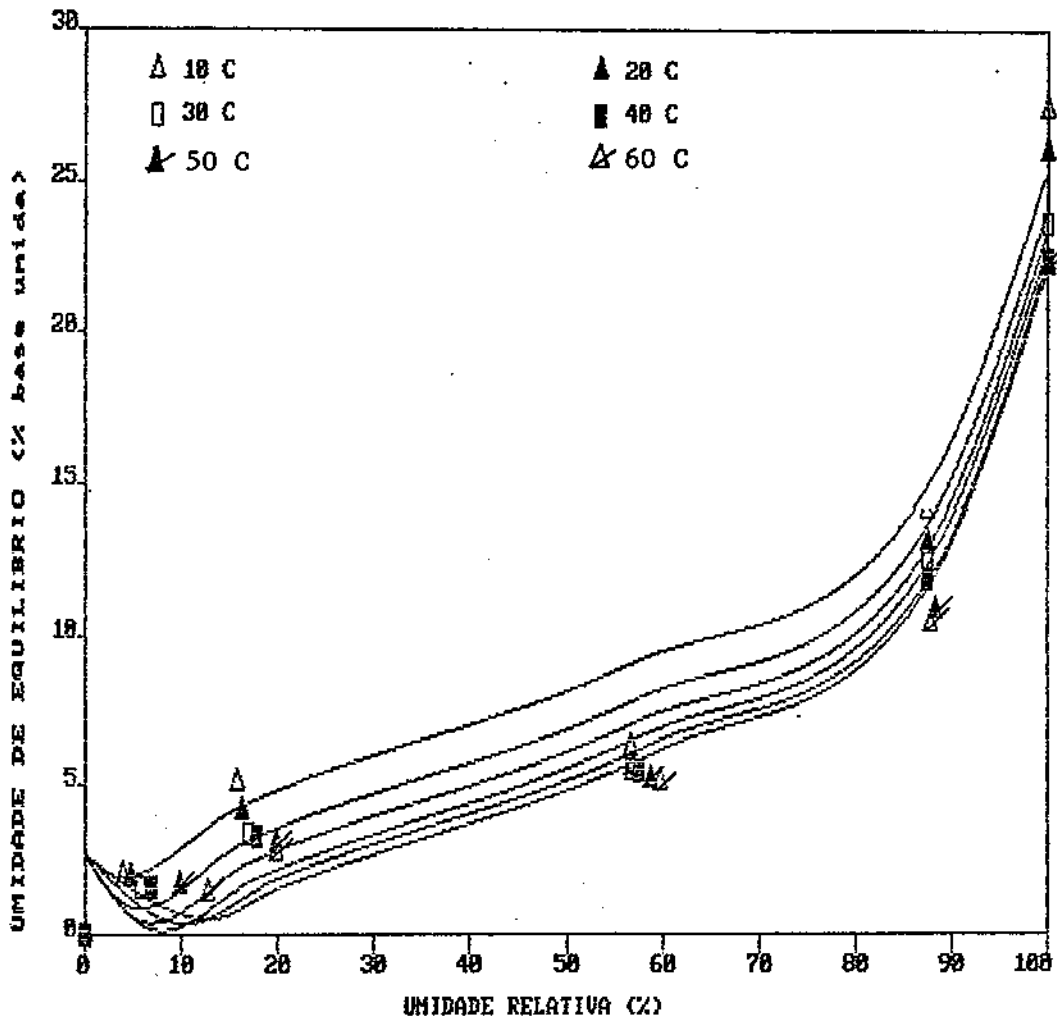
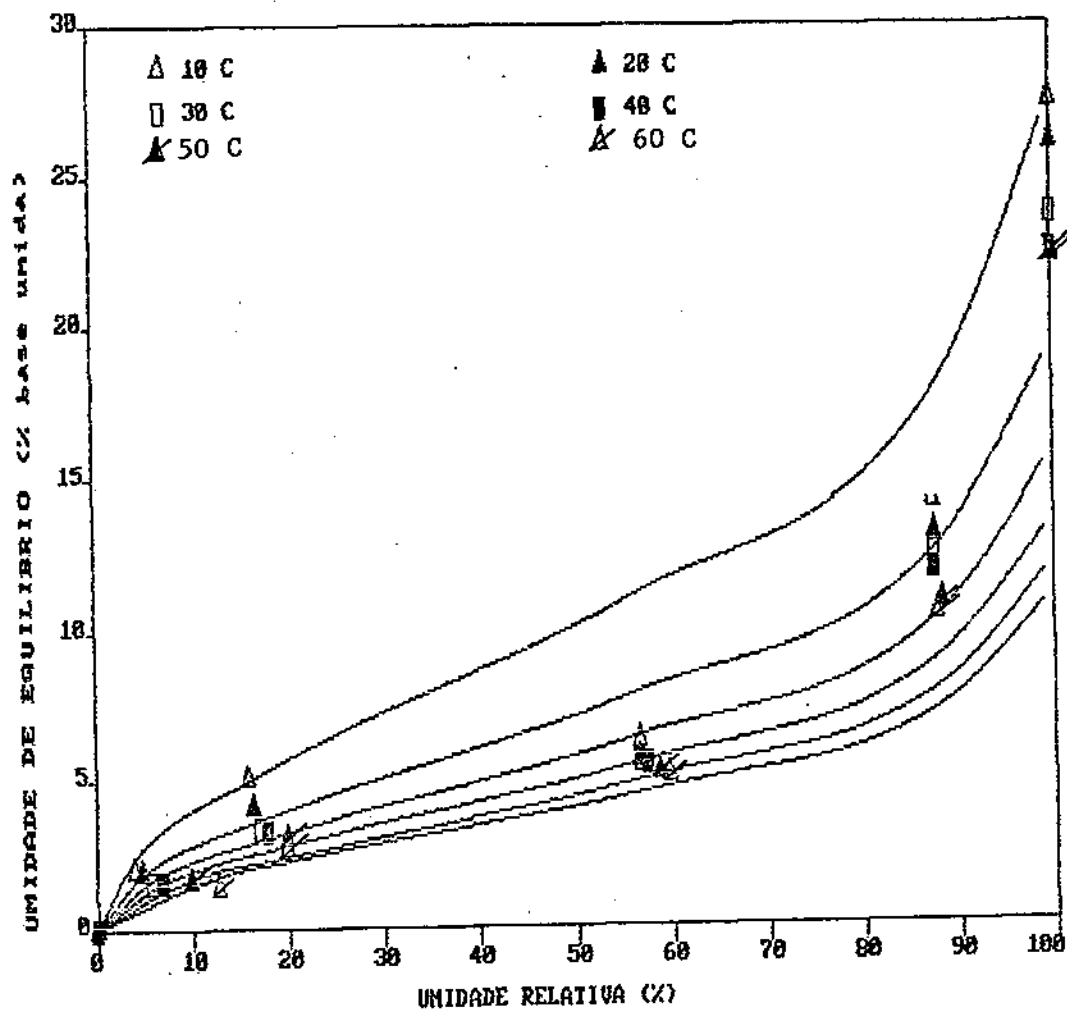


FIGURA 4 Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão linear.

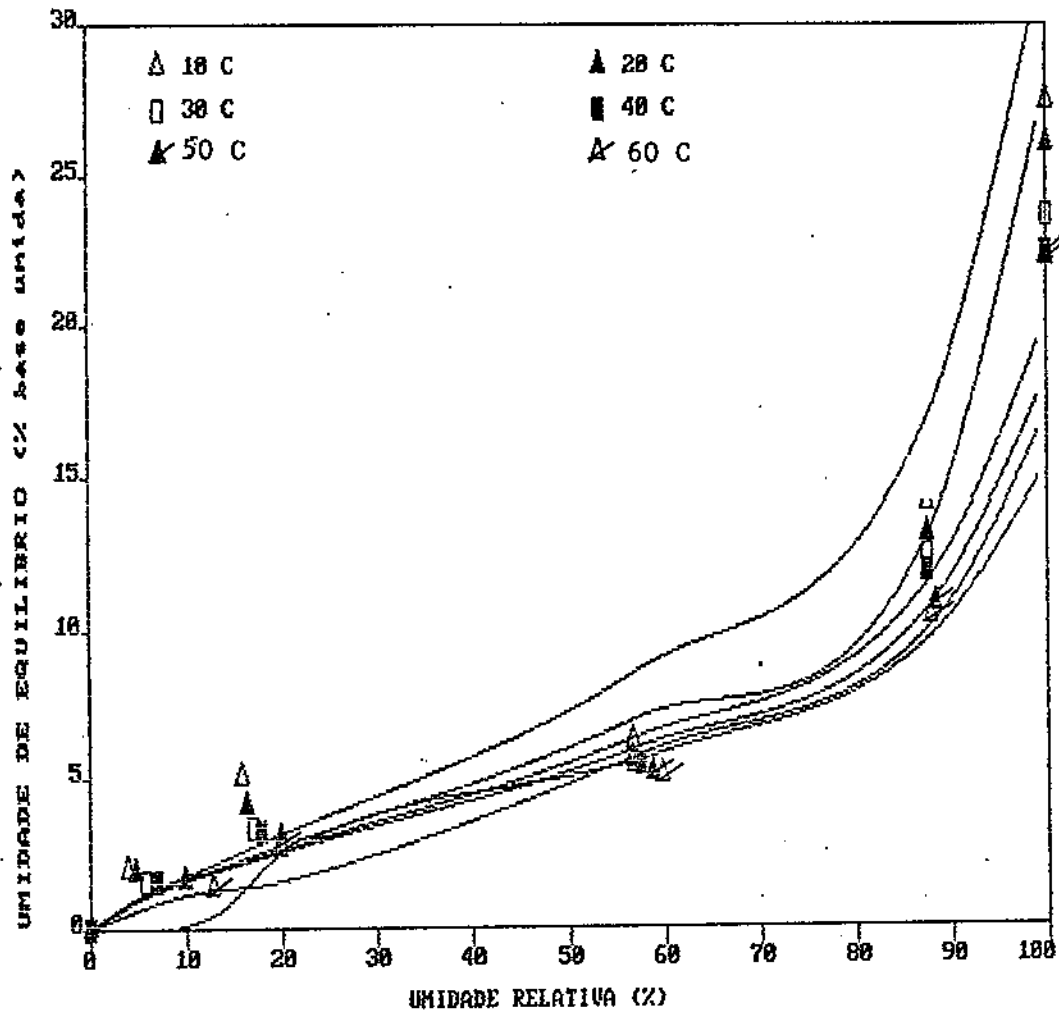
CURVAS DE SORCAO DO MILHO BR-451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso 882 - CEP 51200-321 7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 5 Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão não linear.

CURVAS DE SORÇÃO DO MILHO BR-451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 Tel (033) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 6 Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão não linear.

CURVAS DE SORÇÃO DO MILHO BR-451

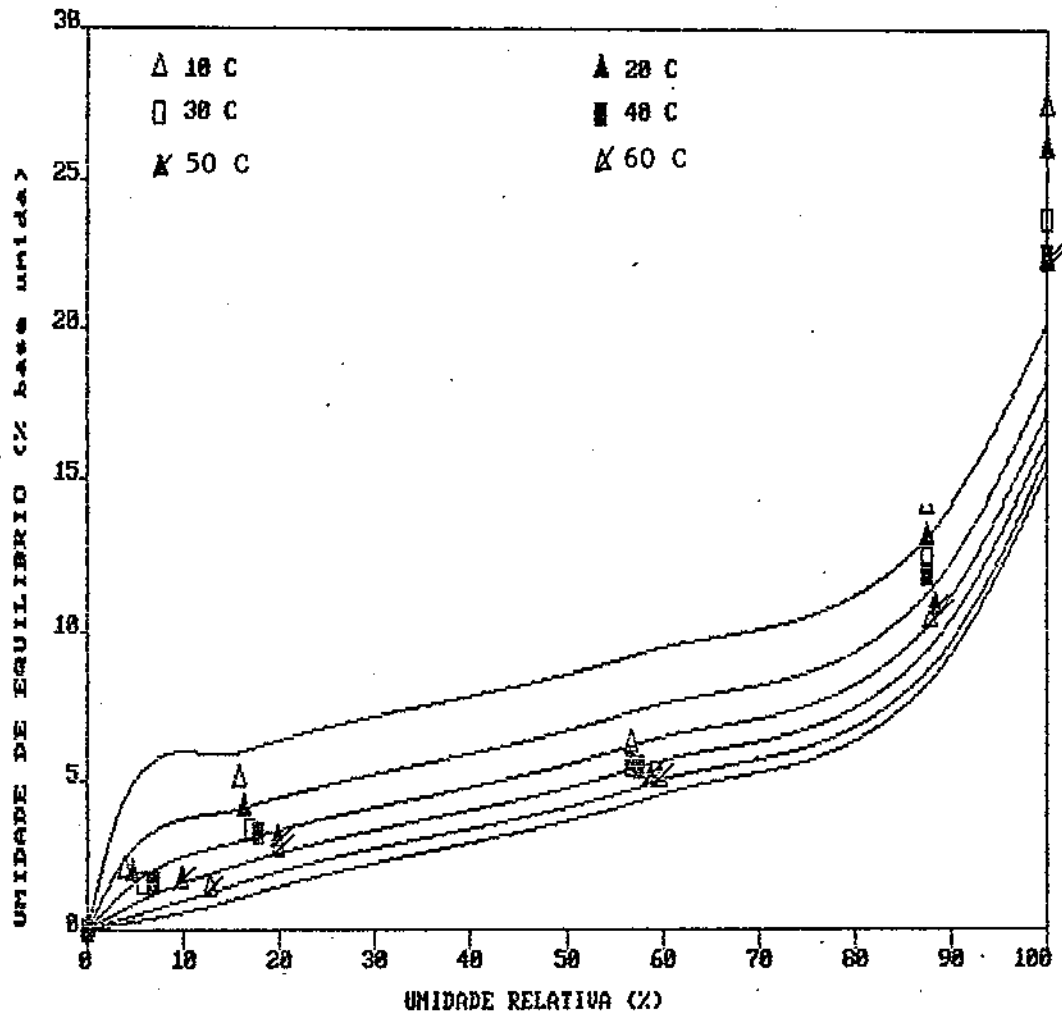
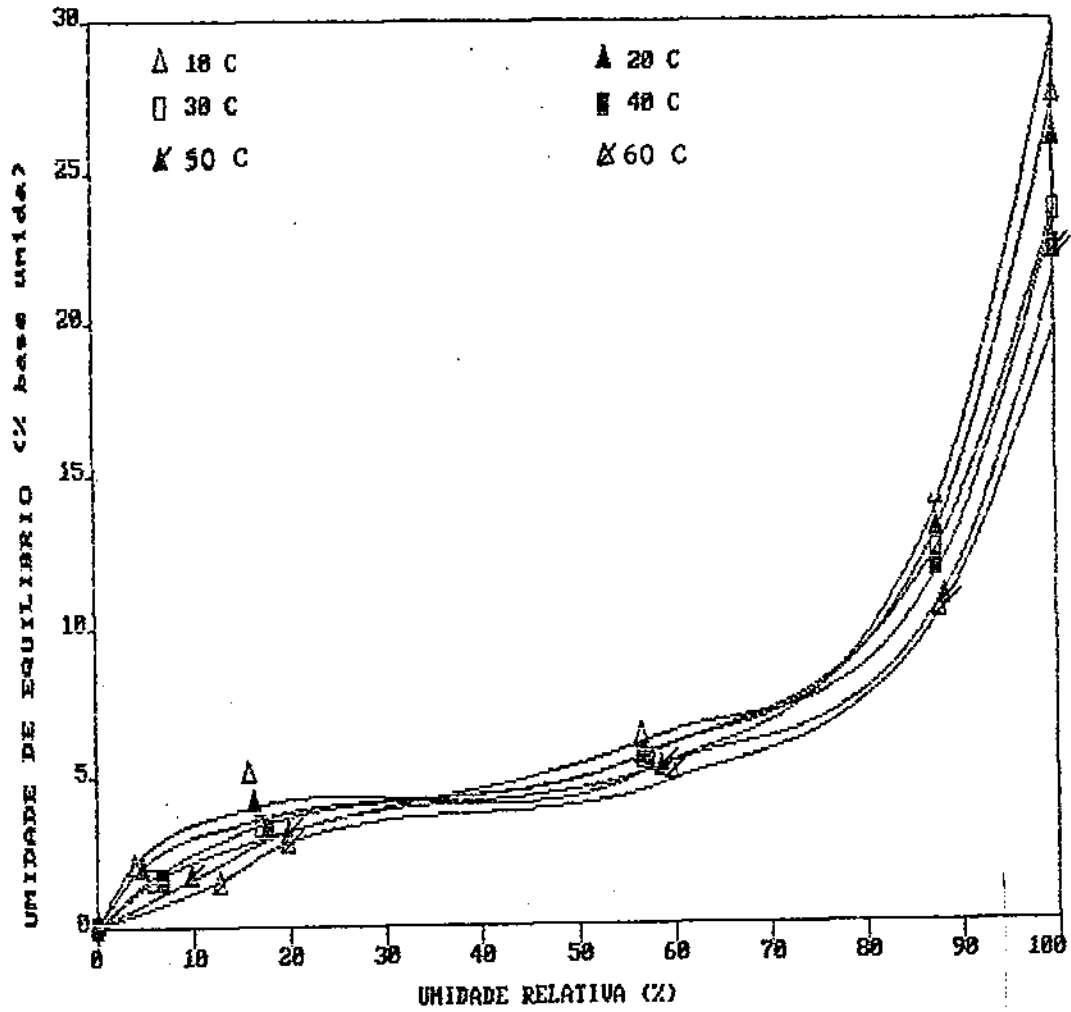


FIGURA 7 Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão não linear.

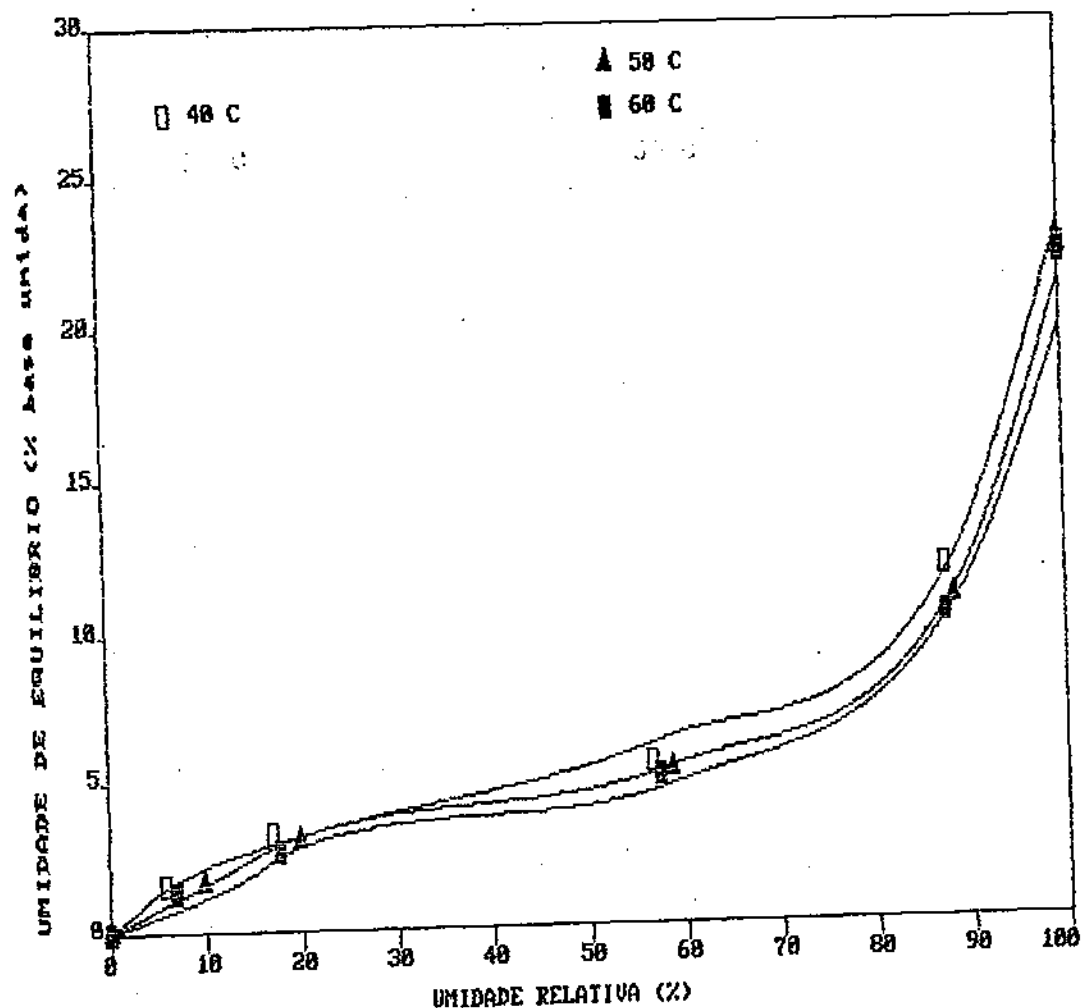
CURVAS DE SORÇÃO DO MILHO BR-451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 832 - 511 (283) 321 7222-R 355
 5S.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 8 Isotermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Roa, utilizando regressão não linear.

CURVAS DE SORÇÃO DO MILHO BR-451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Américo Vespúcio, 802 - 51 (283) 321-7222 - 3355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 9 Isothermas de sorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Roa, utilizando regressão não linear limitada às temperaturas de 40 °C a 60 °C.

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DO MILHO BR - 451

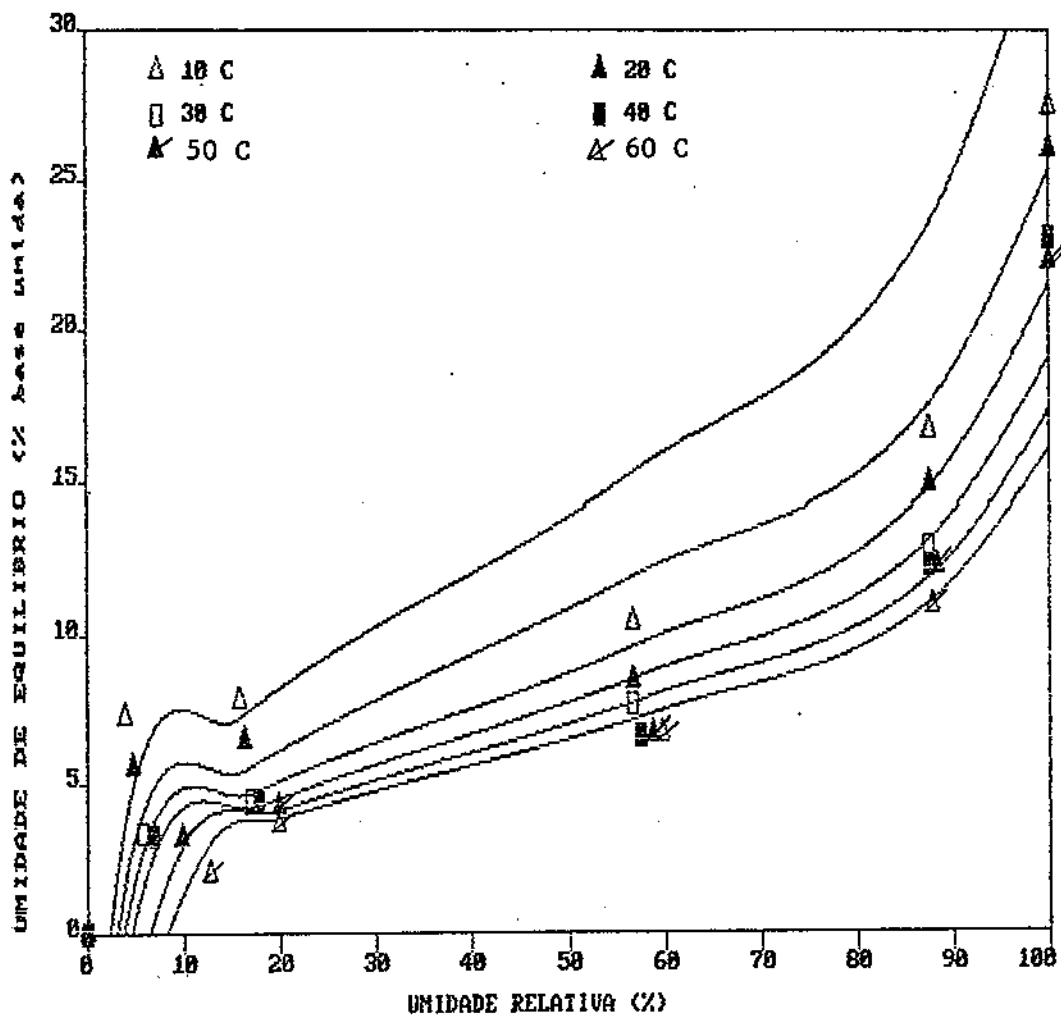
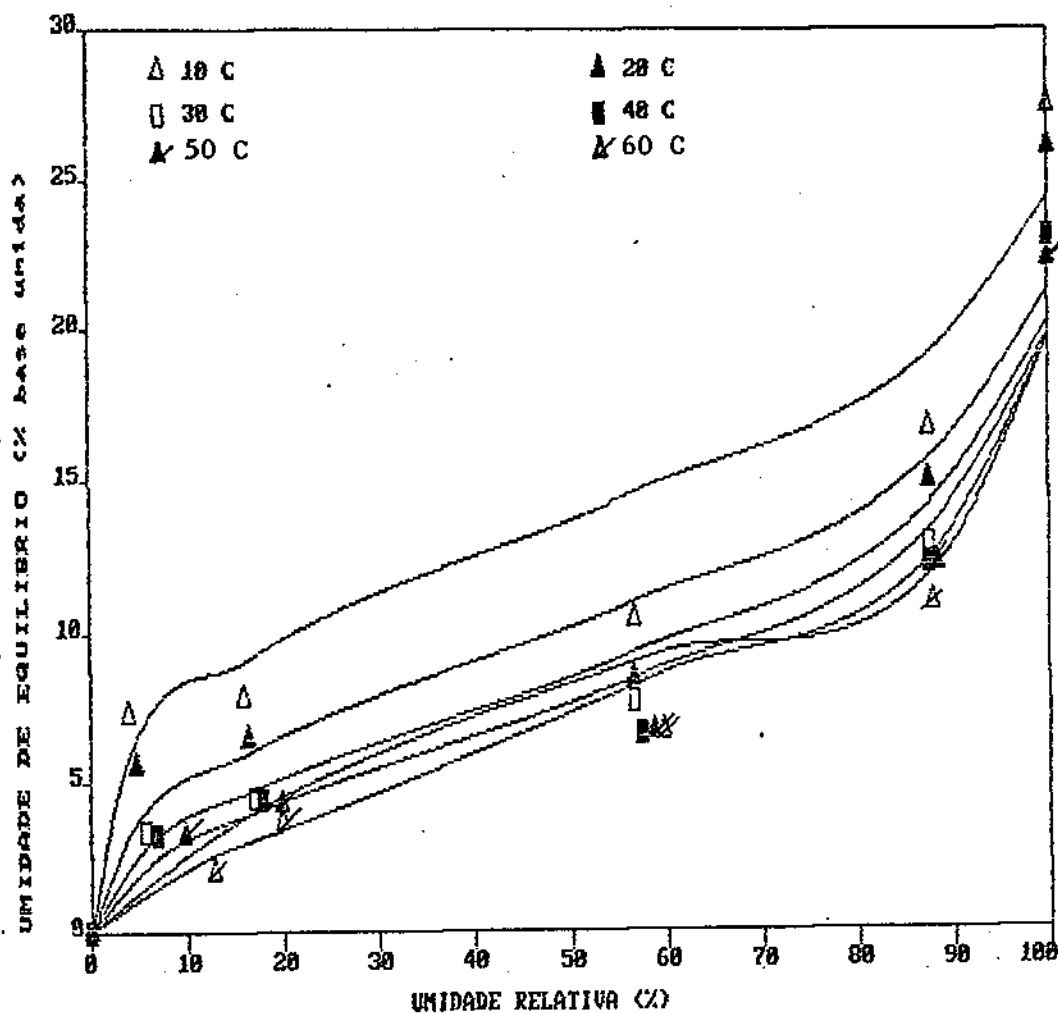


FIGURA 10 Isotermas de dessecção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear.

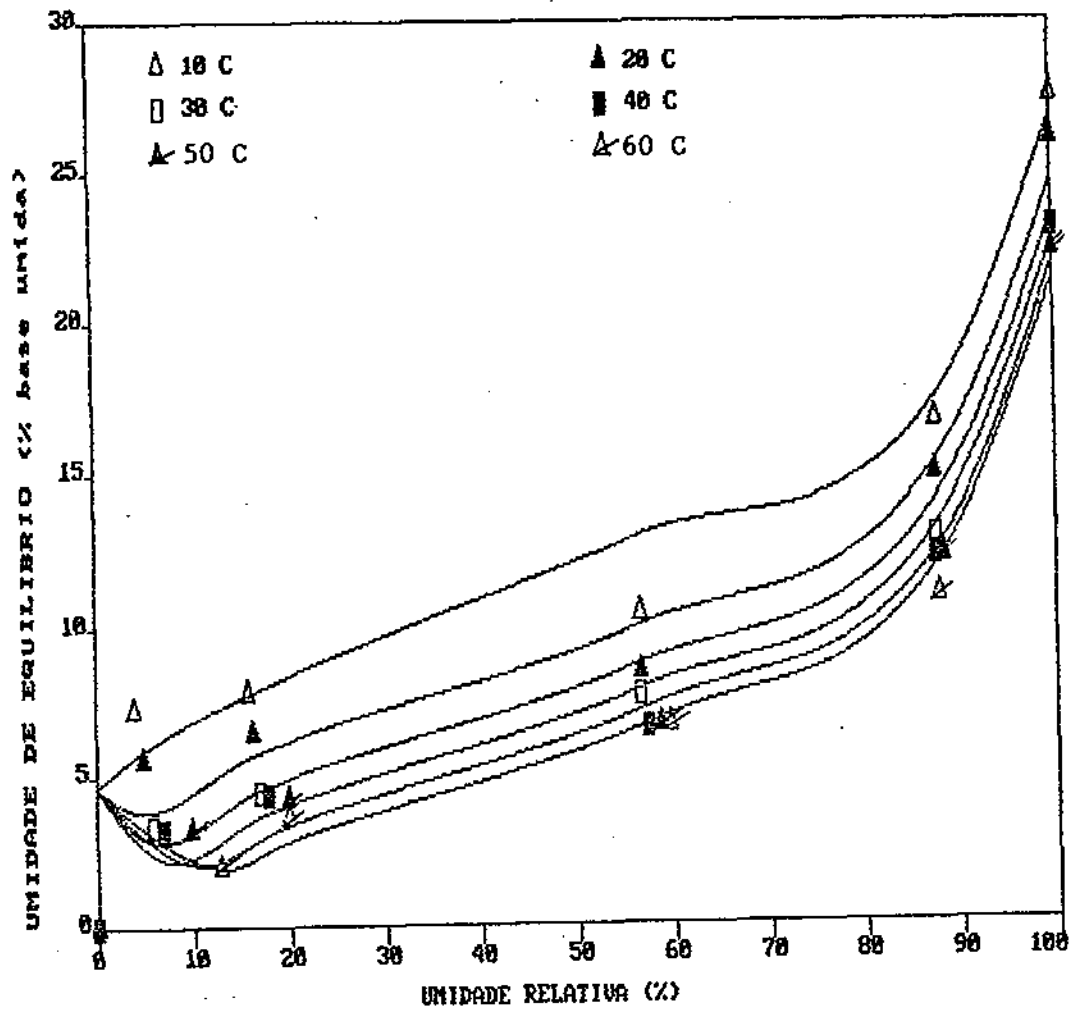
ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DO MILHO BR - 451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 832 - Tel. (193) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 11 Isothermas de dessecção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão linear.

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DO MILHO BR - 451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - P.I. (PCC) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 12 Isotermas de desorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão linear.

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DO MILHO BR - 451

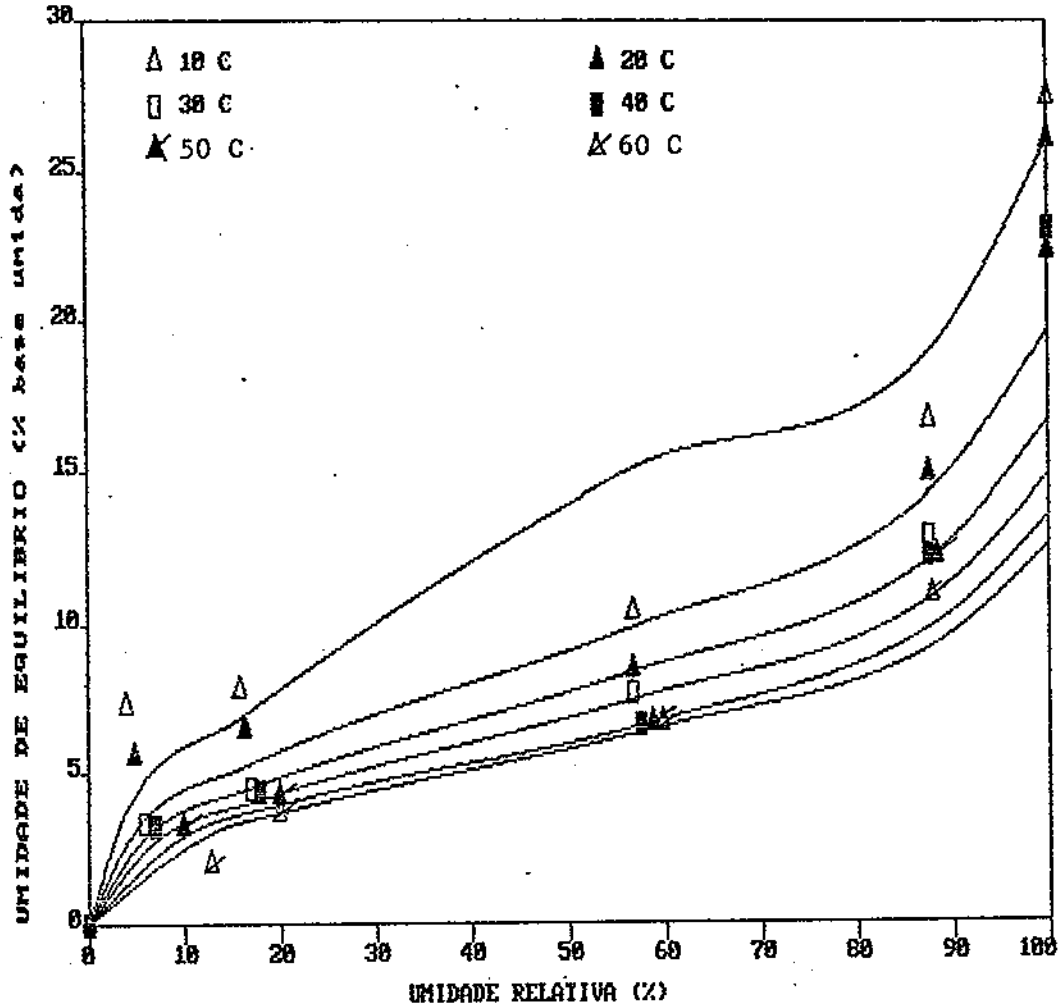
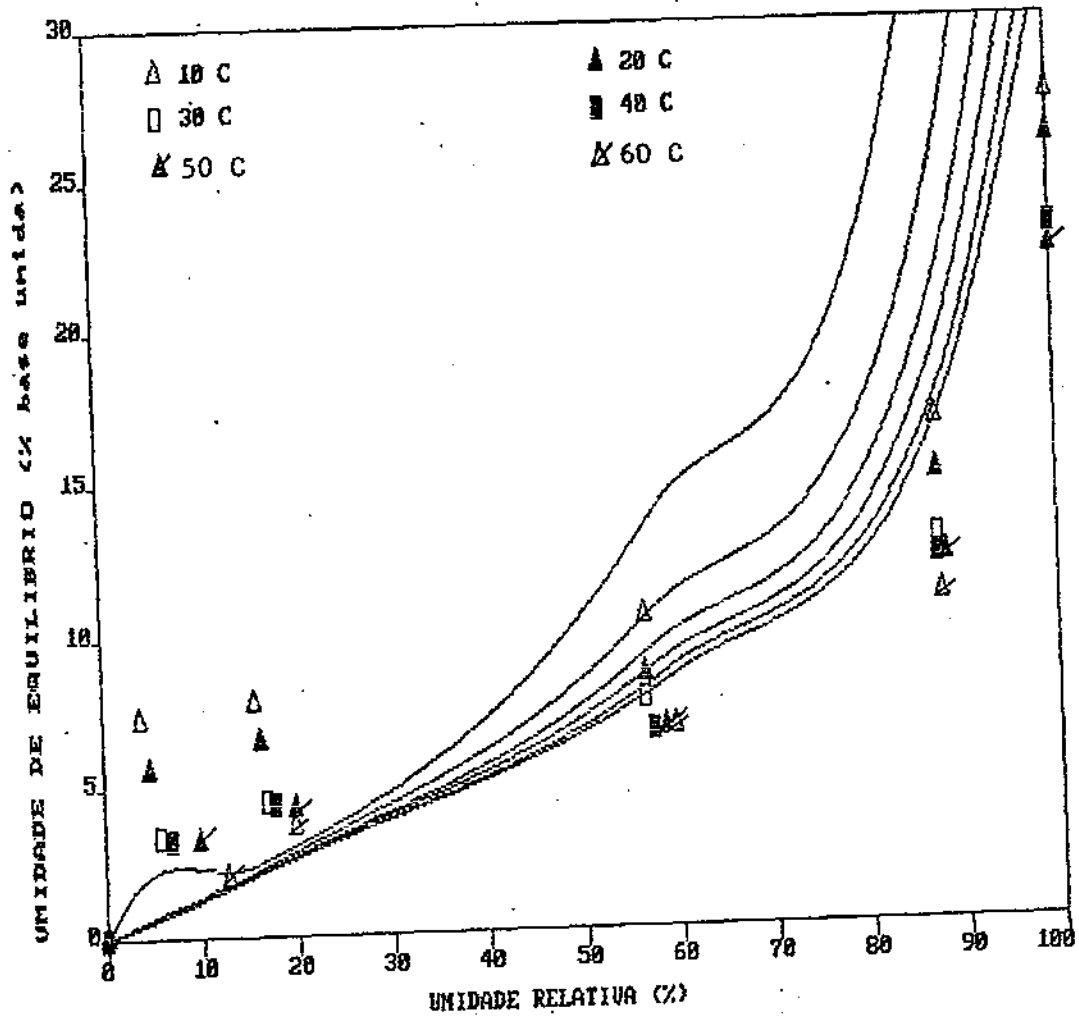


FIGURA 13 Isotermas de desorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão não linear.

UFPA/BIBLIOTECA/PRAI

ISOTERMAS DE DESSORCAO DO MILHO BR - 451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 832 - Tel. (31) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 14 Isothermas de desorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Henderson modificada, utilizando regressão não linear.

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DO MILHO BR - 451

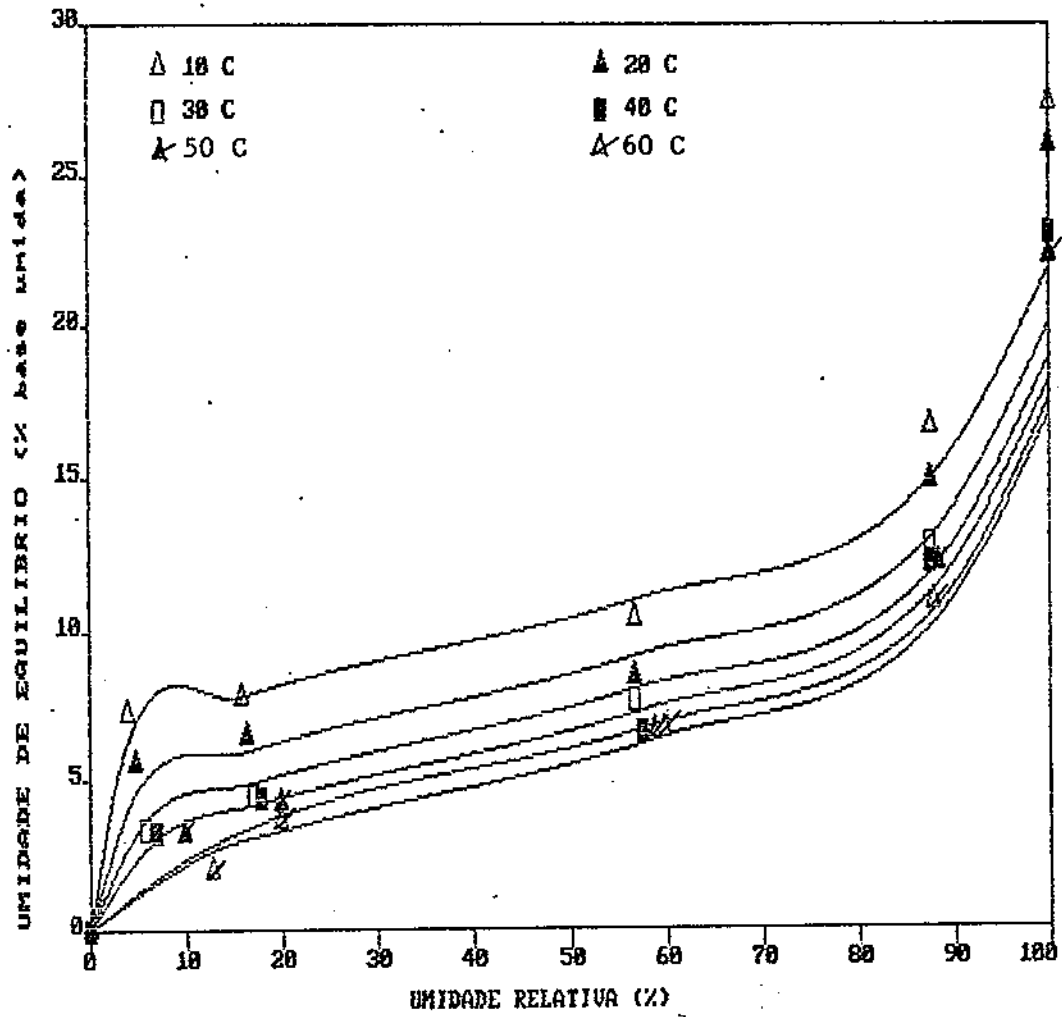
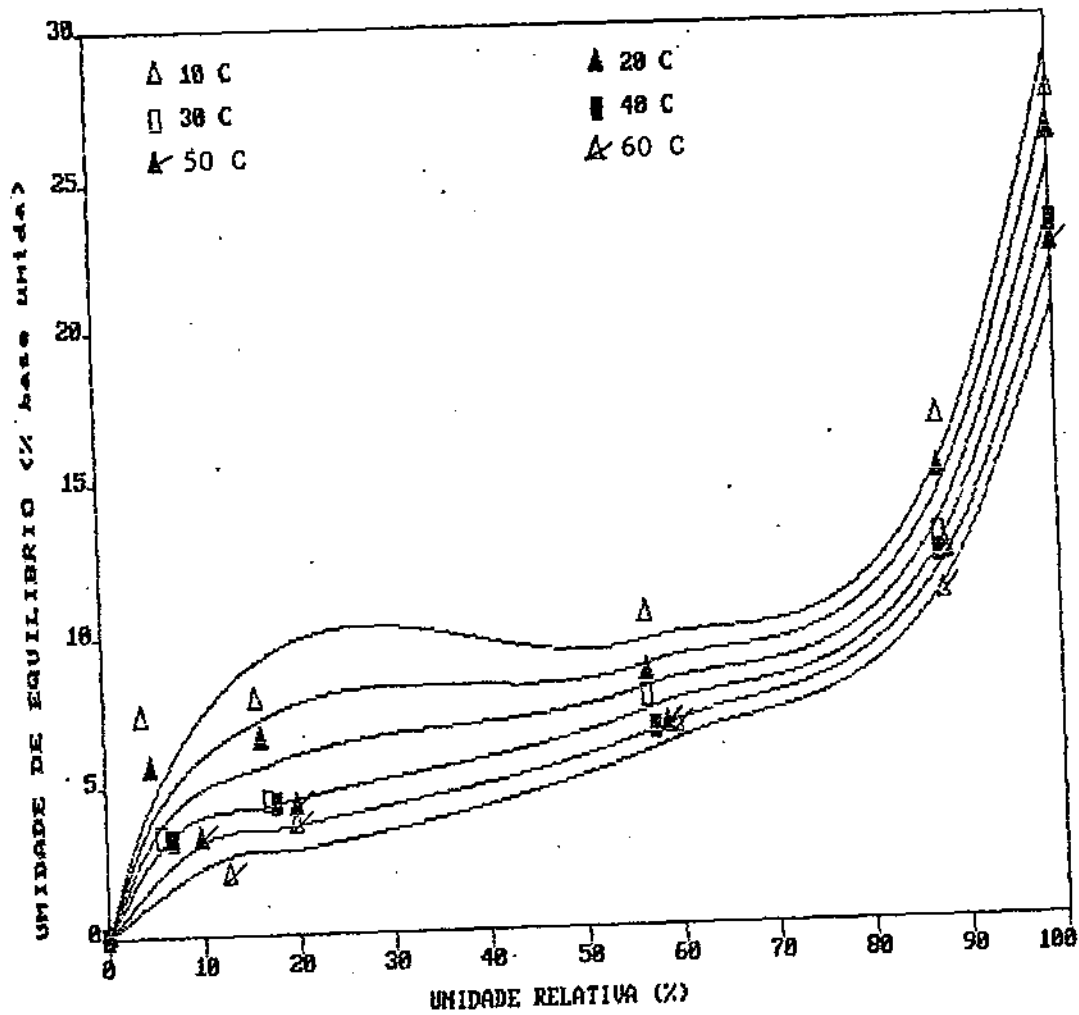


FIGURA 15 Isothermas de desorção do milho BR-451 estimadas pela equação de Chung-Pfost, utilizando regressão não linear.

ISOTERMAS DE DESSORCAO DO MILHO BR - 451



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - 141 (COP) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 16 Isotermas de dessecção do milho BR-451 estimadas pela equação de Roa, utilizando regressão não linear.

4.2. Histerese do milho BR - 451

As diferenças entre os teores de umidade de equilíbrio higroscópico, obtidas pelos fenômenos de sorção e dessorção, para as temperaturas de 10 a 60 °C e umidades relativas do ar de 0 a 100 % caracterizam a existência da histerese em sementes de milho BR - 451.

A Tabela 7. mostra o fenômeno de histerese às temperaturas supracitadas e umidades relativas de 0 a 100 % , em intervalos de 10 pontos percentuais, obtidos por interpolação gráfica. Nesta Tabela, verifica-se que as maiores diferenças estão entre 50 e 60 % de umidade relativa para as temperaturas estudadas, encontrando-se a máxima histerese de 4 pontos percentuais para a condição de umidade relativa de 60 % e temperatura de 10 °C. Estes fatos, também foram observados por HENDERSON (1970) e WHITE (1972) que trabalharam com arroz e milho, respectivamente e encontraram para 50 % de umidade relativa uma histerese máxima de 1,8 pontos percentuais para arroz e 2,6 pontos percentuais para milho, enquanto Hubbard *et alii*, citados por YOUNG & NELSON (1957) encontraram uma histerese máxima de 4 pontos percentuais para trigo.

Observa-se, ainda, que para as temperaturas e umidades relativas estudadas, a histerese deoresce com o aumento da temperatura tendo um forte efeito à temperatura de 10 °C, com um decréscimo acentuado a partir de 20 °C. Constata-se também que as diferenças entre os valores dos teores de umidade, obtidos pelos

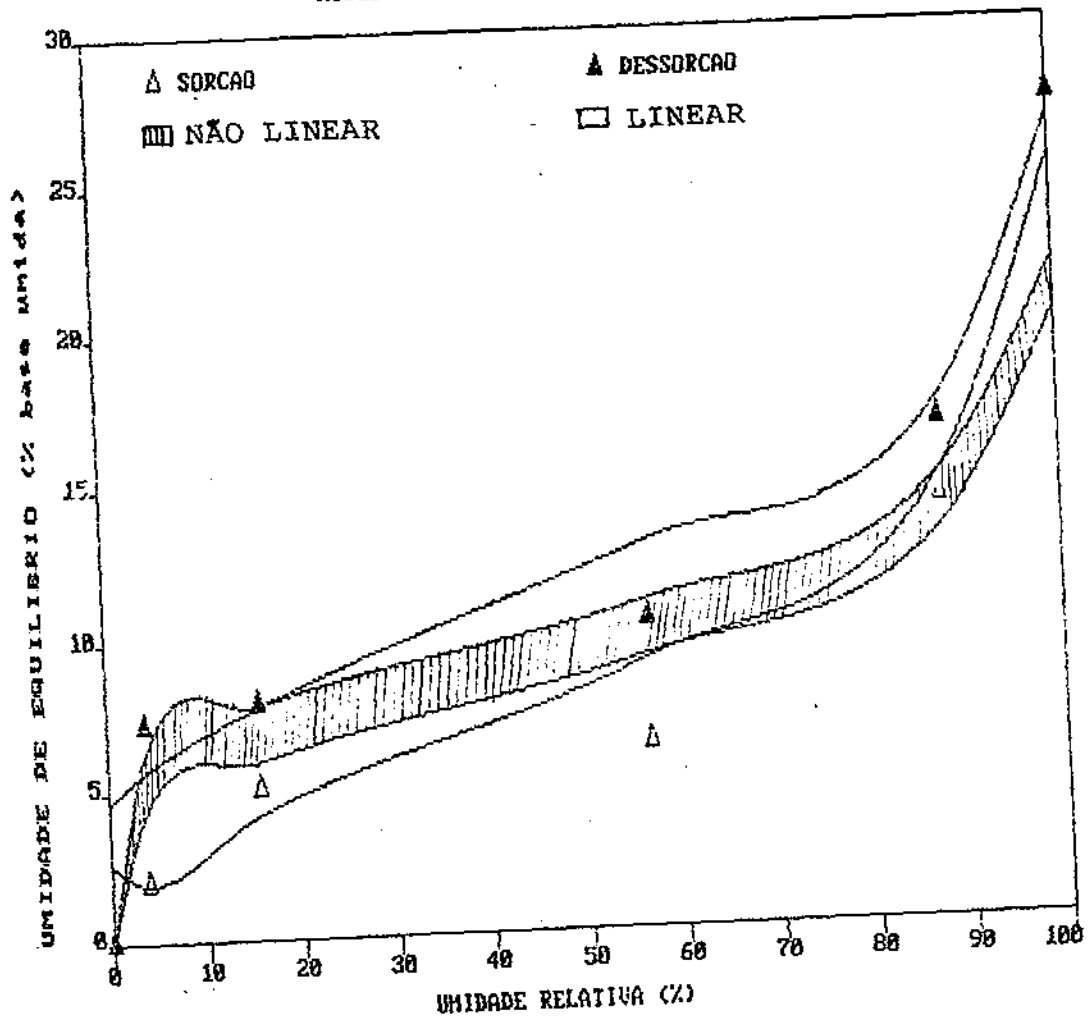
processos de sorção e dessorção, tendem a crescer de 0% de UR até umidades relativas médias (em torno de 60%) e voltam a decrescer para umidades relativas além de 60%. Tais efeitos foram verificados por CAVALCANTI MATA *et alii* (1985) em seu trabalho com feijão mulatinho.

As Figuras de 17 a 28 mostram a histerese segundo as equações de Chung-Pfost e Roa, que melhor ajustaram as curvas de sorção e dessorção. O ajuste das curvas de sorção e dessorção, por regressão linear e não linear, segundo os modelos de Henderson e Henderson modificado são mostradas em Figuras contidas no Apêndice C.

TABELA 7 - Diferenças entre os teores de umidade de equilíbrio higroscópico obtidos pelos fenômenos de sorção e des-sorção (Histerese) em sementes de milho BR-451.

Temperatura °C	10	20	30	40	50	60
Umidade Relativa						
10	3,95	3,00	0,75	1,25	1,50	0,4
20	3,00	2,25	0,90	0,90	1,20	0,87
30	3,25	2,50	1,50	1,00	1,25	1,00
40	3,50	2,50	1,70	0,85	1,25	1,00
50	3,75	2,50	2,00	1,00	1,40	1,20
60	4,00	2,18	1,87	0,62	1,40	1,00
70	3,50	2,00	1,25	0,32	1,25	0,70
80	3,00	1,50	0,75	0,00	1,25	0,20
90	1,50	0,90	0,20	0,00	0,65	0,00
100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 10 C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso 882 - 51.224-900 - 321-7222-R 355
 55.101 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 17 Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 10 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 20 °C

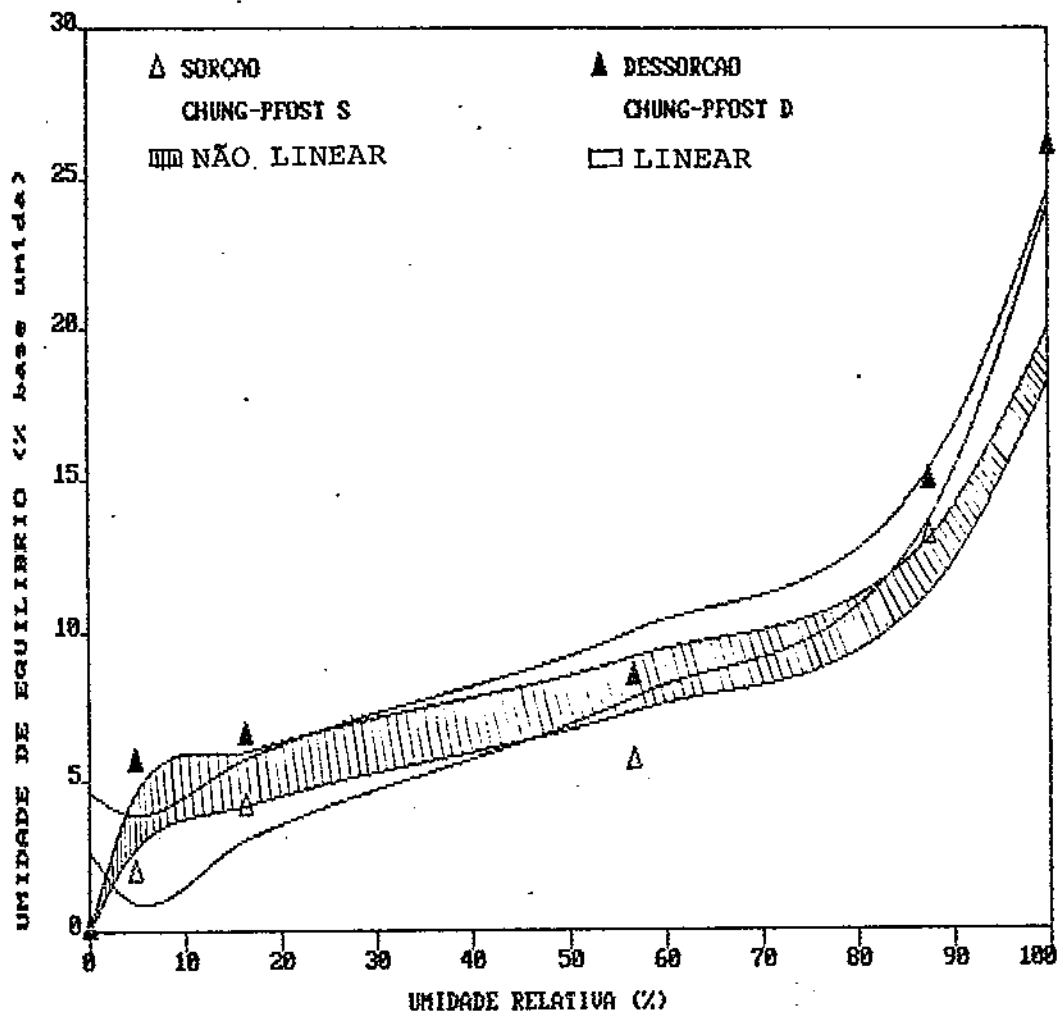
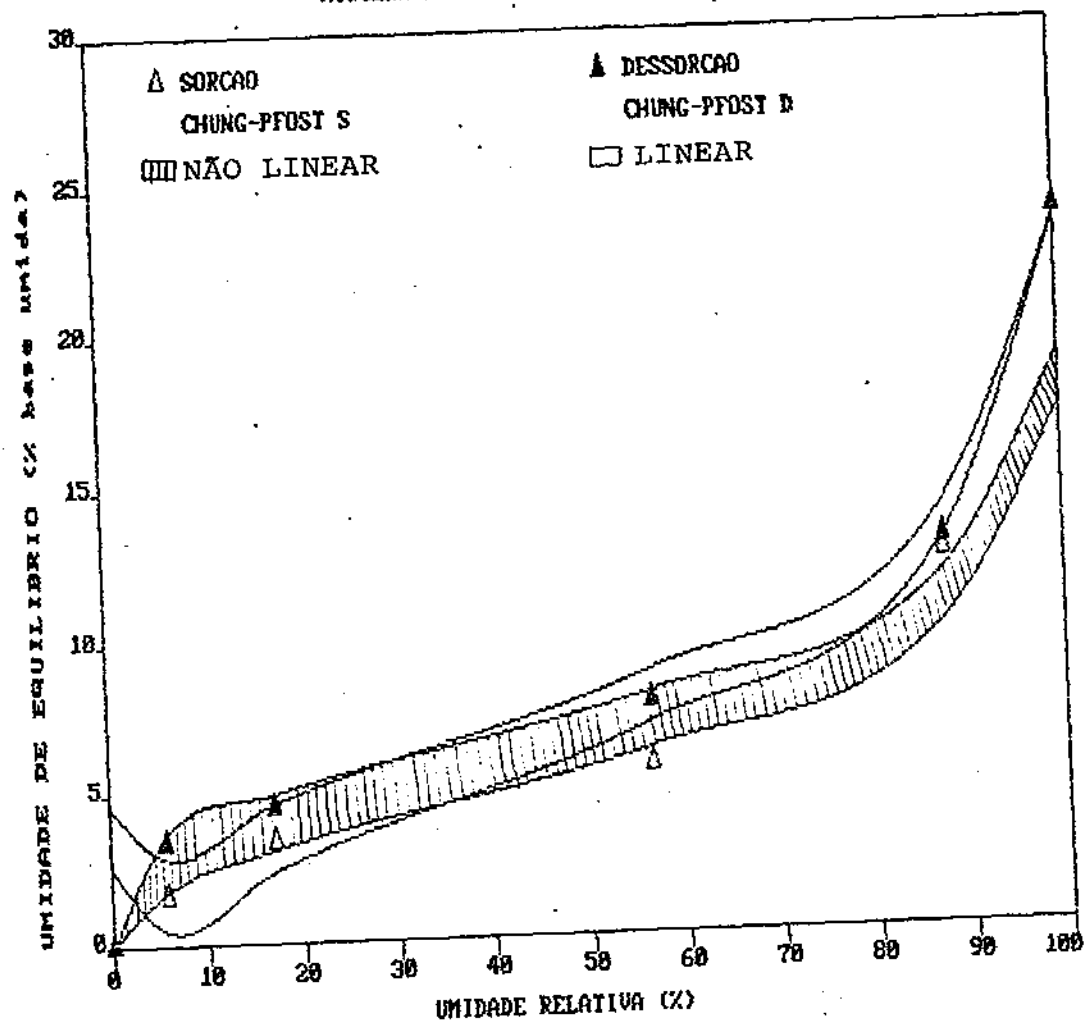


FIGURA 18 Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 20 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 30 C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - Tel (383) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 19 Isothermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear a 30 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 40 C

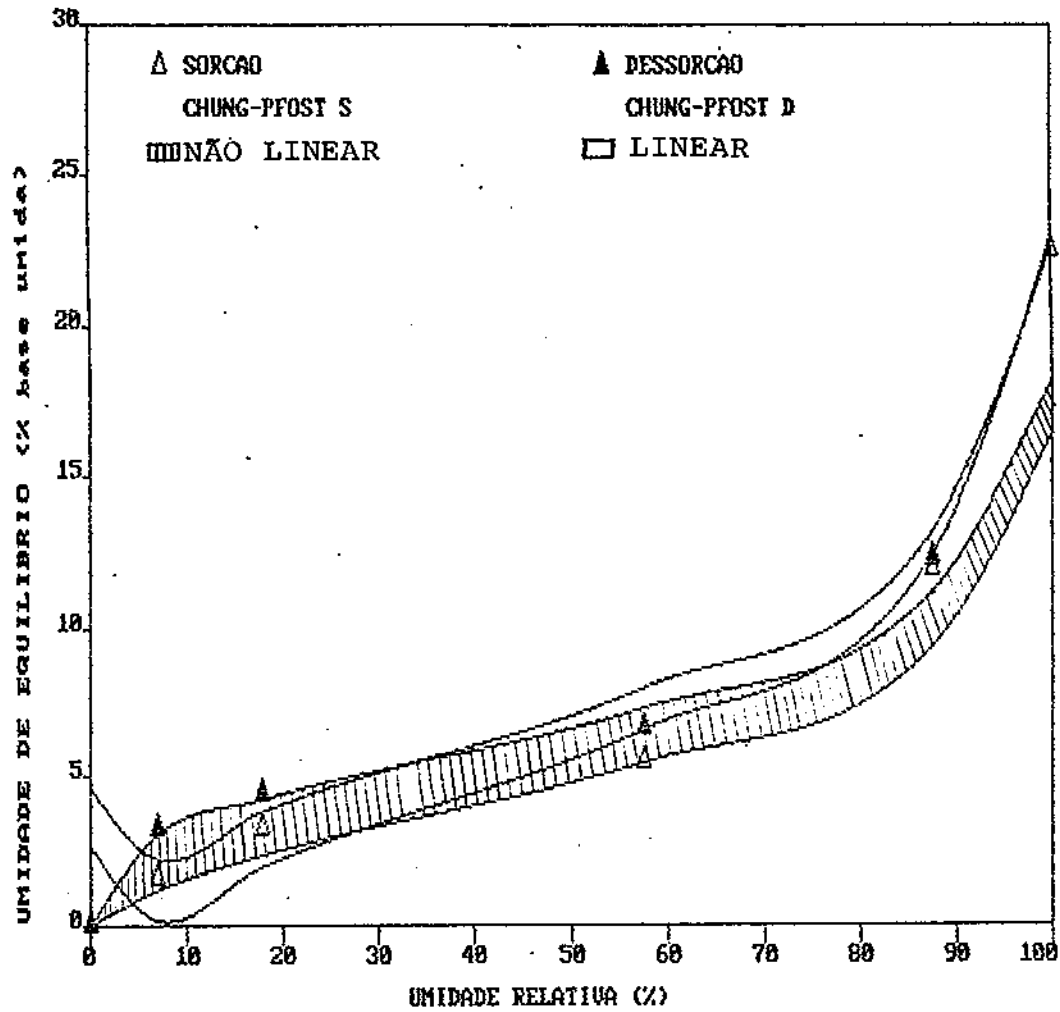
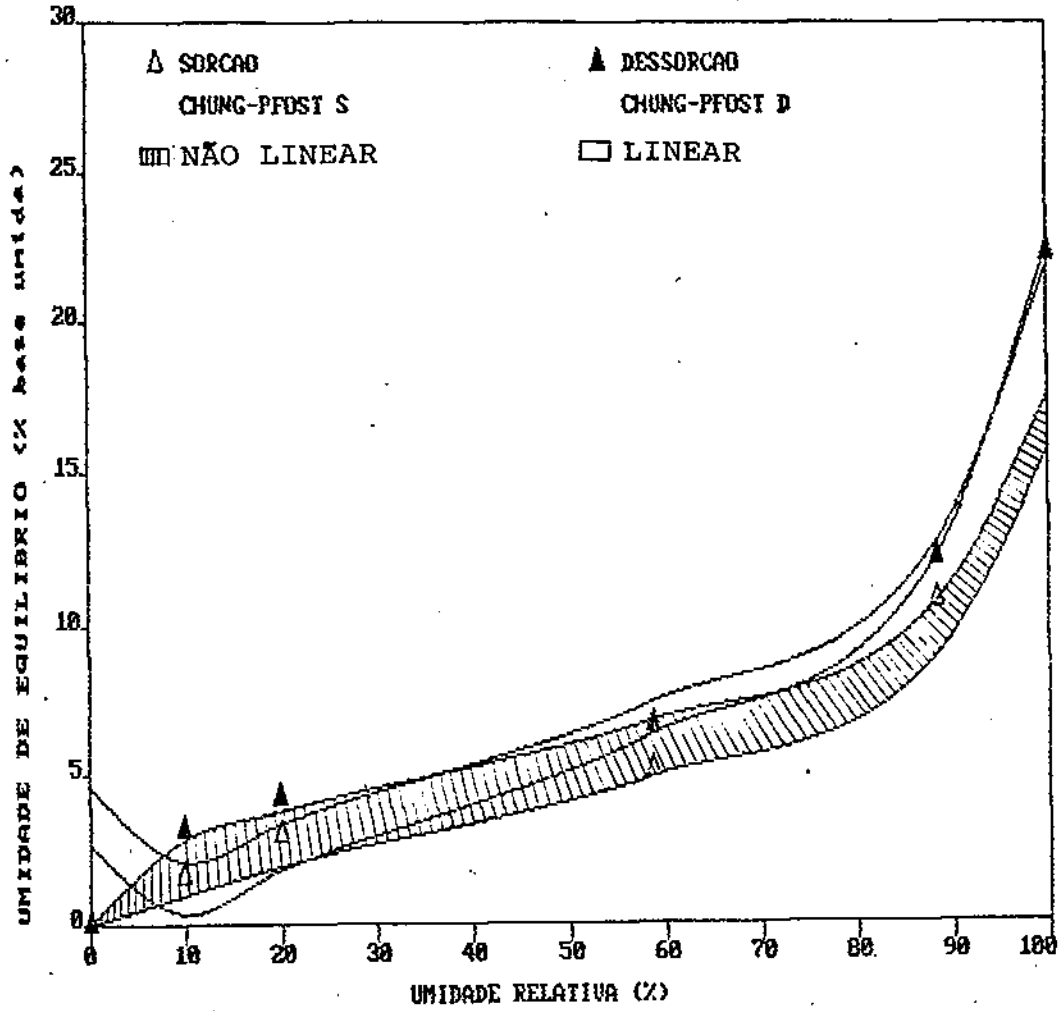


FIGURA 20 Isothermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 40 °C.

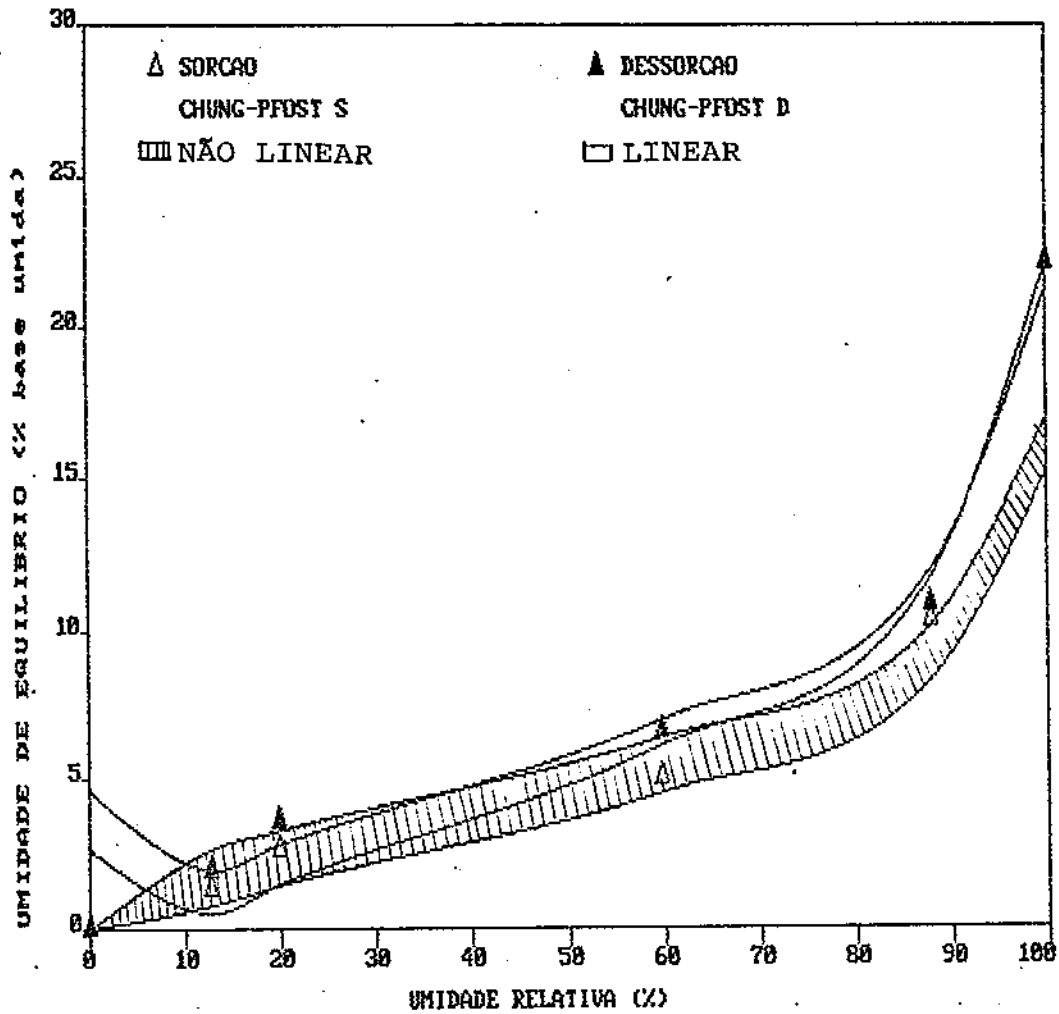
HISTERESE DO MILHO BR-451 A 50 C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 Tel. (83) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 21 Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 50 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 60 C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - Tel. (83) 321-7222-N 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 22 Isothermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Chung-Pfost utilizando regressão linear e não linear à 60 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 10 C

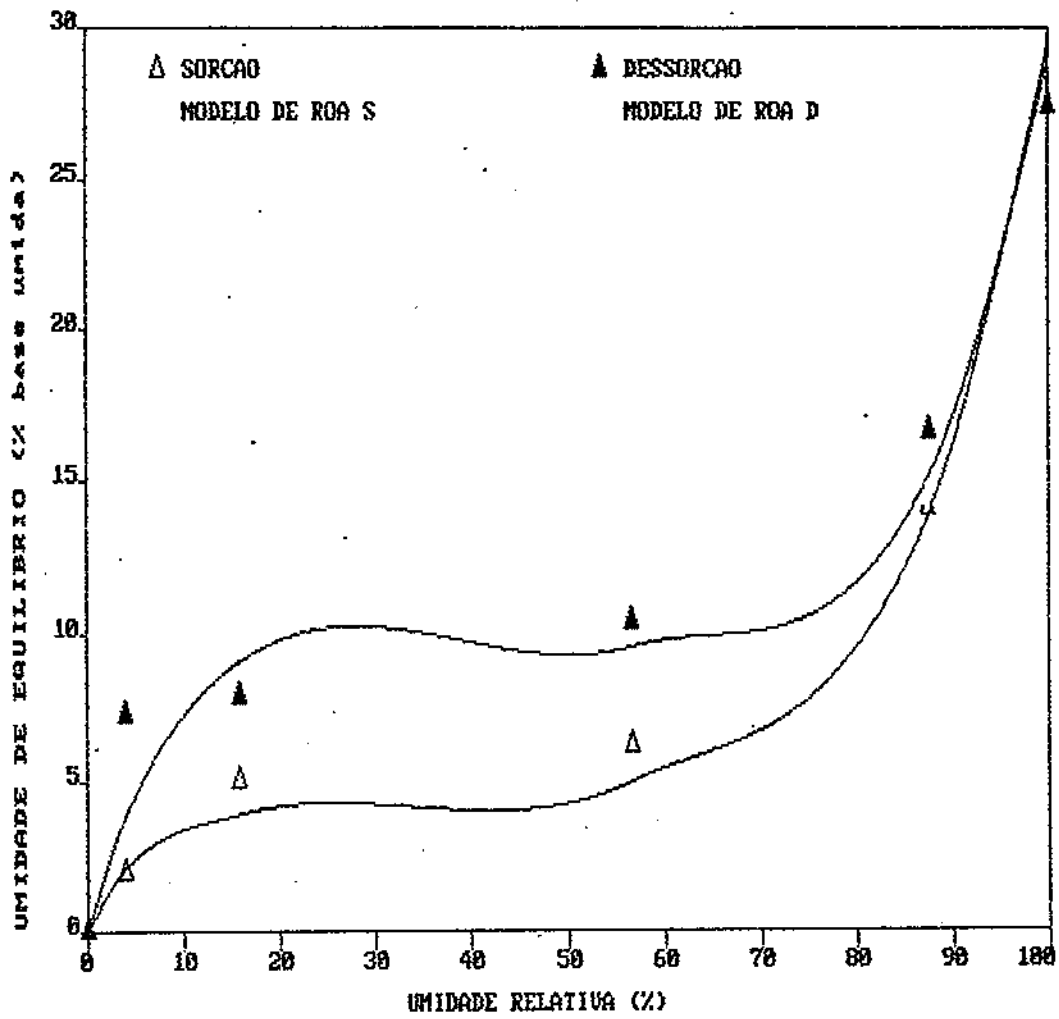
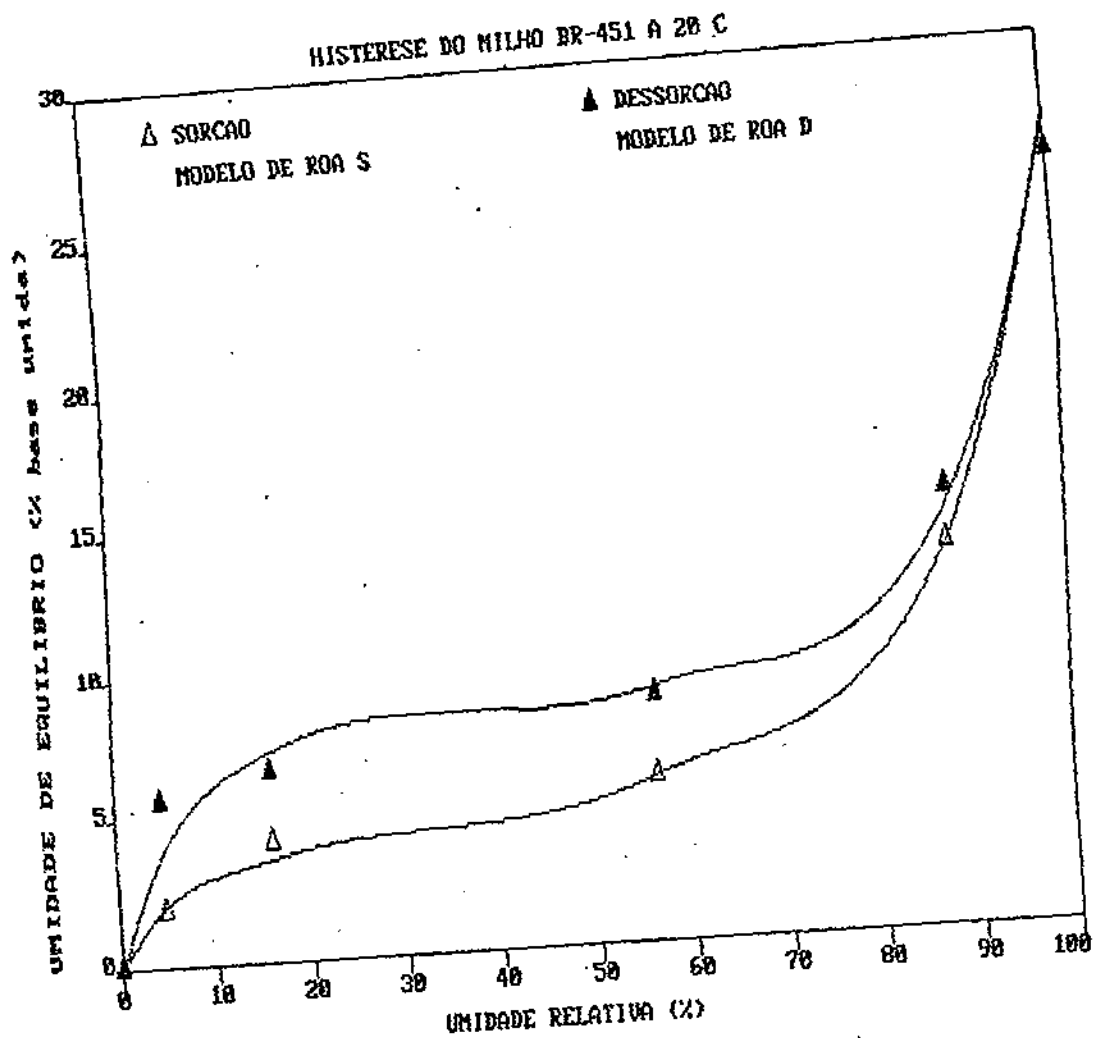


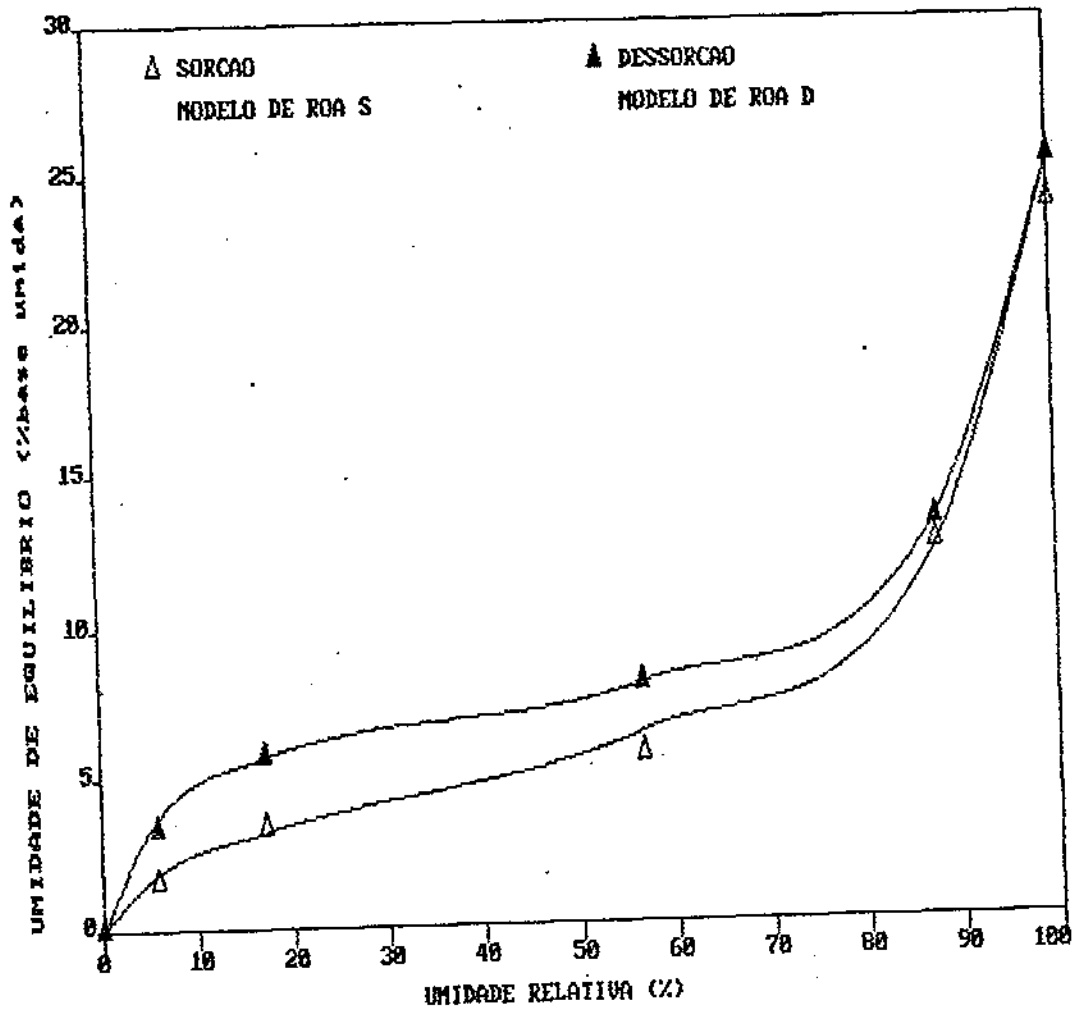
FIGURA 23 Isotermas de sorção e dessorção do milho BR- 451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 10 °C.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - Tel. (083) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 24 - Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fe-
 nômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa
 utilizando regressão não linear à 20 °C.

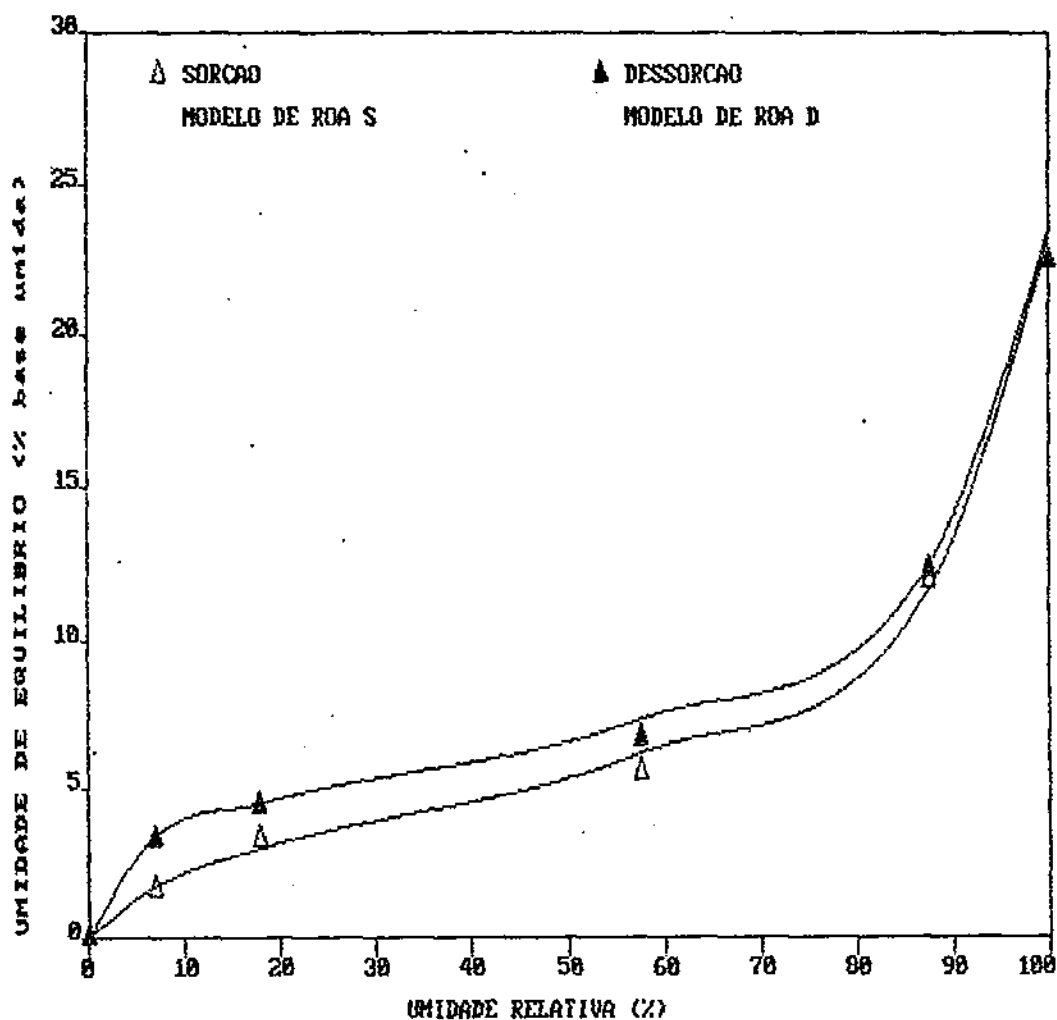
HISTERESE DO MILHO BR-451 A 30 °C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprício Veloso, 532 - Tel: (083) 321-7227-R 355
 58 050 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 25 Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão linear e não linear a 30 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 40 C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 682 - Tão (583) 321-7222-R 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 26 Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear a 40 °C.

HISTERESE DO MILHO BR- 451 50 C.

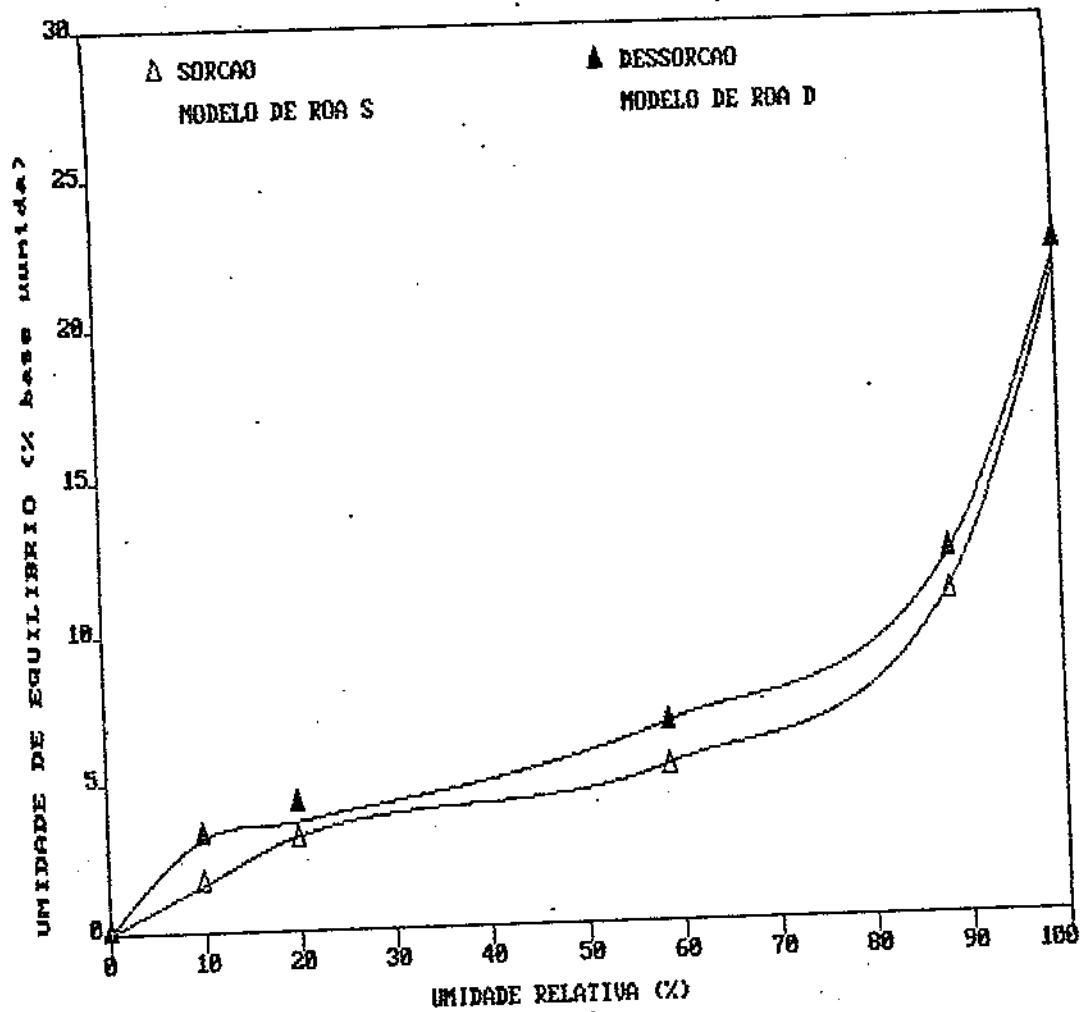
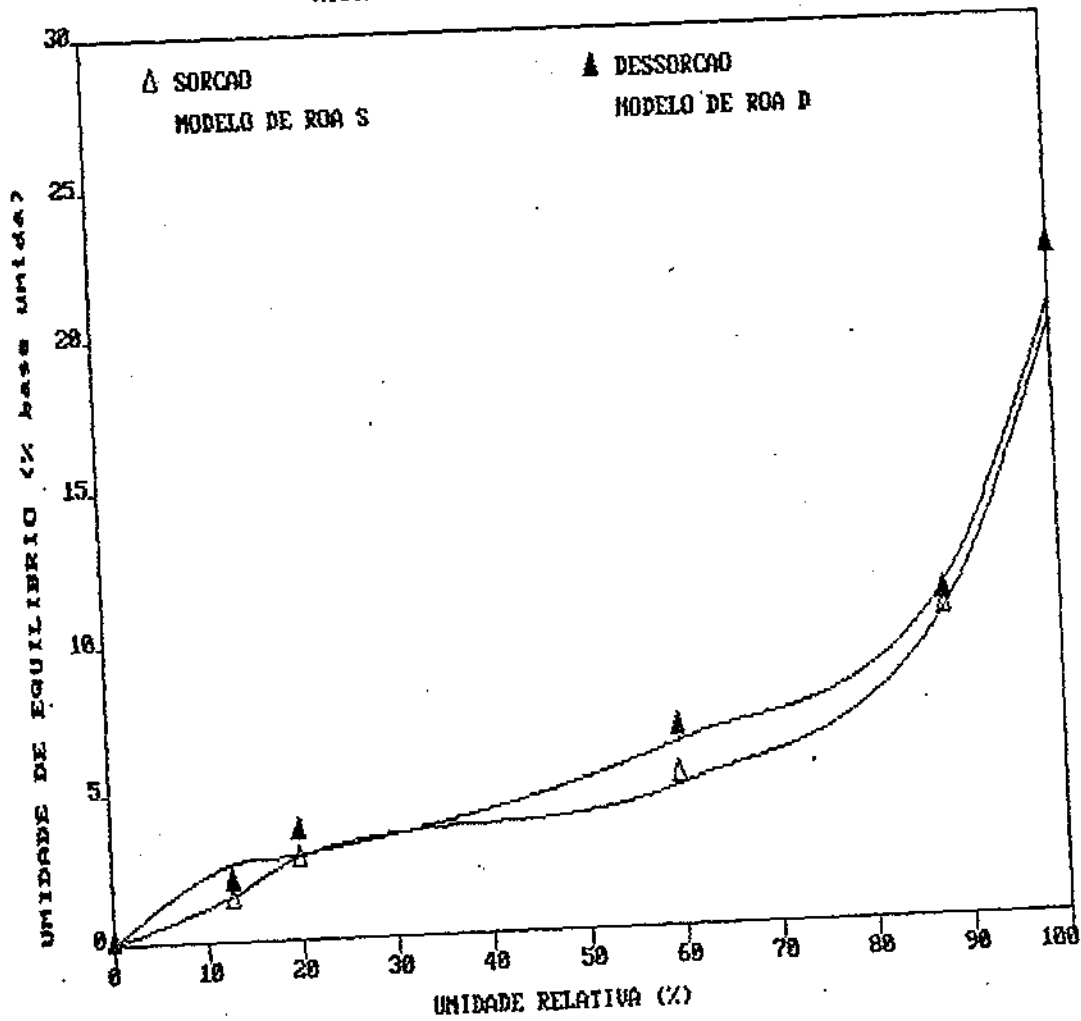


FIGURA 27 Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 50 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 60 °C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 832 Tel (083) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 28. Isotermas de sorção e dessorção do milho BR-451 e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Roa utilizando regressão não linear à 60 °C.

5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos nesta pesquisa experimental, onde procurou-se determinar as curvas de dessorção e sorção para as temperaturas de 10 a 60 °C e umidades relativas de 6 a 100% e conseqüentemente verificar-se o fenômeno de histerese em sementes de milho branco, variedade BR-451, podemos concluir que:

- O tempo necessário para que o milho BR-451 atinja o equilíbrio higroscópico, decresce com o acréscimo da temperatura de equilíbrio.

- Para as faixas de temperaturas e umidades relativas estudadas, a umidade de equilíbrio é maior quando obtida pelo processo de dessorção do que pelo processo de sorção, logo há evidência do fenômeno de histerese.

- A máxima histerese encontrada em sementes de milho BR-451, foi de 4 pontos percentuais de umidade (b.u.) à temperatura de 10 °C e umidade relativa de 60% e a mínima foi de 0,2 pontos percentuais de umidade (b.u.) à temperatura de 60 °C e umidade relativa de 80%.

- Para as condições de temperaturas e umidades relativas estudadas, a histerese decresce com o aumento da temperatura tendo um forte efeito à temperatura de 10 °C, com um decréscimo acentuado a partir de 20 °C.

- As diferenças entre os teores de umidade, obtidos pelas curvas de sorção e dessorção (histerese), crescem de 10% U.R. até 60% U.R. e decrescem desta umidade relativa até 90% tendendo a anular-se ao atingir 100% de U.R.

- Das equações estudadas, a que melhor se ajustaram às isotermas de dessorção foram a de Roa e Chung-Pfost obtidas por regressão não linear e para as isotermas de sorção a melhor equação foi a de Roa limitada na faixa de 40 a 60 °C.

- As equações de Henderson e Henderson Modificada não representam satisfatoriamente os dados experimentais.

SUGESTORES

Para futuros trabalhos sugerimos:

- Não submeter uma mesma solução de ácido sulfúrico mais que 2 (duas) vezes à obtenção de umidade de equilíbrio, principalmente para temperaturas acima de 20 °C.

- Fazer pesagens com a menor frequência possível.

- Usar material não corrosivo e não higroscópico para confecção das cestas que conterão as amostras.

- Fazer tratamentos das sementes contra fungos, para as condições de temperaturas acima de 20 °C e umidades relativas acima de 85%.

- Determinar a umidade relativa dentro dos recipientes no início e no final dos testes e fazer as devidas correções.

- Colocar amostras correspondentes a uma camada de sementes na espessura de um grão, evitando a superposição.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Rua Aprígio Valseca, 582 Tel. (633) 321 7222-N 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AYERST, G. Determination of water activity of some hygroscopic food materials by a dew-point method. J. Science Food Agricultural. v. 6. p. 71-78, 1965.
- ALAM, A.; SHOVE, G.G. Hygroscopicity and thermal properties of soybeans. Transaction of the ASAE, St. Joseph, Michigan, v. 16, n. 4, p. 707-709, 1973.
- BACH, D. B. Curvas de equilibrio higroscópico de feijão preto. Viçosa-MG, UFV, 1979. 39p. (Tese Mestrado).
- BROOKER, D.R.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Drying cereal grains. Westport, Connecticut. AVI PUBLISHING COMPANY, 1974. 265 p.
- CAMPELO JUNIOR, J.H. Modelo simplificado de equilibrio higroscópico. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa-MG, v. 8, n. 1, 2, p. 32-34, 1983.
- CAVALCANTI MATA, M.E.R.M.; MARTINS, J.H.; ARAGAO, R.F. Estudo da higroscopicidade das vagens e sementes de algaroba (Prosopis juliflora (SW). DC). Revista Nordestina de Armazenagem, Campina Grande-Pb, v. 1, n. 1, p. 33-54, 1984.

- CAVALCANTI MATA, M.E.R.M.; MARTINS, J.E.; ALMEIDA, F.A.C.
Histerese em sementes de feijão mulatinho (Phaseolus vulgaris
L.) variedade paulista. Revista Nordestina de Armazenagem,
Campina Grande-Pb, v.2 , n.2 , p.28-44, 1985.
- CHITTENDEN, C.H. Drving of single kernels and deep beds of
shelled corn. Wisconsin, University of Wisconsin, 1961. 214p.
(Tese Doutorado).
- CHUNG, D.S.; FOST, H.B. Adsorption and desorption of water
vapor by cereal grains and their products. Transactions of
the ASAE, St. Joseph, Michigan, v. 10, n. 4, p. 149-157, 1967.
- DAY, D.L.; NELSON, G.L. Dessorption isotherms for wheat.
Transactions of the ASAE, St. Joseph, Michigan, v. 8, n. 2, p.
293-297, 1965.
- DUSTAN, R.E.; CHUNG, D.S.; HODGES, T.O. Adsorption and
desorption characteristics of grains sorghuns. Transactions
of the ASAE, St. Joseph, Michigan, p. 72-317, 1972.
- EMBRAPA. Estudos de tecnologia de sementes. Manual de métodos
de pesquisa em feijão. Goiânia-Go, Centro Nacional de Arroz e
Feijão, 1976.
- FAO. Montly Bulletin of Statistics. Rome, v.4, n. 10, 1981.

- FARONI, L.R.D.A. Comparação de três sistemas de secagem e armazenamento de milho em fazendas. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa-MG, v. 7, n. 2, p. 45-41, 1982.
- GUSTAFSON, R.J. Equilibrium moisture of shelled corn from 50 °F to 155 °F. Urbana, Illionois, University of Illions, 1972. 63p. (Tese Mestrado).
- HALL, C.W. Drying forms corps. 7^a Ed. Westport, Connecticut. AVI PUBLISHING COMPANY, 1971. 335p.
- HALL, C.W.; RODRIGUES-ARIAS, J.H. Equilibrium moisture content of shelled corn. Agricultural Engineering, St. Joseph, Michigan, v. 39, n. 8, p. 466-470, 1958.
- HENDERSON, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. Agricultural Engineering, St. Joseph, Michigan, v. 33, n. 1, p. 29-32, 1952.
- HENDERSON, S.M. Equilibrium moisture content of small grain-hysteresis. Transactions of the ASAE, St. Joseph, Michigan, v. 13, n. 6, p. 762-764, 1970.
- HLINKA, I.; ROBINSON, A.D. Moisture and its measurement in storage of cereal grains and their products. American Association od Cereal Chemister, St. Paul, Minesota, 1954.

- HUBBARD, J.E.; FARLE, F.R.; SENTI, F.R. Moisture relations in wheat and corn. Cereal Chemistry, v. 34, n. 6, p. 422-432, 1957.
- IBGE. Anuário Estatístico do Brasil. Rio de Janeiro-RJ, 1980, v. 41. 840p.
- IBGE. Anuário Estatístico do Brasil. Rio de Janeiro-RJ, 1987/1988. v. 481. 1740p.
- ICEA. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola. Campinas-SP. 2ª Ed., v. II, 1973. p.
- KOSOSKI, A.R. Dois métodos comparando a obtenção do equilíbrio higroscópico dos grãos. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa-MG, v. 2, n. 2, p. 31-43, 1977.
- LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. Food Technology Vol. 22, no. 3, 1968.
- PFOST, H.B. et alli. Summarizing and reporting equilibrium moisture content data for grains. St. Joseph. Am. Soc. Agric. Engins, 1976.
- PINHEIRO FILHO, J.B. An experimental study of the effect of intermittent drying of soybeans on quality and rate of drying. Purdue, Purdue University, 1976. (Tese Doutorado).

RENAULT, D. Milho novo no campo. Revista Brasileira de Tecnologia. São Paulo-SP, V. 19, n. 10, p. 16-19, 1988.

ROA, G.; ROSSI, S.J. Determinação experimental de curvas de teor de umidade de equilíbrio mediante a medição da umidade relativa de equilíbrio. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa-MG, v. 2, n. 2, p. 17-22, 1977.

ROCKLAND, L.B. A new treatment of higroscopic equilibrio applications to walnuts (Julglauns Regla) and other foods. Journal of Food Science, Davis, California, v. 22, n. 1, p. 628-614, 1957.

SILVA, J.N.; PINHEIRO FILHO, J.B. Curvas de equilíbrio higroscópico do cacau. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa-MG, v. 4, n. 2, p. 31-38, 1979.

SINHA, R.N.; MUIR, W.E. Grain storage. Westport, Connecticut, AVI PUBLISHING COMPANY, 1973. 58p.

SINICIO, R.; ROA, G. Curvas de equilíbrio higroscópico para quinze produtos agrícolas. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa-MG, v. 4, n. 2, p. 45-55, 1979.

THOMPSON, H.J.; SHEED, C.K. Equilibrium moisture content and heat of vaporisation of shelled corn and wheat. Agricultural Engineerings, St. Joseph, Michigan, v. 35, n. 11, p. 786-788, 1954.

THOMPSON, T.F. Temporary storage of high. Moisture shelled corn using continuous aeration. Transactions of the ASAE, St. Joseph, v. 15, n. 2, p. 337-337, 1972.

WEAST, R.C. Handbook of Chemistry and Physics, p. 3-65/3-68, 1982-1983.

WHITE, G.M.; ROSS, I.J.; KLAIBER, J.D. J.D. Moisture equilibrium in mixing of shelled corn. Transaction of the ASAE, St. Joseph, Michigan, v. 15, n. 3, p. 508-509, 1972.

YOUNG, J.H.; NELSON, G.L. Theory of hysteresis between sorption and desorption isotherms in biological materials. Transactions of the ASAE, St. Joseph, Michigan, v. 10, n. 2, p. 260-263, 1967.

YOUNG, J.H. Sorption and desorption equilibrium moisture content isotherms of virginia type peanuts. Transactions of the ASAE, Oklahoma State University Atillwater, Oklahoma, n. 743034, 1974.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 852 - 511 (383) 321-7222-R 355
58.100 - Campina Grande - Paraíba

A P E N D I C E A

APENDICE A

WATFOR-77 V3.0 Copyright WATCOM Systems Inc. 1984,1988 91/10/15 19:09:59

Options: list,disk,xtype,terminal,extensions,warnings,check,arraycheck

```

1      PROGRAM MARG
C -----
2      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C -----
C      INTEGER M,N,MAXFEV,MODE,NPRINT,INFO,NFEV,LDFJAC
3      DIMENSION IPVT(16)
C -----
C      REAL FTOL,XTOL,GTOL,EPSFCN,FACTOR
4      DIMENSION X(16),FVEC(75),DIAG(16),FJAC(75,16),
          QTF(16), WA1(16),
          1 WA2(16),WA3(16),WA4(75), RESULT(75)
C -----
5      COMMON XDATO(75), X1DADO(75), X2DADO(75)
C -----
6      CHARACTER CHAR,LIMAGE*80
7      PARAMETER (CHAR='C')
C -----
8      EXTERNAL FCN
C -----
9      OPEN(1,FILE='DAUX')
10     OPEN(2,FILE='DATF')
11     OPEN(3,FILE='SALIDF')
C -----
C
12 400 READ(2,1001,END=401) LIMAGE
13 1001 FORMAT(A80)
14     IF(LIMAGE(1:1).NE.CHAR) WRITE(1,1001) LIMAGE
15     GO TO 400
16 401 REWIND 1
C -----
17     READ(1,500) M,N,FTOL,XTOL,GTOL,MAXFEV,EPSFCN,MODE,
          FACTOR,NPRINT,
          1 LDFJAC
C -----
C      LEER VALORES INICIALES DE LAS VARIABLES DE DECISION
18     READ(1,501) (X(I),I=1,M)
C      LEER VALORES INICIALES DE LOS MULTIPLICADORES DE PASO
19     READ(1,501) (DIAG(I),I=1,M)
C      LEER DATOS
20     READ(1,502) (X2DADO(I),I=1,M)
21     READ(1,502) (X1DADO(I),I=1,M)
22     READ(1,502) (XDADO(I),I=1,M)
C -----
23     CALL LMDIF(FCN,M,N,X,FVEC,FTOL,XTOL,GTOL,MAXFEV,
          EPSFCN,DIAG,MODE,
          * FACTOR,NPRINT,INFO,NFEV,FJAC,LDFJAC,IPVT,QTF,WA1,
          WA2,WA3,WA4)
C -----
24     WRITE(3,301) INFO,NFEV

```

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pr6-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso 812 - 51101-900 - 301 7221-R 355
 58100 - Campina Grande - Paraíba

```

25     WRITE(3,310) (I,X(I),I=1,N)
26     DO 1 I=1,N
27     T = X1DADO(I)
28     U = X2DADO(I)
29     RESULT(I) = 1.00 - DEXP(X(1)*T**X(2)*U**(X(3)*T**X(4)))
30     WRITE(3,503) T, U, XDATO(I),RESULT(I)
31 1    CONTINUE
C -----
C                                     FORMATOS
C -----
32 500  FORMAT(I5,I5,3F8.0,I5,F8.0,I5,F8.0,2I5)
33 501  FORMAT(10F8.0)
34 502  FORMAT(F8.2)
35 503  FORMAT(4F12.5)
36 301  FORMAT(15X,'INFO=',I3/15X,'NUMERO DE LLAMADAS A FCN=',I5/)
37 310  FORMAT(10X,'RESULTADOS X(I) OPTIMIZACION SEGUN ALGORITMO DE',
          1'LEVENBERG-MARQUARDT '//16(15X,'X(',I2,')',3X,F12.5/))
C -----
38     END
C -----

39     SUBROUTINE FCN(M,N,X,FVEC,IFLAG)
C -----
40     IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C -----
C     INTEGER M,N,IFLAG
C -----
41     DIMENSION X(N),FVEC(M)
C -----
42     COMMON XDA(75), X1DADO(75), X2DADO(75)
C -----
C
C
43     DO 1 I=1,M
44     T = X1DADO(I)
45     U = X2DADO(I)
46     FVEC(I) = 1.00 - DEXP(X(1)*T**X(2)*U**(X(3)*T**X(4)))
          AXDA(I)
47 1    CONTINUE
48     WRITE(*,1000)
49 1000 FORMAT(1X,'LLAMADA DE FUNCION FCN')
C -----
50     RETURN
51     END
C -----
C
C -----

52     SUBROUTINE LMDIF(FCN,M,N,X,FVEC,FTOL,XTOL,GTOL,MAXFEV,EPSFCN,
          *          DIAG,MODE,FACTOR,NPRINT,INFO,NFEV,FJAC,
          *          LDFJAC,IPVT,QTF,WA1,WA2,WA3,WA4)
C -----
53     IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C -----
C     INTEGER M,N,MAXFEV,MODE,NPRINT,INFO,NFEV,LDFJAC

```

```

54      INTEGER IPVT(N)
C -----
C      REAL FTOL,XTOL,GTOL,EPSCFN,FACTOR
55      DIMENSION X(N),FVEC(M),DIAG(N),FJAC(LDFJAC,N),QTF(N),WA1(N),
*      WA2(N),WA3(N),WA4(M)
C -----
56      EXTERNAL FCN
C -----
C
C      SUBROUTINE LMDIF
C
C      THE PURPOSE OF LMDIF IS TO MINIMIZE THE SUM OF THE SQUARES OF
C      M NONLINEAR FUNCTIONS IN N VARIABLES BY A MODIFICATION OF
C      THE LEVENBERG-MARQUARDT ALGORITHM. THE USER MUST PROVIDE A
C      SUBROUTINE WHICH CALCULATES THE FUNCTIONS. THE JACOBIAN IS
C      THEN CALCULATED BY A FORWARD-DIFFERENCE APPROXIMATION.
C
C      THE SUBROUTINE STATEMENT IS
C
C      SUBROUTINE LMDIF(FCN,M,N,X,FVEC,FTOL,XTOL,GTOL,MAXFEV,EPSCFN,
C                      DIAG,MODE,FACTOR,NPRINT,INFO,NFEV,FJAC,
C                      LDFJAC,IPVT,QTF,WA1,WA2,WA3,WA4)
C
C      WHERE
C
C      FCN IS THE NAME OF THE USER-SUPPLIED SUBROUTINE WHICH
C      CALCULATES THE FUNCTIONS. FCN MUST BE DECLARED
C      IN AN EXTERNAL STATEMENT IN THE USER CALLING
C      PROGRAM, AND SHOULD BE WRITTEN AS FOLLOWS.
C
C      SUBROUTINE FCN(M,N,X,FVEC,IFLAG)
C      INTEGER M,N,IFLAG
C      REAL X(N),FVEC(M)
C      -----
C      CALCULATE THE FUNCTIONS AT X AND
C      RETURN THIS VECTOR IN FVEC.
C      -----
C      RETURN
C      END
C
C      THE VALUE OF IFLAG SHOULD NOT BE CHANGED BY FCN UNLESS
C      THE USER WANTS TO TERMINATE EXECUTION OF LMDIF.
C      IN THIS CASE SET IFLAG TO A NEGATIVE INTEGER.
C
C      M IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE NUMBER
C      OF FUNCTIONS.
C
C      N IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE NUMBER
C      OF VARIABLES. N MUST NOT EXCEED M.
C
C      X IS AN ARRAY OF LENGTH N. ON INPUT X MUST CONTAIN
C      AN INITIAL ESTIMATE OF THE SOLUTION VECTOR. ON OUTPUT X
C      CONTAINS THE FINAL ESTIMATE OF THE SOLUTION VECTOR.
C
C      FVEC IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH M WHICH CONTAINS

```

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 832 - T. I. (383) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

C THE FUNCTIONS EVALUATED AT THE OUTPUT X.
 C
 C FTOL IS A NONNEGATIVE INPUT VARIABLE. TERMINATION
 C OCCURS WHEN BOTH THE ACTUAL AND PREDICTED RELATIVE
 C REDUCTIONS IN THE SUM OF SQUARES ARE AT MOST FTOL.
 C THEREFORE, FTOL MEASURES THE RELATIVE ERROR DESIRED
 C IN THE SUM OF SQUARES.
 C
 C XTOL IS A NONNEGATIVE INPUT VARIABLE. TERMINATION
 C OCCURS WHEN THE RELATIVE ERROR BETWEEN TWO CONSECUTIVE
 C ITERATES IS AT MOST XTOL. THEREFORE, XTOL MEASURES THE
 C RELATIVE ERROR DESIRED IN THE APPROXIMATE SOLUTION.
 C
 C GTOL IS A NONNEGATIVE INPUT VARIABLE. TERMINATION
 C OCCURS WHEN THE COSINE OF THE ANGLE BETWEEN FVEC AND
 C ANY COLUMN OF THE JACOBIAN IS AT MOST GTOL IN ABSOLUTE
 C VALUE. THEREFORE, GTOL MEASURES THE ORTHOGONALITY
 C DESIRED BETWEEN THE FUNCTION VECTOR AND THE COLUMNS
 C OF THE JACOBIAN.
 C
 C MAXFEV IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE. TERMINATION
 C OCCURS WHEN THE NUMBER OF CALLS TO FCN IS AT LEAST
 C MAXFEV BY THE END OF AN ITERATION.
 C
 C EPSFCN IS AN INPUT VARIABLE USED IN DETERMINING A
 C SUITABLE STEP LENGTH FOR THE FORWARD-DIFFERENCE
 C APPROXIMATION. THIS APPROXIMATION ASSUMES THAT THE
 C RELATIVE ERRORS IN THE FUNCTIONS ARE OF THE ORDER OF
 C EPSFCN. IF EPSFCN IS LESS THAN THE MACHINE PRECISION,
 C IT IS ASSUMED THAT THE RELATIVE ERRORS IN THE FUNC
 C TIONS ARE OF THE ORDER OF THE MACHINE PRECISION.
 C
 C DIAG IS AN ARRAY OF LENGTH N. IF MODE = 1 (SEE
 C BELOW), DIAG IS INTERNALLY SET. IF MODE = 2, DIAG
 C MUST CONTAIN POSITIVE ENTRIES THAT SERVE AS
 C MULTIPLICATIVE SCALE FACTORS FOR THE VARIABLES.
 C
 C MODE IS AN INTEGER INPUT VARIABLE. IF MODE = 1, THE
 C VARIABLES WILL BE SCALED INTERNALLY. IF MODE = 2,
 C THE SCALING IS SPECIFIED BY THE INPUT DIAG. OTHER
 C VALUES OF MODE ARE EQUIVALENT TO MODE = 1.
 C
 C FACTOR IS A POSITIVE INPUT VARIABLE USED IN DETERMINING
 C THE INITIAL STEP BOUND. THIS BOUND IS SET TO THE
 C PRODUCT OF FACTOR AND THE EUCLIDEAN NORM OF DIAG*X IF
 C NONZERO, OR ELSE TO FACTOR ITSELF. IN MOST CASES FACTOR
 C SHOULD LIE IN THE INTERVAL (.1,100.). 100. IS A
 C GENERALLY VALUE.
 C
 C NPRINT IS AN INTEGER INPUT VARIABLE THAT ENABLES
 C CONTROLLED PRINTING OF ITERATES IF IT IS POSITIVE.
 C IN THIS CASE, FCN IS CALLED WITH IFLAG = 0 AT THE
 C BEGINNING OF THE FIRST
 C ITERATION AND EVERY NPRINT ITERATIONS THEREAFTER AND
 C IMMEDIATELY PRIOR TO RETURN, WITH X AND FVEC AVAILABLE

C FOR PRINTING. IF NPRINT IS NOT POSITIVE, NO SPECIAL
 C CALLS OF FCN WITH IFLAG = 0 ARE MADE.
 C
 C INFO IS AN INTEGER OUTPUT VARIABLE. IF THE USER HAS
 C TERMINATED EXECUTION, INFO IS SET TO THE (NEGATIVE)
 C VALUE OF IFLAG. SEE DESCRIPTION OF FCN. OTHERWISE,
 C INFO IS SET AS FOLLOWS.
 C
 C INFO = 0 IMPROPER INPUT PARAMETERS.
 C
 C INFO = 1 BOTH ACTUAL AND PREDICTED RELATIVE REDUCTIONS
 C IN THE SUM OF SQUARES ARE AT MOST FTOL.
 C
 C INFO = 2 RELATIVE ERROR BETWEEN TWO CONSECUTIVE ITERATES
 C IS AT MOST XTOL.
 C
 C INFO = 3 CONDITIONS FOR INFO = 1 AND INFO = 2 BOTH HOLD.
 C
 C INFO = 4 THE COSINE OF THE ANGLE BETWEEN FVEC AND ANY
 C COLUMN OF THE JACOBIAN IS AT MOST GTOL IN
 C ABSOLUTE VALUE.
 C
 C INFO = 5 NUMBER OF CALLS TO FCN HAS REACHED OR
 C EXCEEDED MAXFEV.
 C
 C INFO = 6 FTOL IS TOO SMALL. NO FURTHER REDUCTION IN
 C THE SUM OF SQUARES IS POSSIBLE.
 C
 C INFO = 7 XTOL IS TOO SMALL. NO FURTHER IMPROVEMENT IN
 C THE APPROXIMATE SOLUTION X IS POSSIBLE.
 C
 C INFO = 8 GTOL IS TOO SMALL. FVEC IS ORTHOGONAL TO THE
 C COLUMNS OF THE JACOBIAN TO MACHINE PRECISION.
 C
 C NFEV IS AN INTEGER OUTPUT VARIABLE SET TO THE NUMBER OF
 C CALLS TO FCN.
 C
 C FJAC IS AN OUTPUT M BY N ARRAY. THE UPPER N BY N SUBMATRIX
 C OF FJAC CONTAINS AN UPPER TRIANGULAR MATRIX R WITH
 C DIAGONAL ELEMENTS OF NONINCREASING MAGNITUDE SUCH THAT
 C
 C
$$P^T (JAC * JAC) P = R^T R,$$
 C
 C WHERE P IS A PERMUTATION MATRIX AND JAC IS THE FINAL
 C CALCULATED JACOBIAN. COLUMN J OF P IS COLUMN IPVT(J)
 C (SEE BELOW) OF THE IDENTITY MATRIX. THE LOWER TRAPEZOIDAL
 C PART OF FJAC CONTAINS INFORMATION GENERATED DURING
 C THE COMPUTATION OF R.
 C
 C LDFJAC IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE NOT LESS THAN M
 C WHICH SPECIFIES THE LEADING DIMENSION OF THE ARRAY FJAC.
 C
 C IPVT IS AN INTEGER OUTPUT ARRAY OF LENGTH N. IPVT
 C DEFINES A PERMUTATION MATRIX P SUCH THAT $JAC * P = Q * R,$

```

C      WHERE JAC IS THE FINAL CALCULATED JACOBIAN, Q IS
C      ORTHOGONAL (NOT STORED), AND R IS UPPER TRIANGULAR
C      WITH DIAGONAL ELEMENTS OF NONINCREASING MAGNITUDE.
C      COLUMN J OF P IS COLUMN IPVT(J) OF THE IDENTITY MATRIX.
C
C      QTF IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH CONTAINS
C      THE FIRST N ELEMENTS OF THE VECTOR (Q TRANSPOSE)*FVEC.
C
C      WA1, WA2, AND WA3 ARE WORK ARRAYS OF LENGTH N.
C
C      WA4 IS A WORK ARRAY OF LENGTH M.
C
C      SUBPROGRAMS CALLED
C
C      USER-SUPPLIED ..... FCN
C
C      MINPACK-SUPPLIED ... SPMPAR,ENORM,FDJAC2,LNPAR,QRFAC
C
C      FORTRAN-SUPPLIED ... DABS,DMAX1,DMIN1,DSQRT,MOD
C
C      ARGONNE NATIONAL LABORATORY. MINPACK PROJECT. MARCH 1980.
C      BURTON S. GARBOW, KENNETH E. HILLSTROM, JORGE J. MORE
C
C      *****
C      INTEGER I,IFLAG,ITER,J,L
C      REAL ACTRED,DELTA,DIRDER,EFSMCH, FNORM, FNORM1, GNORM, ONE, PAR,
C      *   FNORM,FRERED,F1,P5,P25,P75,P0001,RATIO,SUM,TEMP,TEMP1,
C      *   TEMP2,XNORM,ZERO
C      REAL SPMPAR,ENORM
57     EXTERNAL SPMPAR,ENORM
58     DATA ONE,P1,P5,P25,P75,P0001,ZERO
      *   /1.0D0,1.0D-1,5.0D-1,2.5D-1,7.5D-1,1.0D-4,0.0D0/
C
C      EFSMCH IS THE MACHINE PRECISION.
C
C      CALL S651('LMDIF ')
59     EFSMCH = SPMPAR(1)
C
60     INFO = 0
61     IFLAG = 0
62     NFEV = 0
C
C      CHECK THE INPUT PARAMETERS FOR ERRORS.
C
63     IF (N .LE. 0 .OR. M .LT. N .OR. LDFJAC .LT. M
      *   .OR. FTOL .LT. ZERO .OR. XTOL .LT. ZERO .OR. GTOL .
      *   LT. ZERO .OR. MAXFEV .LE. 0 .OR. FACTOR .LE. ZERO)
      *   GO TO 300
64     IF (MODE .NE. 2) GO TO 20
65     DO 10 J = 1, N
66         IF (DIAG(J) .LE. ZERO) GO TO 300
67     10 CONTINUE
68     20 CONTINUE
C
C      EVALUATE THE FUNCTION AT THE STARTING POINT

```

```

C      AND CALCULATE ITS NORM.
C
69      IFLAG = 1
70      CALL FCN(M,N,X,FVEC,IFLAG)
71      NFEV = 1
72      IF (IFLAG .LT. 0) GO TO 300
73      FNORM = ENORM(M,FVEC)
C
C      INITIALIZE LEVENBERG-MARQUARDT PARAMETER AND
C      ITERATION COUNTER.
C
74      PAR = ZERO
75      ITER = 1
C
C      BEGINNING OF THE OUTER LOOP.
C
76      30 CONTINUE
C
C      CALCULATE THE JACOBIAN MATRIX.
C
77      IFLAG = 2
78      CALL FDJAC2(FCN,M,N,X,FVEC,FJAC,LDFJAC,IFLAG,
99      EPSFCN,WA4)
79      NFEV = NFEV + N
80      IF (IFLAG .LT. 0) GO TO 300
C
C      IF REQUESTED, CALL FCN TO ENABLE PRINTING OF ITERATES.
C
81      IF (NPRINT .LE. 0) GO TO 40
82      IFLAG = 0
83      IF (MOD(ITER-1,NPRINT) .EQ. 0) CALL FCN(M,N,X,FVEC,IFLAG)
84      IF (IFLAG .LT. 0) GO TO 300
85      40 CONTINUE
C
C      COMPUTE THE QR FACTORIZATION OF THE JACOBIAN.
C
86      CALL QRFA(M,N,FJAC,LDFJAC,.TRUE.,IPVT,N,WA1,WA2,WA3)
C
C      ON THE FIRST ITERATION AND IF MODE IS 1, SCALE ACCORDING
C      TO THE NORMS OF THE COLUMNS OF THE INITIAL JACOBIAN.
C
87      IF (ITER .NE. 1) GO TO 80
88      IF (MODE .EQ. 2) GO TO 60
89      DO 50 J = 1, N
90          DIAG(J) = WA2(J)
91          IF (WA2(J) .EQ. ZERO) DIAG(J) = ONE
92      50 CONTINUE
93      60 CONTINUE
C
C      ON THE FIRST ITERATION, CALCULATE THE NORM OF THE SCALED X
C      AND INITIALIZE THE STEP BOUND DELTA.
C
94      DO 70 J = 1, N
95          WA3(J) = DIAG(J)*X(J)
96      70 CONTINUE

```

```

97      XNORM = ENORM(N,WA3)
98      DELTA = FACTOR*XNORM
99      IF (DELTA .EQ. ZERO) DELTA = FACTOR
100     80  CONTINUE
      C
      C      FORM (Q TRANSPOSE)*FVEC AND STORE THE FIRST N
      C      COMPONENTS IN
      C      QTF.
      C
101     DO 90 I = 1, M
102         WA4(I) = FVEC(I)
103     90  CONTINUE
104     DO 130 J = 1, N
105         IF (FJAC(J,J) .EQ. ZERO) GO TO 120
106         SUM = ZERO
107         DO 100 I = J, M
108             SUM = SUM + FJAC(I,J)*WA4(I)
109     100  CONTINUE
110         TEMP = -SUM/FJAC(J,J)
111         DO 110 I = J, M
112             WA4(I) = WA4(I) + FJAC(I,J)*TEMP
113     110  CONTINUE
114     120  CONTINUE
115         FJAC(J,J) = WA1(J)
116         QTF(J) = WA4(J)
117     130  CONTINUE
      C
      C      COMPUTE THE NORM OF THE SCALED GRADIENT.
      C
118     GNORM = ZERO
119     IF (FNORM .EQ. ZERO) GO TO 170
120     DO 160 J = 1, N
121         L = IPVT(J)
122         IF (WA2(L) .EQ. ZERO) GO TO 150
123         SUM = ZERO
124         DO 140 I = 1, J
125             SUM = SUM + FJAC(I,J)*(QTF(I)/FNORM)
126     140  CONTINUE
127         GNORM = DMAX1(GNORM,DABS(SUM/WA2(L)))
128     150  CONTINUE
129     160  CONTINUE
130     170  CONTINUE
      C
      C      TEST FOR CONVERGENCE OF THE GRADIENT NORM.
      C
131     IF (GNORM .LE. GTOL) INFO = 4
132     IF (INFO .NE. 0) GO TO 300
      C
      C      RESCALE IF NECESSARY.
      C
133     IF (MODE .EQ. 2) GO TO 190
134     DO 180 J = 1, N
135         DIAG(J) = DMAX1(DIAG(J),WA2(J))
136     180  CONTINUE
137     190  CONTINUE

```



```

C
C      BEGINNING OF THE INNER LOOP.
C
138 200  CONTINUE
C
C      DETERMINE THE LEVENBERG-MARQUARDT PARAMETER.
C
139      *  CALL LMPAR(N,FJAC,LDFJAC,IPVT,DIAG,RTF,DELTA,PAR,WA1,
C          WA2, WA3,WA4)
C
C      STORE THE DIRECTION P AND X + P. CALCULATE THE NORM
C      OF P.
C
140      DO 210 J = 1, N
141          WA1(J) = -WA1(J)
142          WA2(J) = X(J) + WA1(J)
143          WA3(J) = DIAG(J)*WA1(J)
144 210  CONTINUE
145      PNORM = ENORM(N,WA3)
C
C      ON THE FIRST ITERATION, ADJUST THE INITIAL STEP
C      BOUND.
C
146      IF (ITER .EQ. 1) DELTA = DMIN1(DELTA,PNORM)
C
C      EVALUATE THE FUNCTION AT X + P AND CALCULATE ITS
C      NORM.
C
147      IFLAG = 1
148      CALL FCN(M,N,WA2,WA4,IFLAG)
149      NFEV = NFEV + 1
150      IF (IFLAG .LT. 0) GO TO 300
151      FNORM1 = ENORM(M,WA4)
C
C      COMPUTE THE SCALED ACTUAL REDUCTION.
C
152      ACTRED = -ONE
153      IF (P1*FNORM1 .LT. FNORM) ACTRED = ONE
C          (FNORM1/FNORM)**2
C
C      COMPUTE THE SCALED PREDICTED REDUCTION AND
C      THE SCALED DIRECTIONAL DERIVATIVE.
C
154      DO 230 J = 1, N
155          WA3(J) = ZERO
156          L = IPVT(J)
157          TEMP = WA1(L)
158          DO 220 I = 1, J
159              WA3(I) = WA3(I) + FJAC(I,J)*TEMP
160 220  CONTINUE
161 230  CONTINUE
162      TEMP1 = ENORM(N,WA3)/FNORM
163      TEMP2 = (DSQRT(PAR)*PNORM)/FNORM
164      PRERED = TEMP1**2 + TEMP2**2/P5
165      DIRDER = -(TEMP1**2 + TEMP2**2)

```

```

C
C      COMPUTE THE RATIO OF THE ACTUAL TO THE PREDICTED
C      REDUCTION.
C
166      RATIO = ZERO
167      IF (PRERED .NE. ZERO) RATIO = ACTRED/PRERED
C
C      UPDATE THE STEP BOUND.
C
168      IF (RATIO .GT. P25) GO TO 240
169          IF (ACTRED .GE. ZERO) TEMP = P5
170          IF (ACTRED .LT. ZERO)
*              TEMP = P5*DIRDER/(DIRDER + P5*ACTRED)
171          IF (P1*FNORM1 .GE. FNORM .OR. TEMP .LT. P1)
              TEMP = P1
172          DELTA = TEMP*DMIN1(DELTA,PNORM/P1)
173          PAR = PAR/TEMP
174          GO TO 260
175      240      CONTINUE
176          IF (PAR .NE. ZERO .AND. RATIO .LT. P75) GO
              TO 250
177          DELTA = FNORM/P5
178          PAR = P5*PAR
179      250      CONTINUE
180      260      CONTINUE
C
C      TEST FOR SUCCESSFUL ITERATION.
C
181      IF (RATIO .LT. P0001) GO TO 290
C
C      SUCCESSFUL ITERATION. UPDATE X, FVEC, AND
C      THEIR NORMS.
C
182      DO 270 J = 1, N
183          X(J) = WA2(J)
184          WA2(J) = DIAG(J)*X(J)
185      270      CONTINUE
186      DO 280 I = 1, M
187          FVEC(I) = WA4(I)
188      280      CONTINUE
189      XNORM = ENORM(N,WA2)
190      FNORM = FNORM1
191      ITER = ITER + 1
192      290      CONTINUE
C
C      TESTS FOR CONVERGENCE.
C
193          IF (DABS(ACTRED) .LE. FTOL .AND. PRERED .LE.
*              FTOL .AND. P5*RATIO .LE. ONE) INFO = 1
194          IF (DELTA .LE. XTOL*XNORM) INFO = 2
195          IF (DABS(ACTRED) .LE. FTOL .AND. PRERED .LE. FTOL
*              .AND. P5*RATIO .LE. ONE .AND. INFO .EQ. 2)
*              INFO = 3
196          IF (INFO .NE. 0) GO TO 300
C

```

```

C          TESTS FOR TERMINATION AND STRINGENT TOLERANCES.
C
197          IF (NFEV .GE. MAXFEV) INFO = 5
198          IF (DABS(ACTRED) .LE. EPSMCH .AND. PRERED .LE.
*           EPSMCH .AND. PS*RATIO .LE. ONE) INFO = 6
199          IF (DELTA .LE. EPSMCH*XNORM) INFO = 7
200          IF (GNORM .LE. EPSMCH) INFO = 8
201          IF (INFO .NE. 0) GO TO 300
C
C          END OF THE INNER LOOP. REPEAT IF ITERATION
C          UNSUCCESSFUL.
C
202          IF (RATIO .LT. F0001) GO TO 200
C
C          END OF THE OUTER LOOP.
C
203          GO TO 30
204          300 CONTINUE
C
C          TERMINATION, EITHER NORMAL OR USER IMPOSED.
C
205          IF (IFLAG .LT. 0) INFO = IFLAG
206          IFLAG = 0
207          IF (NPRINT .GT. 0) CALL FCN(M,N,X,FVEC,IFLAG)
C-----
C
C          LAST CARD OF SUBROUTINE LMDIF.
C
208          RETURN
209          END
C-----

210          DOUBLE PRECISION FUNCTION SFMPAR(I)
C-----
211          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C-----
C          INTEGER I
C          *****
C
C          FUNCTION SFMPAR
C
C          THIS FUNCTION PROVIDES SINGLE PRECISION MACHINE
C          PARAMETERS
C          WHEN THE APPROPRIATE SET OF DATA STATEMENTS IS
C          ACTIVATED (BY REMOVING THE C FROM COLUMN 1) AND ALL
C          OTHER DATA STATEMENTS ARE RENDERED INACTIVE. MOST OF
C          THE PARAMETER VALUES WERE OBTAINED FROM THE CORRESPONDING
C          BELL LABORATORIES PORT LIBRARY FUNCTION.
C
C          THE FUNCTION STATEMENT IS
C
C          REAL FUNCTION SFMPAR(I)
C
C          WHERE

```

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Azeiteiro Veloso 852 - 1º Andar - 51200-000 - João Pessoa - PB
 58.409-970 - Campus Grande - Paraíba

```

C      I IS AN INTEGER INPUT VARIABLE SET TO 1, 2, OR 3
C      WHICH SELECTS THE DESIRED MACHINE PARAMETER. IF THE
C      MACHINE HAS T BASE B DIGITS AND ITS SMALLEST AND
C      LARGEST EXPONENTS ARE EMIN AND EMAX, RESPECTIVELY,
C      THEN THESE PARAMETERS ARE
C
C      SPMPAR(1) = B**(1 - T), THE MACHINE PRECISION,
C
C      SPMPAR(2) = B**(EMIN - 1), THE SMALLEST MAGNITUDE,
C
C      SPMPAR(3) = B**EMAX*(1 - B**(-T)), THE LARGEST
C      MAGNITUDE.
C
C      ARGONNE NATIONAL LABORATORY. MINPACK PROJECT. MARCH 1980.
C      BURTON S. GARROW, KENNETH E. HILLSTROM, JORGE J. MORE
C
C      *****
212     INTEGER MCHEPS(2)
213     INTEGER MINMAG(2)
214     INTEGER MAXMAG(2)
215     DIMENSION RMACH(3)
216     EQUIVALENCE (RMACH(1),MCHEPS(1))
217     EQUIVALENCE (RMACH(2),MINMAG(1))
218     EQUIVALENCE (RMACH(3),MAXMAG(1))
C
C      MACHINE CONSTANTS FOR THE IBM 360/370 SERIES,
C      THE AMDAHL 470/V6, THE ICL 2900, THE ITEL AS/6,
C      THE XEROX SIGMA 5/7/9 AND THE SEL SYSTEMS 85/86.
C
C      DATA RMACH(1) / Z3C100000 /
C      DATA RMACH(2) / Z00100000 /
C      DATA RMACH(3) / Z7FFFFFFF /
C
C      MACHINE CONSTANTS FOR THE HONEYWELL 600/6000 SERIES.
C
C      DATA RMACH(1) / 0716400000000 /
C      DATA RMACH(2) / 0402400000000 /
C      DATA RMACH(3) / 0376777777777 /
C
C      MACHINE CONSTANTS FOR THE AT-CONES WITH DOUBLE PRECISION
219     DATA RMACH/.3469447D-17,.9999999999D+32,.1D-50/
C      MACHINE CONSTANTS FOR THE CDC 6000/7000 SERIES.
C
C      DATA RMACH/.3469447D-17,.9999999999D+322,.1D-294/
C      DATA RMACH(1) /16414000000000000000B/
C      DATA RMACH(2) /00014000000000000000R/
C      DATA RMACH(3) /3776777777777777777B/
C
C      MACHINE CONSTANTS FOR THE PDP-10 (KA OR KI PROCESSOR).
C
C      DATA RMACH(1) / "147400000000 /
C      DATA RMACH(2) / "000400000000 /
C      DATA RMACH(3) / "377777777777 /
C

```

```

C MACHINE CONSTANTS FOR THE PDP-11 FORTRAN SUPPORTING
C 32-BIT INTEGERS (EXPRESSED IN INTEGER AND OCTAL).
C
C DATA MCHEPS(1) / 889192448 /
C DATA MINMAG(1) / 8388608 /
C DATA MAXMAG(1) / 2147483647 /
C
C DATA RMACH(1) / 006500000000 /
C DATA RMACH(2) / 000040000000 /
C DATA RMACH(3) / 017777777777 /
C
C MACHINE CONSTANTS FOR THE PDP-11 FORTRAN SUPPORTING
C 16-BIT INTEGERS (EXPRESSED IN INTEGER AND OCTAL).
C
C DATA MCHEPS(1),MCHEPS(2) / 13568, 0 /
C DATA MINMAG(1),MINMAG(2) / 128, 0 /
C DATA MAXMAG(1),MAXMAG(2) / 32767, -1 /
C
C DATA MCHEPS(1),MCHEPS(2) / 0032400, 0000000 /
C DATA MINMAG(1),MINMAG(2) / 0000200, 0000000 /
C DATA MAXMAG(1),MAXMAG(2) / 0077777, 0177777 /
C
C MACHINE CONSTANTS FOR THE BURROUGHS 5700/6700/7700
C SYSTEMS.
C DATA RMACH(1) / 0130100000000000 /
C DATA RMACH(2) / 0177100000000000 /
C DATA RMACH(3) / 0077777777777777 /
C
C MACHINE CONSTANTS FOR THE BURROUGHS 1700 SYSTEM.
C
C DATA RMACH(1) / Z4EAB00000 /
C DATA RMACH(2) / Z400800000 /
C DATA RMACH(3) / Z5FFFFFFF /
C
C MACHINE CONSTANTS FOR THE UNIVAC 1100 SERIES.
C
C DATA RMACH(1) / 0147400000000 /
C DATA RMACH(2) / 0000400000000 /
C DATA RMACH(3) / 0377777777777 /
C
C MACHINE CONSTANTS FOR THE DATA GENERAL ECLIPSE S/200.
C
C NOTE - IT MAY BE APPROPRIATE TO INCLUDE THE FOLLOWING
C CARD - STATIC RMACH(3)
C
C DATA MINMAG/20K,0/,MAXMAG/77777K,177777K/
C DATA MCHEPS/36020K,0/
C
C MACHINE CONSTANTS FOR THE HARRIS 220.
C
C DATA MCHEPS(1) / "20000000, "00000353
C DATA MINMAG(1) / "20000000, "00000201 /
C DATA MAXMAG(1) / "37777777, "00000177 /
C
C MACHINE CONSTANTS FOR THE CRAY-1.

```

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprimado Veloso, 832 - Fone (321) 321-7222 - Rm. 355
 55060-000 - Campina Grande - Paraíba

```

C
C   DATA RMACH(1) / 037722400000000000000000B /
C   DATA RMACH(2) / 020003400000000000000000B /
C   DATA RMACH(3) / 05777777777777777777776B /
C
C   MACHINE CONSTANTS FOR THE PRIME 400.
C
C   DATA NCHEPS(1) / :10000000153 /
C   DATA MINMAG(1) / :10000000000 /
C   DATA MAXMAG(1) / :17777777777 /
C
220   SPMPAR = RMACH(I)
221   RETURN
C
C   LAST CARD OF FUNCTION SPMPAR.
C
222   END
C -----
223   DOUBLE PRECISION FUNCTION ENORM(N,X)
C -----
224   IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C -----
225   INTEGER N
226   DIMENSION X(N)
C -----
C   *****
C
C   FUNCTION ENORM
C
C   GIVEN AN N-VECTOR X, THIS FUNCTION CALCULATES THE
C   EUCLIDEAN NORM OF X.
C
C   THE EUCLIDEAN NORM IS COMPUTED BY ACCUMULATING THE SUM OF
C   SQUARES IN THREE DIFFERENT SUMS. THE SUMS OF SQUARES FOR
C   THE SMALL AND LARGE COMPONENTS ARE SCALED SO THAT NO
C   OVERFLOWS OCCUR. NON-DESTRUCTIVE UNDERFLOWS ARE PERMITTED.
C   UNDERFLOWS AND OVERFLOWS DO NOT OCCUR IN THE COMPUTATION
C   OF THE UNSCALED SUM OF SQUARES FOR THE INTERMEDIATE
C   COMPONENTS. THE DEFINITIONS OF SMALL, INTERMEDIATE AND
C   LARGE COMPONENTS DEFEND ON TWO CONSTANTS, RDWARF AND RGiant.
C   THE MAIN RESTRICTIONS ON THESE CONSTANTS ARE THAT RDWARF**2
C   NOT UNDERFLOW AND RGiant**2 NOT OVERFLOW. THE CONSTANTS
C   GIVEN HERE ARE SUITABLE FOR EVERY KNOWN COMPUTER.
C
C   THE FUNCTION STATEMENT IS
C
C       REAL FUNCTION ENORM(N,X)
C
C   WHERE
C
C       N IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE.
C
C       X IS AN INPUT ARRAY OF LENGTH N.
C

```

```

C      SUBPROGRAMS CALLED
C
C      FORTRAN-SUPPLIED ... DABS,DSORT
C
C      ARGONNE NATIONAL LABORATORY, MINPACK PROJECT, MARCH 1980.
C      BURTON S. GARROW, KENNETH E. HILLSTROM, JORGE J. MORE
C
C      *****
C      INTEGER I
C      REAL AGIANT,FLOATN,ONE,RDWARF,RGIANT,S1,S2,S3,XABS,
C      X1MAX,X3MAX,
C      *      ZERO
227      DATA ONE,ZERO,RDWARF,RGIANT /1.0D0,0.0D0,3.834D-20,
      1.304D19/
C      CALL S651(7HENORM )
228      S1 = ZERO
229      S2 = ZERO
230      S3 = ZERO
231      X1MAX = ZERO
232      X3MAX = ZERO
233      FLOATN = N
234      AGIANT = RGIANT/FLOATN
235      DO 90 I = 1, N
236          XABS = DABS(X(I))
237          IF (XABS .GT. RDWARF .AND. XABS .LT. AGIANT)
      GO TO 70
238          IF (XABS .LE. RDWARF) GO TO 30
C
C      SUM FOR LARGE COMPONENTS.
C
C
239          IF (XABS .LE. X1MAX) GO TO 10
240              S1 = ONE + S1*(X1MAX/XABS)**2
241              X1MAX = XABS
242              GO TO 20
243      10      CONTINUE
244              S1 = S1 + (XABS/X1MAX)**2
245      20      CONTINUE
246              GO TO 60
247      30      CONTINUE
C
C      SUM FOR SMALL COMPONENTS.
C
C
248          IF (XABS .LE. X3MAX) GO TO 40
249              S3 = ONE + S3*(X3MAX/XABS)**2
250              X3MAX = XABS
251              GO TO 50
252      40      CONTINUE
253              IF (XABS .NE. ZERO) S3 = S3 + (XABS/X3MAX)**2
254      50      CONTINUE
255      60      CONTINUE
256              GO TO 80
257      70      CONTINUE
C
C      SUM FOR INTERMEDIATE COMPONENTS.
C

```

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Superior de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso 812 - CAI - 50737-321 7227-11355
 58 300 - 40010-510 - Paraíba

```

258          S2 = S2 + XABS**2
259      80    CONTINUE
260      90    CONTINUE
      C
      C      CALCULATION OF NORM.
      C
261      IF (S1 .EQ. ZERO) GO TO 100
262          ENORM = X1MAX*DSQRT(S1+(S2/X1MAX)/X1MAX)
263          GO TO 130
264      100 CONTINUE
265          IF (S2 .EQ. ZERO) GO TO 110
266          IF (S2 .GE. X3MAX)
      *          ENORM = DSQRT(S2*(ONE+(X3MAX/S2)*(X3MAX*S3)))
267          IF (S2 .LT. X3MAX)
      *          ENORM = DSQRT(X3MAX*((S2/X3MAX)+(X3MAX*S3)))
268          GO TO 120
269      110    CONTINUE
270          ENORM = X3MAX*DSQRT(S3)
271      120    CONTINUE
272      130 CONTINUE
273          RETURN
      C
      C      LAST CARD OF FUNCTION ENORM.
      C
274          END
      C -----

275          SUBROUTINE FDJAC2(FCN,M,N,X,FVEC,FJAC,LDFJAC,IFLAG,
      EPSFCN,WA)
      C -----
276          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      C -----
      C      INTEGER M,N,LDFJAC,IFLAG
      C      REAL EPSFCN
277          DIMENSION X(N),FVEC(M),FJAC(LDFJAC,N),WA(M)
      C      *****
      C
      C      SUBROUTINE FDJAC2
      C
      C      THIS SUBROUTINE COMPUTES A FORWARD-DIFFERENCE APPROXIMATION
      C      TO THE M BY N JACOBIAN MATRIX ASSOCIATED WITH A SPECIFIED
      C      PROBLEM OF M FUNCTIONS IN N VARIABLES.
      C
      C      THE SUBROUTINE STATEMENT IS
      C
      C          SUBROUTINE FDJAC2(FCN,M,N,X,FVEC,FJAC,LDFJAC,IFLAG,
      C              EPSFCN,WA)
      C
      C      WHERE
      C
      C      FCN IS THE NAME OF THE USER-SUPPLIED SUBROUTINE WHICH
      C      CALCULATES THE FUNCTIONS. FCN MUST BE DECLARED
      C      IN AN EXTERNAL STATEMENT IN THE USER CALLING
      C      PROGRAM, AND SHOULD BE WRITTEN AS FOLLOWS.

```



```

C
C      SUBROUTINE FCN(M,N,X,FVEC,IFLAG)
C      INTEGER M,N,IFLAG
C      REAL X(N),FVEC(M)
C      -----
C      CALCULATE THE FUNCTIONS AT X AND
C      RETURN THIS VECTOR IN FVEC.
C      -----
C      RETURN
C      END
C
C      THE VALUE OF IFLAG SHOULD NOT BE CHANGED BY FCN
C      UNLESS
C      THE USER WANTS TO TERMINATE EXECUTION OF FDJAC2.
C      IN THIS CASE SET IFLAG TO A NEGATIVE INTEGER.
C
C      M IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE
C      NUMBER OF FUNCTIONS.
C
C      N IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE
C      NUMBER OF VARIABLES. N MUST NOT EXCEED M.
C
C      X IS AN INPUT ARRAY OF LENGTH N.
C
C      FVEC IS AN INPUT ARRAY OF LENGTH M WHICH MUST
C      CONTAIN THE FUNCTIONS EVALUATED AT X.
C
C      FJAC IS AN OUTPUT M BY N ARRAY WHICH CONTAINS THE
C      APPROXIMATION TO THE JACOBIAN MATRIX EVALUATED AT X.
C
C      LDFJAC IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE NOT LESS
C      THAN M WHICH SPECIFIES THE LEADING DIMENSION OF
C      THE ARRAY FJAC.
C
C      IFLAG IS AN INTEGER VARIABLE WHICH CAN BE USED TO
C      TERMINATE THE EXECUTION OF FDJAC2. SEE DESCRIPTION
C      OF FCN.
C
C      EPSFCN IS AN INPUT VARIABLE USED IN DETERMINING A
C      SUITABLE STEP LENGTH FOR THE FORWARD-DIFFERENCE
C      APPROXIMATION. THIS APPROXIMATION ASSUMES THAT THE
C      RELATIVE ERRORS IN THE FUNCTIONS ARE OF THE ORDER
C      OF EPSFCN. IF EPSFCN IS LESS THAN THE MACHINE
C      PRECISION, IT IS ASSUMED THAT THE RELATIVE
C      ERRORS IN THE FUNCTIONS ARE OF THE ORDER OF THE
C      MACHINE PRECISION.
C
C      WA IS A WORK ARRAY OF LENGTH M.
C
C      SUBPROGRAMS CALLED
C
C      USER-SUPPLIED ..... FCN
C
C      MINPACK-SUPPLIED ... SPMPAR
C

```

```

C      FORTRAN-SUPPLIED ... DABS, DMAX1, DSQRT
C
C      ARGONNE NATIONAL LABORATORY. MINPACK PROJECT.
C      MARCH 1980. BURTON S. GARROW, KENNETH E. HILLSTROM,
C      JORGE J. MORE
C
C      *****
C      INTEGER I, J
C      REAL EPS, EPSMCH, H, TEMP, ZERO
C      REAL SPMPAR
278     EXTERNAL SPMPAR
279     DATA ZERO /0.0D0/
C
C      EPSMCH IS THE MACHINE PRECISION.
C
C      CALL S651(7HFDJAC2 )
280     EPSMCH = SPMPAR(1)
C
281     EPS = DSQRT(DMAX1(EPSFCN, EPSMCH))
282     DO 20 J = 1, N
283         TEMP = X(J)
284         H = EPS*DABS(TEMP)
285         IF (H .EQ. ZERO) H = EPS
286         X(J) = TEMP + H
287         CALL FCN(M, N, X, WA, IFLAG)
288         IF (IFLAG .LT. 0) GO TO 30
289         X(J) = TEMP
290         DO 10 I = 1, M
291             FJAC(I, J) = (WA(I) - FVEC(I))/H
292     10     CONTINUE
293     20     CONTINUE
294     30     CONTINUE
C
C      LAST CARD OF SUBROUTINE FDJAC2.
C
295     RETURN
296     END
C -----
297     SUBROUTINE LMPAR(N, R, LDR, IPVT, DIAG, QTB, DELTA, PAR, X,
*          SDIAG, WA1, WA2)
C -----
298     IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)
C -----
C      INTEGER N, LDR
299     INTEGER IPVT(N)
C      REAL DELTA, PAR
300     DIMENSION R(LDR, N), DIAG(N), QTB(N), X(N), SDIAG(N), WA1(N),
          WA2(N)
C      *****
C
C      SUBROUTINE LMPAR
C
C      GIVEN AN M BY N MATRIX A, AN N BY N NONSINGULAR DIAGONAL
C      MATRIX D, AN M-VECTOR B, AND A POSITIVE NUMBER DELTA,

```

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - Tel (053) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

C THE PROBLEM IS TO DETERMINE A VALUE FOR THE PARAMETER
 C PAR SUCH THAT IF X SOLVES THE SYSTEM
 C
 C $A * X = B$, $DSORT(PAR) * D * X = 0$,
 C
 C IN THE LEAST SQUARES SENSE, AND DXNORM IS THE EUCLIDEAN
 C NORM OF D * X, THEN EITHER PAR IS ZERO AND
 C
 C $(DXNORM - DELTA) \leq 0.1 * DELTA$,
 C
 C OR PAR IS POSITIVE AND
 C
 C $DABS(DXNORM - DELTA) \leq 0.1 * DELTA$.
 C
 C THIS SUBROUTINE COMPLETES THE SOLUTION OF THE PROBLEM
 C IF IT IS PROVIDED WITH THE NECESSARY INFORMATION FROM
 C THE QR FACTORIZATION, WITH COLUMN PIVOTING, OF A. THAT
 C IS, IF $A * P = Q * R$, WHERE P IS A PERMUTATION MATRIX, Q
 C HAS ORTHOGONAL COLUMNS, AND R IS AN UPPER TRIANGULAR
 C MATRIX WITH DIAGONAL ELEMENTS OF NONINCREASING MAGNITUDE,
 C THEN LMPAR EXPECTS THE FULL UPPER TRIANGLE OF R, THE
 C PERMUTATION MATRIX P, AND THE FIRST N COMPONENTS OF
 C $(Q \text{ TRANSPOSE}) * B$. ON OUTPUT LMPAR ALSO PROVIDES AN UPPER
 C TRIANGULAR MATRIX S SUCH THAT
 C
 C $P^T * (A * A + PAR * D * D) * P = S * S$.
 C
 C S IS EMPLOYED WITHIN LMPAR AND MAY BE OF SEPARATE INTEREST.
 C
 C ONLY A FEW ITERATIONS ARE GENERALLY NEEDED FOR CONVERGENCE
 C OF THE ALGORITHM. IF, HOWEVER, THE LIMIT OF 10 ITERATIONS
 C IS REACHED, THEN THE OUTPUT PAR WILL CONTAIN THE BEST
 C VALUE OBTAINED SO FAR.
 C
 C THE SUBROUTINE STATEMENT IS
 C
 C SUBROUTINE LMPAR(N,R,LDR,IPVT,DIAG,QTB,DELTA,PAR,X,SDIAG,
 C WA1,WA2)
 C
 C WHERE
 C
 C N IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE
 C ORDER OF R.
 C
 C R IS AN N BY N ARRAY. ON INPUT THE FULL UPPER
 C TRIANGLE MUST CONTAIN THE FULL UPPER TRIANGLE
 C OF THE MATRIX R.
 C ON OUTPUT THE FULL UPPER TRIANGLE IS UNALTERED,
 C AND THE STRICT LOWER TRIANGLE CONTAINS THE
 C STRICT UPPER TRIANGLE (TRANSPosed) OF THE UPPER
 C TRIANGULAR MATRIX S.
 C
 C LDR IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE NOT LESS
 C THAN N WHICH SPECIFIES THE LEADING DIMENSION OF

```

C          THE ARRAY R.
C
C          IPVT IS AN INTEGER INPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH
C          DEFINES THE PERMUTATION MATRIX P SUCH THAT
C           $A*P = Q*R$ . COLUMN J OF P
C          IS COLUMN IPVT(J) OF THE IDENTITY MATRIX.
C
C          DIAG IS AN INPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH MUST
C          CONTAIN THE
C          DIAGONAL ELEMENTS OF THE MATRIX D.
C
C          QTB IS AN INPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH MUST CONTAIN
C          THE FIRST N ELEMENTS OF THE VECTOR (Q TRANSPOSE)*B.
C
C          DELTA IS A POSITIVE INPUT VARIABLE WHICH SPECIFIES AN
C          UPPER BOUND ON THE EUCLIDEAN NORM OF D*X.
C
C          PAR IS A NONNEGATIVE VARIABLE. ON INPUT PAR CONTAINS
C          AN INITIAL ESTIMATE OF THE LEVENBERG-MARQUARDT
C          PARAMETER. ON OUTPUT PAR CONTAINS THE FINAL ESTIMATE.
C
C          X IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH CONTAINS THE
C          LEAST SQUARES SOLUTION OF THE SYSTEM  $A*X = B$ ,
C           $DSQRT(PAR)*D*X = 0$ ,
C          FOR THE OUTPUT PAR.
C
C          SDIAG IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH CONTAINS THE
C          DIAGONAL ELEMENTS OF THE UPPER TRIANGULAR MATRIX S.
C
C          WA1 AND WA2 ARE WORK ARRAYS OF LENGTH N.
C
C          SUBPROGRAMS CALLED
C
C          MINPACK-SUPPLIED ... SPMPAR,ENORM,QRSOLV
C
C          FORTRAN-SUPPLIED ... DABS,DMAX1,DMIN1,DSQRT
C
C          ARGONNE NATIONAL LABORATORY. MINPACK PROJECT. MARCH 1980.
C          BURTON S. GARBOW, KENNETH E. HILLSTROM, JORGE J. MORE
C
C          *****
C          INTEGER I,ITER,J,JM1,JP1,K,L,NSING
C          REAL DXNORM,DWARF,FP,GNORM,PARC,PARL,PARU,P1,P001,SUM,
C          TEMP,ZERO
C          REAL SPMPAR,ENORM
301      EXTERNAL SPMPAR,ENORM
302      DATA P1,P001,ZERO /1.0D-1,1.0D-3,0.0D0/
C
C          DWARF IS THE SMALLEST POSITIVE MAGNITUDE.
C
C          CALL S631(7HLMIPAR )
303      DWARF = SPMPAR(2)
C
C          COMPUTE AND STORE IN X THE GAUSS-NEWTON DIRECTION. IF
C          THE JACOBIAN IS RANK-DEFICIENT, OBTAIN A LEAST

```

```

C     SQUARES SOLUTION.
C
304     NSING = N
305     DO 10 J = 1, N
306         WA1(J) = QTB(J)
307         IF (R(J,J) .EQ. ZERO .AND. NSING .EQ. N) NSING=J-1
308         IF (NSING .LT. N) WA1(J) = ZERO
309     10     CONTINUE
310     IF (NSING .LT. 1) GO TO 50
311     DO 40 K = 1, NSING
312         J = NSING - K + 1
313         WA1(J) = WA1(J)/R(J,J)
314         TEMP = WA1(J)
315         JM1 = J - 1
316         IF (JM1 .LT. 1) GO TO 30
317         DO 20 I = 1, JM1
318             WA1(I) = WA1(I) - R(I,J)*TEMP
319     20     CONTINUE
320     30     CONTINUE
321     40     CONTINUE
322     50     CONTINUE
323     DO 60 J = 1, N
324         L = IPVT(J)
325         X(L) = WA1(J)
326     60     CONTINUE
C
C     INITIALIZE THE ITERATION COUNTER.
C     EVALUATE THE FUNCTION AT THE ORIGIN, AND TEST
C     FOR ACCEPTANCE OF THE GAUSS-NEWTON DIRECTION.
C
327     ITER = 0
328     DO 70 J = 1, N
329         WA2(J) = DIAG(J)*X(J)
330     70     CONTINUE
331     DXNORM = ENORM(N,WA2)
332     FP = DXNORM - DELTA
333     IF (FP .LE. P1*DELTA) GO TO 220
C
C     IF THE JACOBIAN IS NOT RANK DEFICIENT, THE NEWTON
C     STEP PROVIDES A LOWER BOUND, PARL, FOR THE ZERO OF
C     THE FUNCTION. OTHERWISE SET THIS BOUND TO ZERO.
C
334     PARL = ZERO
335     IF (NSING .LT. N) GO TO 120
336     DO 80 J = 1, N
337         L = IPVT(J)
338         WA1(J) = DIAG(L)*(WA2(L)/DXNORM)
339     80     CONTINUE
340     DO 110 J = 1, N
341         SUM = ZERO
342         JM1 = J - 1
343         IF (JM1 .LT. 1) GO TO 100
344         DO 90 I = 1, JM1
345             SUM = SUM + R(I,J)*WA1(I)
346     90     CONTINUE

```

```

347 100 CONTINUE
348     WA1(J) = (WA1(J) - SUM)/R(J,J)
349 110 CONTINUE
350     TEMP = ENORM(N,WA1)
351     PARL = ((FP/DELTA)/TEMP)/TEMP
352 120 CONTINUE
C
C     CALCULATE AN UPPER BOUND, PARU, FOR THE ZERO OF
C     THE FUNCTION.
C
353     DO 140 J = 1, N
354         SUM = ZERO
355         DO 130 I = 1, J
356             SUM = SUM + R(I,J)*QTB(I)
357 130 CONTINUE
358         L = IPVT(J)
359         WA1(J) = SUM/DIAG(L)
360 140 CONTINUE
361     GNORM = ENORM(N,WA1)
362     FARU = GNORM/DELTA
363     IF (PARU .EQ. ZERO) PARU = DWARF/DMIN1(DELTA,P1)
C
C     IF THE INPUT PAR LIES OUTSIDE OF THE INTERVAL (PARL,PARU),
C     SET PAR TO THE CLOSER ENDPOINT.
C
364     PAR = DMAX1(PAR,PARL)
365     PAR = DMIN1(PAR,PARU)
366     IF (PAR .EQ. ZERO) PAR = GNORM/DXNORM
C
C     BEGINNING OF AN ITERATION.
C
367 150 CONTINUE
368     ITER = ITER + 1
C
C     EVALUATE THE FUNCTION AT THE CURRENT VALUE OF PAR.
C
369     IF (PAR .EQ. ZERO) PAR = DMAX1(DWARF,P001*PARU)
370     TEMP = DSQRT(PAR)
371     DO 160 J = 1, N
372         WA1(J) = TEMP*DIAG(J)
373 160 CONTINUE
374     CALL GRSOLV(N,R,LDR,IPVT,WA1,QTB,X,SDIAG,WA2)
375     DO 170 J = 1, N
376         WA2(J) = DIAG(J)*X(J)
377 170 CONTINUE
378     DXNORM = ENORM(N,WA2)
379     TEMP = FP
380     FP = DXNORM - DELTA
C
C     IF THE FUNCTION IS SMALL ENOUGH, ACCEPT THE CUR
C     RENT VALUE OF PAR. ALSO TEST FOR THE EXCEPTIONAL
C     CASES WHERE PARL IS ZERO OR THE NUMBER OF ITERATIONS
C     HAS REACHED 10.
C
381     IF (DABS(FP) .LE. P1*DELTA

```

```

      *      .OR. PARL .EQ. ZERO .AND. FP .LE. TEMP
      *      .AND. TEMP .LT. ZERO .OR. ITER .EQ. 10) GO TO 220
C
C      COMPUTE THE NEWTON CORRECTION.
C
382      DO 180 J = 1, N
383          L = IPVT(J)
384          WA1(J) = DIAG(L)*(WA2(L)/DXNORM)
385      180      CONTINUE
386      DO 210 J = 1, N
387          WA1(J) = WA1(J)/SDIAG(J)
388          TEMP = WA1(J)
389          JP1 = J + 1
390          IF (N .LT. JP1) GO TO 200
391          DO 190 I = JP1, N
392              WA1(I) = WA1(I) - R(I,J)*TEMP
393      190      CONTINUE
394      200      CONTINUE
395      210      CONTINUE
396          TEMP = ENORM(N,WA1)
397          PARC = ((FP/DELTA)/TEMP)/TEMP
C
C      DEPENDING ON THE SIGN OF THE FUNCTION, UPDATE PARL
C      OR PARU.
C
398          IF (FP .GT. ZERO) PARL = DMAX1(PARL,PAR)
399          IF (FP .LT. ZERO) PARU = DMIN1(PARU,PAR)
C
C      COMPUTE AN IMPROVED ESTIMATE FOR PAR.
C
400          PAR = DMAX1(PARL,PAR+PARC)
C
C      END OF AN ITERATION.
C
401          GO TO 150
402      220 CONTINUE
C
C      TERMINATION.
C
403          IF (ITER .EQ. 0) PAR = ZERO
C
C      LAST CARD OF SUBROUTINE LMPAR.
C
404          RETURN
405          END
C -----
406          SUBROUTINE QRFAC(M,N,A,LDA,PIVOT,IPVT,LIPVT,RDIAG,
              ACNORM,WA)
C -----
407          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C -----
C          INTEGER M,N,LDA,LIPVT
408          INTEGER IPVT(LIPVT)
409          LOGICAL PIVOT

```

```
410 DIMENSION A(LDA,N),RDIAG(N),ACNDRM(N),WA(N)
C *****
C
C SUBROUTINE QRFAC
C
C THIS SUBROUTINE USES HOUSEHOLDER TRANSFORMATIONS WITH
C COLUMN PIVOTING (OPTIONAL) TO COMPUTE A QR FACTORIZATION
C OF THE M BY N MATRIX A. THAT IS, QRFAC DETERMINES AN
C ORTHOGONAL MATRIX Q, A PERMUTATION MATRIX P, AND AN UPPER
C TRAPEZOIDAL MATRIX R WITH DIAGONAL ELEMENTS OF NONINCREASING
C MAGNITUDE, SUCH THAT A*P = Q*R. THE HOUSEHOLDER TRANSFORMATION
C FOR COLUMN K, K = 1,2,...,MIN(M,N), IS OF THE FORM
C
C 
$$I - (1/U(K))*U*U^T$$

C
C WHERE U HAS ZEROS IN THE FIRST K-1 POSITIONS. THE FORM OF
C THIS TRANSFORMATION AND THE METHOD OF PIVOTING FIRST
C APPEARED IN THE CORRESPONDING LINPACK SUBROUTINE.
C
C THE SUBROUTINE STATEMENT IS
C
C SUBROUTINE QRFAC(M,N,A,LDA,PIVOT,IPVT,LIPVT,RDIAG,
C ACNDRM,WA)
C
C WHERE
C
C M IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE
C NUMBER OF ROWS OF A.
C
C N IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE
C NUMBER OF COLUMNS OF A.
C
C A IS AN M BY N ARRAY. ON INPUT A CONTAINS THE MATRIX
C FOR WHICH THE QR FACTORIZATION IS TO BE COMPUTED. ON
C OUTPUT THE STRICT UPPER TRAPEZOIDAL PART OF A CONTAINS
C THE STRICT UPPER TRAPEZOIDAL PART OF R, AND THE LOWER
C TRAPEZOIDAL PART OF A CONTAINS A FACTORED FORM OF Q (THE
C NON-TRIVIAL ELEMENTS OF THE U VECTORS DESCRIBED ABOVE).
C
C LDA IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE NOT LESS THAN M
C WHICH SPECIFIES THE LEADING DIMENSION OF THE ARRAY A.
C
C PIVOT IS A LOGICAL INPUT VARIABLE. IF PIVOT IS SET TRUE,
C THEN COLUMN PIVOTING IS ENFORCED. IF PIVOT IS SET FALSE,
C THEN NO COLUMN PIVOTING IS DONE.
C
C IPVT IS AN INTEGER OUTPUT ARRAY OF LENGTH LIPVT. IPVT
C DEFINES THE PERMUTATION MATRIX P SUCH THAT A*P = Q*R.
C COLUMN J OF P IS COLUMN IPVT(J) OF THE IDENTITY MATRIX.
C IF PIVOT IS FALSE, IPVT IS NOT REFERENCED.
C
C LIPVT IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE. IF PIVOT IS
C FALSE, THEN LIPVT MAY BE AS SMALL AS 1. IF PIVOT IS
C TRUE, THEN LIPVT MUST BE AT LEAST N.
```



```

C
C   RDIAG IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH CONTAINS THE
C   DIAGONAL ELEMENTS OF R.
C
C   ACNORM IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH CONTAINS
C   THE NORMS OF THE CORRESPONDING COLUMNS OF THE INPUT
C   MATRIX A. IF THIS INFORMATION IS NOT NEEDED, THEN
C   ACNORM CAN COINCIDE WITH RDIAG.
C
C   WA IS A WORK ARRAY OF LENGTH N. IF PIVOT IS FALSE,
C   THEN WA CAN COINCIDE WITH RDIAG.
C
C   SUBPROGRAMS CALLED
C
C   MINPACK-SUPPLIED ... SPMPAR, ENORM
C
C   FORTRAN-SUPPLIED ... DMAX1, DSQRT, MIN0
C
C   ARGONNE NATIONAL LABORATORY. MINPACK PROJECT. MARCH 1980.
C   BURTON S. GARROW, KENNETH E. HILLSTROM, JORGE J. MORE
C
C   *****
C   INTEGER I, J, JP1, K, KMAX, MINMN
C   REAL AJNORM, EPSMCH, ONE, F05, SUM, TEMP, ZERO
C   REAL SPMPAR, ENORM
411  EXTERNAL SPMPAR, ENORM
412  DATA ONE, F05, ZERO /1.0D0, 5.0D-2, 0.0D0/
C
C   EPSMCH IS THE MACHINE PRECISION.
C
C   CALL S651(7HORFAC )
413  EPSMCH = SPMPAR(1)
C
C   COMPUTE THE INITIAL COLUMN NORMS AND INITIALIZE
C   SEVERAL ARRAYS.
C
414  DO 10 J = 1, N
415     ACNORM(J) = ENORM(M, A(1, J))
416     RDIAG(J) = ACNORM(J)
417     WA(J) = RDIAG(J)
418     IF (PIVOT) IPVT(J) = J
419 10  CONTINUE
C
C   REDUCE A TO R WITH HOUSEHOLDER TRANSFORMATIONS.
C
420  MINMN = MIN0(M, N)
421  DO 110 J = 1, MINMN
422     IF (.NOT. PIVOT) GO TO 40
C
C   BRING THE COLUMN OF LARGEST NORM INTO THE PIVOT
C   POSITION.
C
423     KMAX = J
424     DO 20 K = J, N
425        IF (RDIAG(K) .GT. RDIAG(KMAX)) KMAX = K

```

```

426      20      CONTINUE
427          IF (KMAX .EQ. J) GO TO 40
428          DO 30 I = 1, M
429              TEMP = A(I,J)
430              A(I,J) = A(I,KMAX)
431              A(I,KMAX) = TEMP
432      30      CONTINUE
433          RDIAG(KMAX) = RDIAG(J)
434          WA(KMAX) = WA(J)
435          K = IPVT(J)
436          IPVT(J) = IPVT(KMAX)
437          IPVT(KMAX) = K
438      40      CONTINUE
C
C      COMPUTE THE HOUSEHOLDER TRANSFORMATION TO REDUCE THE
C      J-TH COLUMN OF A TO A MULTIPLE OF THE J-TH UNIT VECTOR.
C
439          AJNORM = ENORM(M-J+1,A(J,J))
440          IF (AJNORM .EQ. ZERO) GO TO 100
441          IF (A(J,J) .LT. ZERO) AJNORM = -AJNORM
442          DO 50 I = J, M
443              A(I,J) = A(I,J)/AJNORM
444      50      CONTINUE
445          A(J,J) = A(J,J) + ONE
C
C      APPLY THE TRANSFORMATION TO THE REMAINING COLUMNS
C      AND UPDATE THE NORMS.
C
446          JP1 = J + 1
447          IF (N .LT. JP1) GO TO 100
448          DO 90 K = JP1, N
449              SUM = ZERO
450              DO 60 I = J, M
451                  SUM = SUM + A(I,J)*A(I,K)
452      60      CONTINUE
453              TEMP = SUM/A(J,J)
454              DO 70 I = J, M
455                  A(I,K) = A(I,K) - TEMP*A(I,J)
456      70      CONTINUE
457              IF (.NOT.PIVOT .OR. RDIAG(K) .EQ. ZERO) GO TO 80
458              TEMP = A(J,K)/RDIAG(K)
459              RDIAG(K) = RDIAG(K)*DSQRT(DMAX1(ZERO,ONE-TEMP**2))
460              IF (POS*(RDIAG(K)/WA(K))**2 .GT. EPSMCH) GO TO 80
461              RDIAG(K) = ENORM(M-J,A(JP1,K))
462              WA(K) = RDIAG(K)
463      80      CONTINUE
464      90      CONTINUE
465      100     CONTINUE
466          RDIAG(J) = -AJNORM
467      110     CONTINUE
468          RETURN
C
C      LAST CARD OF SUBROUTINE QRFACTOR.
C
469          END

```

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - 1.1 (333) 321-7222 - 13.355
 58.100-9 - Campina Grande - Paraíba

```

C -----
470      SUBROUTINE QRSOLV(N,R,LDR,IPVT,DIAG,QTB,X,SDIAG,WA)
C -----
471      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C -----
C      INTEGER N,LDR
472      INTEGER IPVT(N)
473      DIMENSION R(LDR,N),DIAG(N),QTB(N),X(N),SDIAG(N),WA(N)
C      *****
C
C      SUBROUTINE QRSOLV
C
C      GIVEN AN M BY N MATRIX A, AN N BY N DIAGONAL MATRIX D,
C      AND AN M-VECTOR B, THE PROBLEM IS TO DETERMINE AN X WHICH
C      SOLVES THE SYSTEM
C
C          A*X = B ,    D*X = 0 ,
C
C      IN THE LEAST SQUARES SENSE.
C
C      THIS SUBROUTINE COMPLETES THE SOLUTION OF THE PROBLEM
C      IF IT IS PROVIDED WITH THE NECESSARY INFORMATION FROM THE
C      QR FACTORIZATION, WITH COLUMN PIVOTING, OF A. THAT IS, IF
C      A*P = Q*R, WHERE P IS A PERMUTATION MATRIX, Q HAS ORTHOGO
C      NAL COLUMNS, AND R IS AN UPPER TRIANGULAR MATRIX WITH
C      DIAGONAL ELEMENTS OF NONINCREASING MAGNITUDE, THEN QRSOLV
C      EXPECTS THE FULL UPPER TRIANGLE OF R, THE PERMUTATION
C      MATRIX P, AND THE FIRST N COMPONENTS OF (Q TRANSPOSE)*B.
C      THE SYSTEM A*X = B, D*X = 0, IS THEN EQUIVALENT TO
C
C          T      T
C          R*Z = Q *B ,    F *D*F*Z = 0 ,
C
C      WHERE X = F*Z. IF THIS SYSTEM DOES NOT HAVE FULL RANK,
C      THEN A LEAST SQUARES SOLUTION IS OBTAINED. ON OUTPUT
C      QRSOLV ALSO PROVIDES AN UPPER TRIANGULAR MATRIX S SUCH
C      THAT
C
C          T      T      T
C          P *(A *A + D*D)*P = S *S .
C
C      S IS COMPUTED WITHIN QRSOLV AND MAY BE OF SEPARATE
C      INTEREST.
C
C      THE SUBROUTINE STATEMENT IS
C
C          SUBROUTINE QRSOLV(N,R,LDR,IPVT,DIAG,QTB,X,SDIAG,WA)
C
C      WHERE
C
C          N IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE SET TO THE
C          ORDER OF R.
C
C          R IS AN N BY N ARRAY. ON INPUT THE FULL UPPER TRIANGLE

```

```

C          MUST CONTAIN THE FULL UPPER TRIANGLE OF THE MATRIX R.
C          ON OUTPUT THE FULL UPPER TRIANGLE IS UNALTERED, AND
C          THE STRICT LOWER TRIANGLE CONTAINS THE STRICT UPPER
C          TRIANGLE (TRANPOSED) OF THE UPPER TRIANGULAR MATRIX S.
C
C          LDR IS A POSITIVE INTEGER INPUT VARIABLE NOT LESS THAN N
C          WHICH SPECIFIES THE LEADING DIMENSION OF THE ARRAY R.
C
C          IPVT IS AN INTEGER INPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH DEFINES
C          THE PERMUTATION MATRIX P SUCH THAT A*P = Q*R. COLUMN
C          J OF P IS COLUMN IPVT(J) OF THE IDENTITY MATRIX.
C
C          DIAG IS AN INPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH MUST CONTAIN THE
C          DIAGONAL ELEMENTS OF THE MATRIX D.
C
C          QTB IS AN INPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH MUST CONTAIN THE
C          FIRST
C          N ELEMENTS OF THE VECTOR (Q TRANSPOSE)*B.
C
C          X IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH CONTAINS THE LEAST
C          SQUARES SOLUTION OF THE SYSTEM A*X = B, D*X = 0.
C
C          SDIAG IS AN OUTPUT ARRAY OF LENGTH N WHICH CONTAINS THE
C          DIAGONAL ELEMENTS OF THE UPPER TRIANGULAR MATRIX S.
C
C          WA IS A WORK ARRAY OF LENGTH N.
C
C          SUBPROGRAMS CALLED
C
C          FORTRAN-SUPPLIED ... DABS,DSQRT
C
C          ARGONNE NATIONAL LABORATORY. MINPACK PROJECT. MARCH 1980.
C          BURTON S. GARROW, KENNETH E. HILLSTROM, JORGE J. MORE
C
C          *****
C          INTEGER I,J,JP1,K,KP1,L,NSING
C          REAL COS,COTAN,P5,P25,QTBPJ,SIN,SUM,TAN,TEMP,ZERO
474      DATA P5,P25,ZERO /5.0D-1,2.5D-1,0.0D0/
C          CALL S651(7HQRSQLV )
C
C          COPY R AND (Q TRANSPOSE)*B TO PRESERVE INPUT AND
C          INITIALIZE S.
C          IN PARTICULAR, SAVE THE DIAGONAL ELEMENTS OF R IN X.
C
475      DO 20 J = 1, N
476          DO 10 I = J, N
477              R(I,J) = R(J,I)
478      10      CONTINUE
479          X(J) = R(J,J)
480          WA(J) = QTB(J)
481      20      CONTINUE
C
C          ELIMINATE THE DIAGONAL MATRIX D USING A GIVENS ROTATION.
C
482      DO 100 J = 1, N

```

```

C
C     PREPARE THE ROW OF D TO BE ELIMINATED, LOCATING THE
C     DIAGONAL ELEMENT USING P FROM THE QR FACTORIZATION.
C
483     L = IPVT(J)
484     IF (DIAG(L) .EQ. ZERO) GO TO 90
485     DO 30 K = J, N
486         SDIAG(K) = ZERO
487     30     CONTINUE
488     SDIAG(J) = DIAG(L)
C
C     THE TRANSFORMATIONS TO ELIMINATE THE ROW OF D
C     MODIFY ONLY A SINGLE ELEMENT OF (Q TRANSPOSE)*B
C     BEYOND THE FIRST N, WHICH IS INITIALLY ZERO.
C
489     QTBPJ = ZERO
490     DO 80 K = J, N
C
C         DETERMINE A GIVENS ROTATION WHICH ELIMINATES THE
C         APPROPRIATE ELEMENT IN THE CURRENT ROW OF D.
C
491     IF (SDIAG(K) .EQ. ZERO) GO TO 70
492     IF (DABS(R(K,K)) .GE. DABS(SDIAG(K))) GO TO 40
493     COTAN = R(K,K)/SDIAG(K)
494     SIN = P5/DSQRT(P25+P25*COTAN**2)
495     COS = SIN*COTAN
496     GO TO 50
497     40     CONTINUE
498         TAN = SDIAG(K)/R(K,K)
499         COS = P5/DSQRT(P25+P25*TAN**2)
500         SIN = COS*TAN
501     50     CONTINUE
C
C     COMPUTE THE MODIFIED DIAGONAL ELEMENT OF R AND
C     THE MODIFIED ELEMENT OF ((Q TRANSPOSE)*B,0).
C
502     R(K,K) = COS*R(K,K) + SIN*SDIAG(K)
503     TEMP = COS*WA(K) + SIN*QTBPJ
504     QTBPJ = -SIN*WA(K) + COS*QTBPJ
505     WA(K) = TEMP
C
C     ACCUMULATE THE TRANSFORMATION IN THE ROW OF S.
C
506     KP1 = K + 1
507     IF (N .LT. KP1) GO TO 70
508     DO 60 I = KP1, N
509         TEMP = COS*R(I,K) + SIN*SDIAG(I)
510         SDIAG(I) = -SIN*R(I,K) + COS*SDIAG(I)
511         R(I,K) = TEMP
512     60     CONTINUE
513     70     CONTINUE
514     80     CONTINUE
515     90     CONTINUE
C
C     STORE THE DIAGONAL ELEMENT OF S AND RESTORE

```

```

C      THE CORRESPONDING DIAGONAL ELEMENT OF R.
C
516      SDIAG(J) = R(J,J)
517      R(J,J) = X(J)
518      100  CONTINUE
C
C      SOLVE THE TRIANGULAR SYSTEM FOR Z. IF THE SYSTEM IS
C      SINGULAR, THEN OBTAIN A LEAST SQUARES SOLUTION.
C
519      NSING = N
520      DO 110 J = 1, N
521          IF (SDIAG(J) .EQ. ZERO .AND. NSING .EQ. N) NSING=J-1
522          IF (NSING .LT. N) WA(J) = ZERO
523      110  CONTINUE
524          IF (NSING .LT. 1) GO TO 150
525          DO 140 K = 1, NSING
526              J = NSING - K + 1
527              SUM = ZERO
528              JP1 = J + 1
529              IF (NSING .LT. JP1) GO TO 130
530              DO 120 I = JP1, NSING
531                  SUM = SUM + R(I,J)*WA(I)
532      120  CONTINUE
533      130  CONTINUE
534              WA(J) = (WA(J) - SUM)/SDIAG(J)
535      140  CONTINUE
536      150  CONTINUE
C
C      PERMUTE THE COMPONENTS OF Z BACK TO COMPONENTS OF X.
C
537      DO 160 J = 1, N
538          L = IPVT(J)
539          X(L) = WA(J)
540      160  CONTINUE
541      RETURN
C -----
C      LAST CARD OF SUBROUTINE QRSOLV.
C -----
542      END

```

Compile time:	59.92	Execution time:	08:38.00
Size of object code:	13476	Number of extensions:	0
Size of local data area(s):	4999	Number of warnings:	0
Size of global data area:	14136	Number of errors:	0
Object/Dynamic bytes free:	339360/44420	Statements Executed:	87363

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso 282 - Tel (083) 321-7222 - R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

A P E N D I C E B

Tabela 1B- Unidades de equilíbrio devido a sorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 10 °C

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Não Linear	Linear	Não Linear	Linear	Não Linear	Não Linear
0,00	-4,96	0,00	0,00	0,00	2,68	0,00	0,00
3,88	1,49	2,36	1,97	0,84	1,92	4,42	2,10
15,80	3,74	4,99	4,27	2,58	4,22	5,96	3,94
56,60	10,00	11,18	11,18	8,51	9,01	9,16	5,00
87,40	17,63	17,78	15,75	16,93	14,87	13,09	13,82
100,00	29,01	22,88	23,91	22,88	25,44	20,15	29,44

Tabela 2B- Unidades de equilíbrio devido a sorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 20 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Não Linear	Linear	Não Linear	Linear	Não Linear	Não Linear
0,00	-4,96	0,00	0,00	0,00	2,68	0,00	0,00
4,76	1,39	1,84	1,52	0,96	0,92	2,71	2,02
16,30	3,11	3,57	3,24	2,37	3,03	4,12	3,52
56,70	8,17	7,86	8,01	6,94	7,76	7,28	5,60
87,40	14,38	12,49	13,61	13,02	13,61	11,20	13,03
100,00	23,66	23,01	21,71	22,65	24,17	18,26	27,19

Tabela 3B- Unidades de equilíbrio devido a sorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 30 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-4,96	0,00	0,00	0,00	2,68	0,00	0,00
5,75	1,39	1,66	1,34	1,10	0,45	1,78	1,63
17,06	2,84	2,97	2,74	2,34	2,38	3,08	3,35
56,75	7,26	6,40	7,00	6,31	7,02	6,18	5,59
87,40	12,77	10,15	12,30	11,46	12,87	10,10	12,43
100,00	21,01	22,91	20,25	19,40	23,43	17,16	23,61

Tabela 4B- Unidades de equilíbrio devido a sorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 40 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-4,96	0,00	0,00	0,00	2,68	0,00	0,00
6,88	1,44	1,57	1,33	1,24	0,18	1,18	1,69
17,80	2,70	2,63	2,59	2,36	1,97	2,37	2,98
57,50	6,76	5,58	6,74	6,03	6,59	5,47	6,16
87,40	11,73	8,77	12,01	10,58	12,35	9,31	11,58
100,00	19,31	22,83	20,22	17,58	22,91	16,37	23,20

Tabela 5B- Unidades de equilíbrio devido a sorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 50 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-4,96	0,00	0,00	0,00	2,68	0,00	0,00
9,85	1,69	1,70	1,53	1,13	0,36	0,96	1,57
19,80	2,72	2,40	2,55	1,57	1,82	1,94	3,15
58,77	6,47	5,07	6,52	5,91	6,35	4,93	5,28
88,28	11,23	7,96	11,85	10,21	12,25	8,92	10,95
100,00	18,08	22,74	19,87	22,74	22,50	15,76	21,43

Tabela 6B- Unidades de equilíbrio devido a sorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 60 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-4,96	0,00	0,00	0,00	2,68	0,00	0,00
12,75	1,91	1,78	1,76	0,45	0,51	0,78	1,53
19,81	2,58	2,27	2,37	2,47	1,49	1,44	2,79
59,68	6,23	4,68	6,35	5,82	6,14	4,55	4,76
87,77	10,51	7,18	11,37	9,67	11,74	8,30	10,27
100,00	17,14	22,68	19,63	22,68	22,17	15,27	19,79

Tabela 7B- Unidades de equilíbrio devido a dessecção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 10 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-8,01	0,00	0,00	0,00	4,66	0,00	0,00
3,88	3,61	3,79	5,77	1,89	5,71	6,28	3,86
15,80	7,24	6,88	9,00	2,41	7,77	7,81	9,05
56,60	15,27	13,05	14,52	13,29	7,96	10,99	9,53
87,40	23,47	18,87	19,81	35,48	17,30	14,89	15,06
100,00	34,24	26,01	24,33	84,01	26,75	21,91	28,87

Tabela 8B- Unidades de equilíbrio devido a dessecção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 20 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-8,01	0,00	0,00	0,00	4,66	0,00	0,00
4,76	2,96	3,11	3,64	0,64	3,86	4,58	3,87
16,30	5,49	5,26	6,01	2,26	5,75	5,98	7,18
56,70	11,91	9,86	10,97	10,29	9,98	9,12	8,72
87,40	17,50	14,24	15,60	24,92	15,21	13,01	14,20
100,00	25,53	25,70	21,27	54,39	24,60	20,04	26,94

Tabela 9B- Unidades de equilíbrio devido a dessecção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 30 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-8,01	0,00	0,00	0,00	4,66	0,00	0,00
5,75	2,75	2,86	2,86	0,79	2,87	3,65	3,70
17,06	4,72	4,55	4,78	2,29	4,61	4,94	5,70
56,75	9,59	8,37	9,30	9,14	8,74	8,03	7,98
87,40	14,74	12,08	14,13	21,03	13,99	11,83	13,24
100,00	21,51	25,70	20,24	43,89	23,43	18,93	25,13

Tabela 10B- Unidades de equilíbrio devido a dessecção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 40 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-8,01	0,00	0,00	0,00	4,66	0,00	0,00
6,88	2,66	2,74	2,47	0,82	2,24	3,05	3,38
17,80	4,28	4,13	4,10	2,36	3,83	4,24	4,52
57,50	8,60	7,51	8,55	8,67	7,98	7,31	7,30
87,40	13,06	10,75	13,30	18,92	13,12	11,14	12,42
100,00	19,05	25,70	19,81	38,31	22,57	18,16	23,45

Tabela 11B- Unidades de equilíbrio devido a dessorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 50 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-8,01	0,00	0,00	0,00	4,66	0,00	0,00
9,85	2,89	2,92	2,52	1,35	2,09	2,84	3,11
19,80	4,12	3,96	4,53	2,59	3,39	3,81	3,65
58,77	7,95	6,69	9,19	8,49	7,44	6,82	6,71
88,28	12,07	9,96	12,10	18,09	12,73	10,74	12,10
100,00	17,34	25,70	19,66	34,77	21,89	17,56	21,88

Tabela 12B- Unidades de equilíbrio devido a dessorção do milho BR-451, estimadas pelas equações de Henderson, Henderson modificada, Chung-Pfost e Roa, utilizando regressão linear e não linear. T = 60 °C.

U.R.	Henderson		Henderson Modificada		Chung-Pfost		Roa
	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Linear	Nao Linear	Nao Linear
0,00	-8,01	0,00	0,00	0,00	4,66	0,00	0,00
12,75	3,04	3,02	2,57	1,73	1,96	2,66	2,60
19,81	3,84	3,68	3,39	2,60	2,84	3,31	2,84
59,68	7,45	6,53	8,59	8,36	7,00	6,41	6,21
87,77	11,07	9,18	12,48	16,80	12,01	10,13	11,09
100,00	16,04	25,70	19,64	32,20	21,34	17,06	20,42

A P E N D I C E C

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
Coordenação Setorial de Pós-Graduação
Rua Aprígio Veloso, 882 - CEP (083) 321-7222-R 355
58.100 - Campus Grande - Paraíba

HISTESE DO MILHO BR-451 A 10 °C

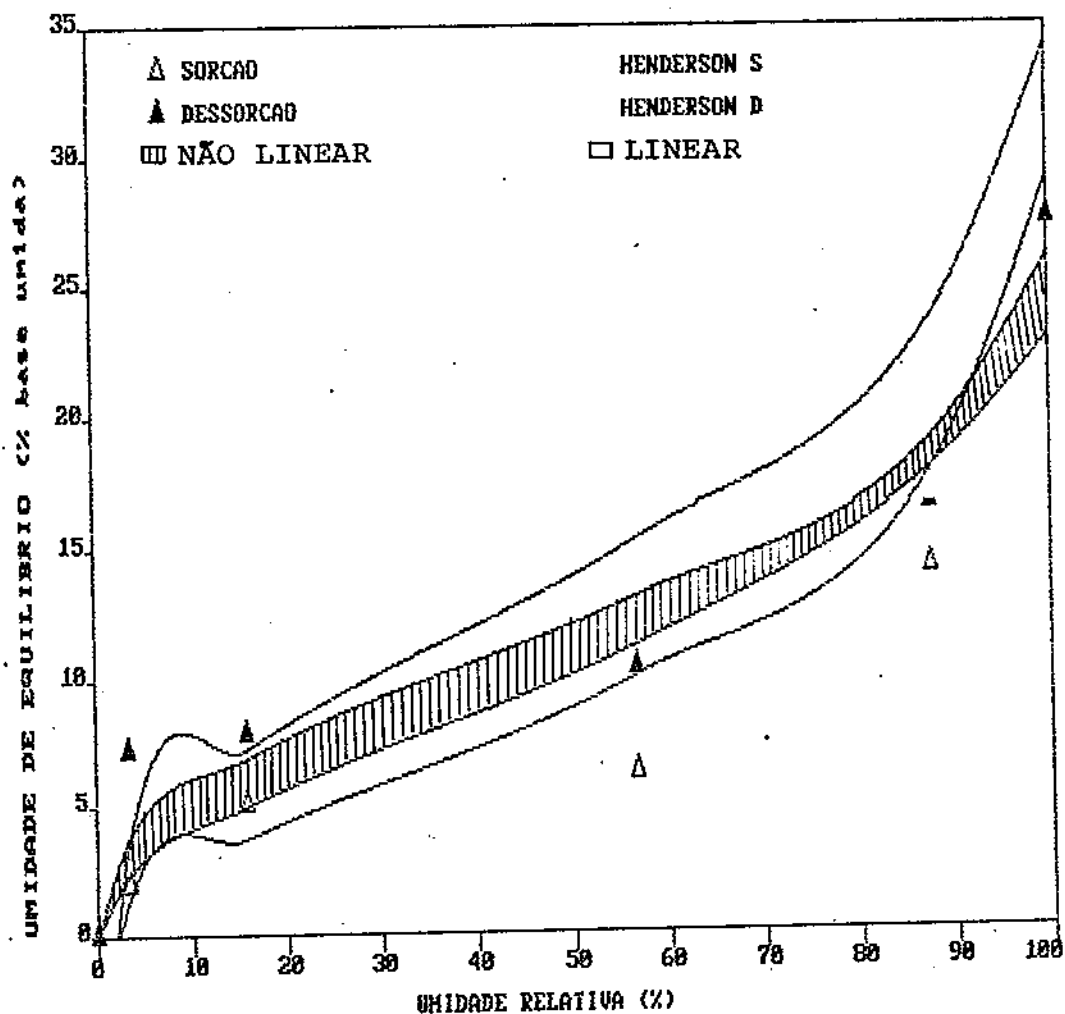


FIGURA 01C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 10 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 20 C

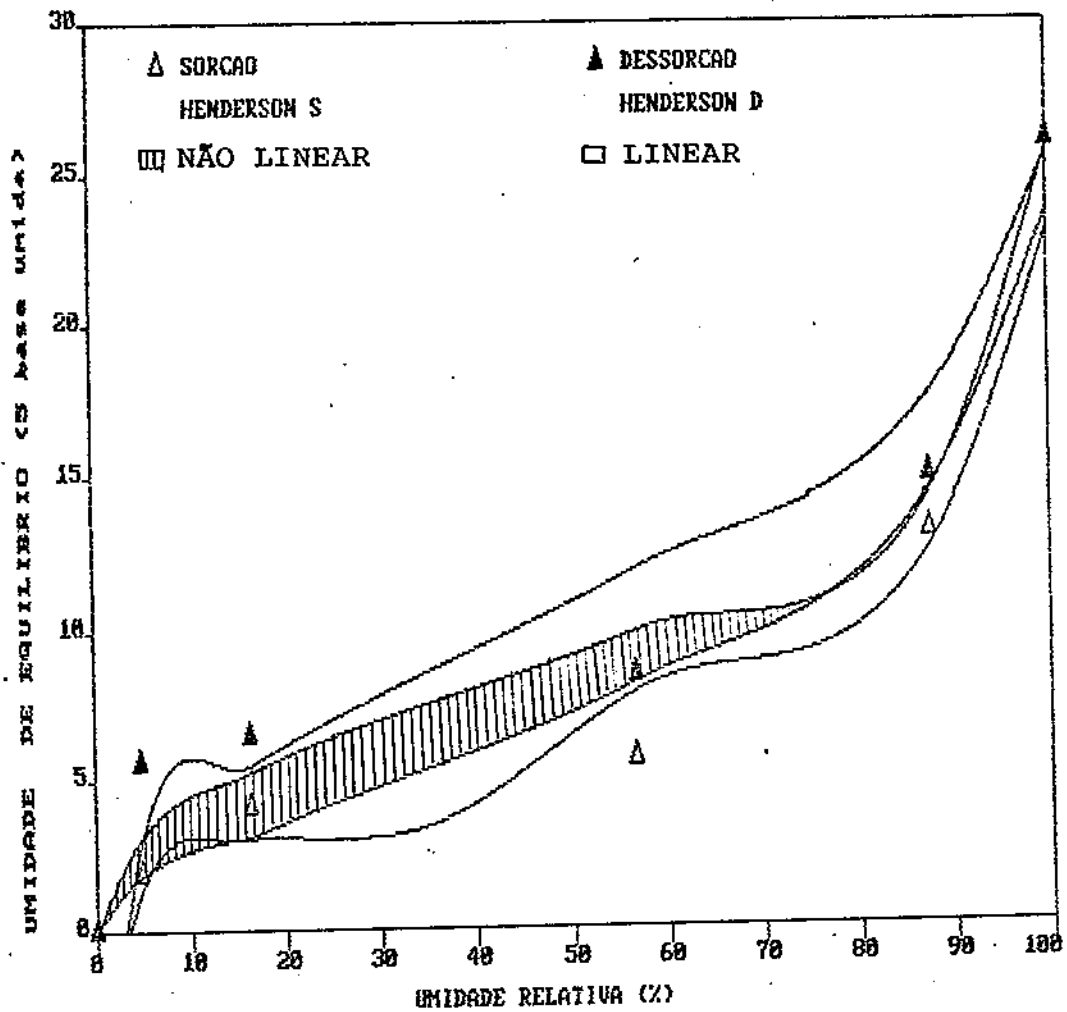


FIGURA 02C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 20 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 30

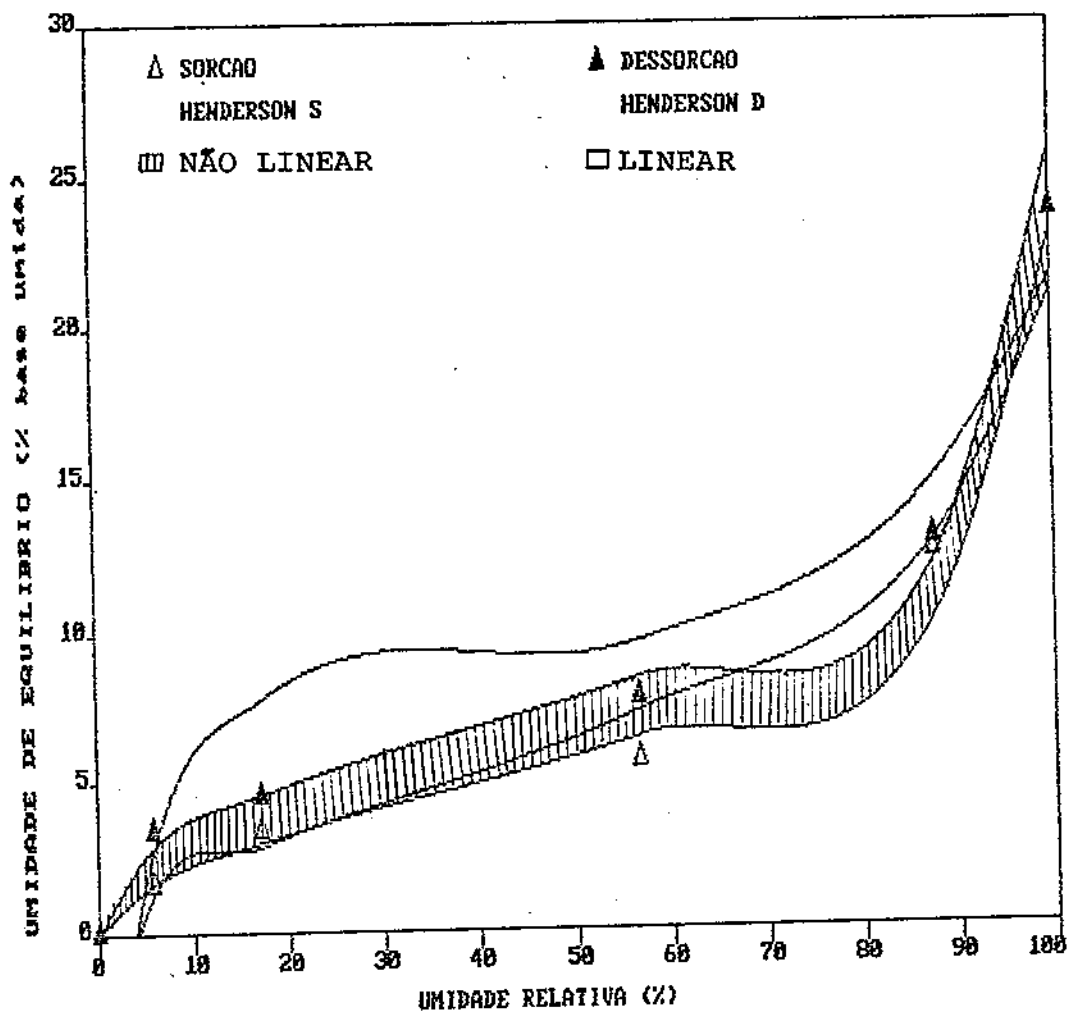
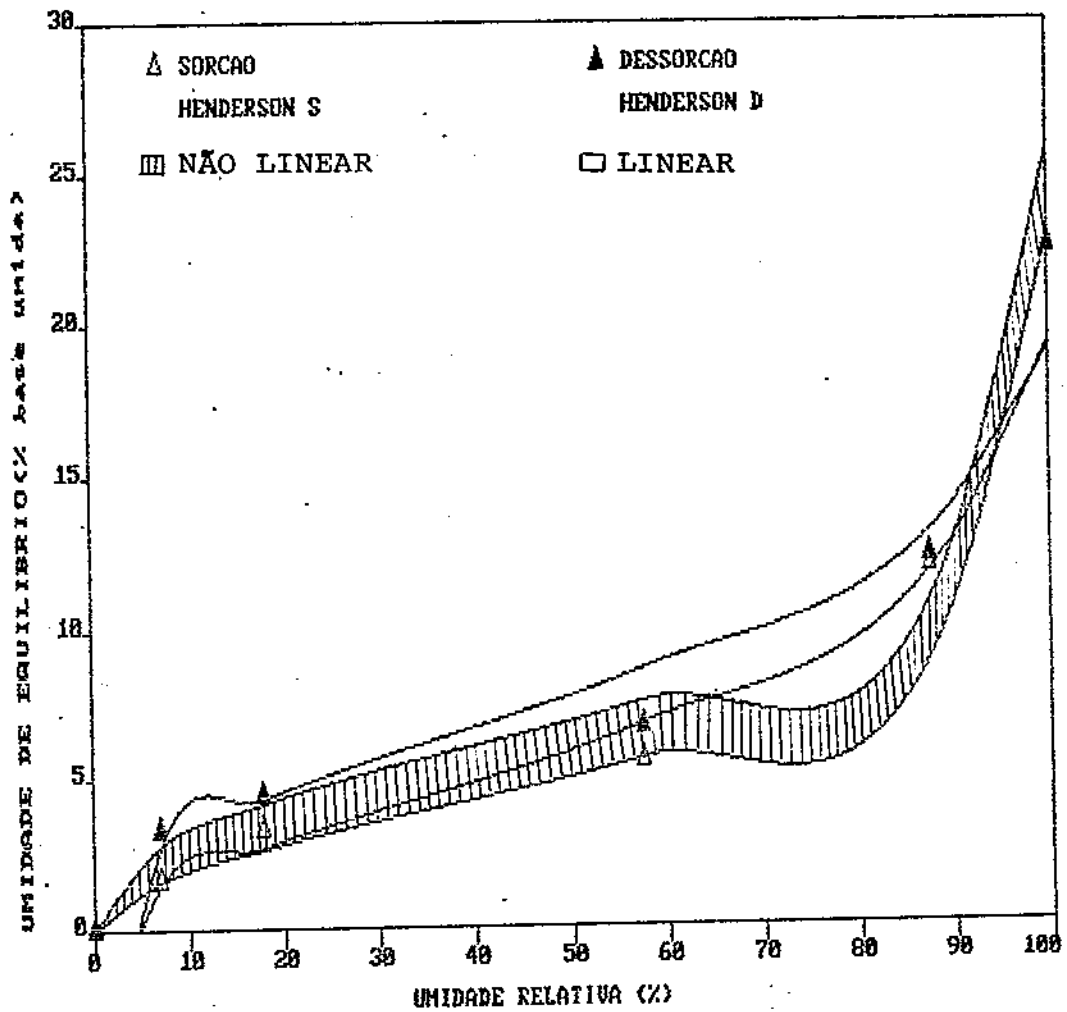


FIGURA 03C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 30 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 40C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos de Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - Tel (083) 321-7222 - R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 04C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 40 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 50 C

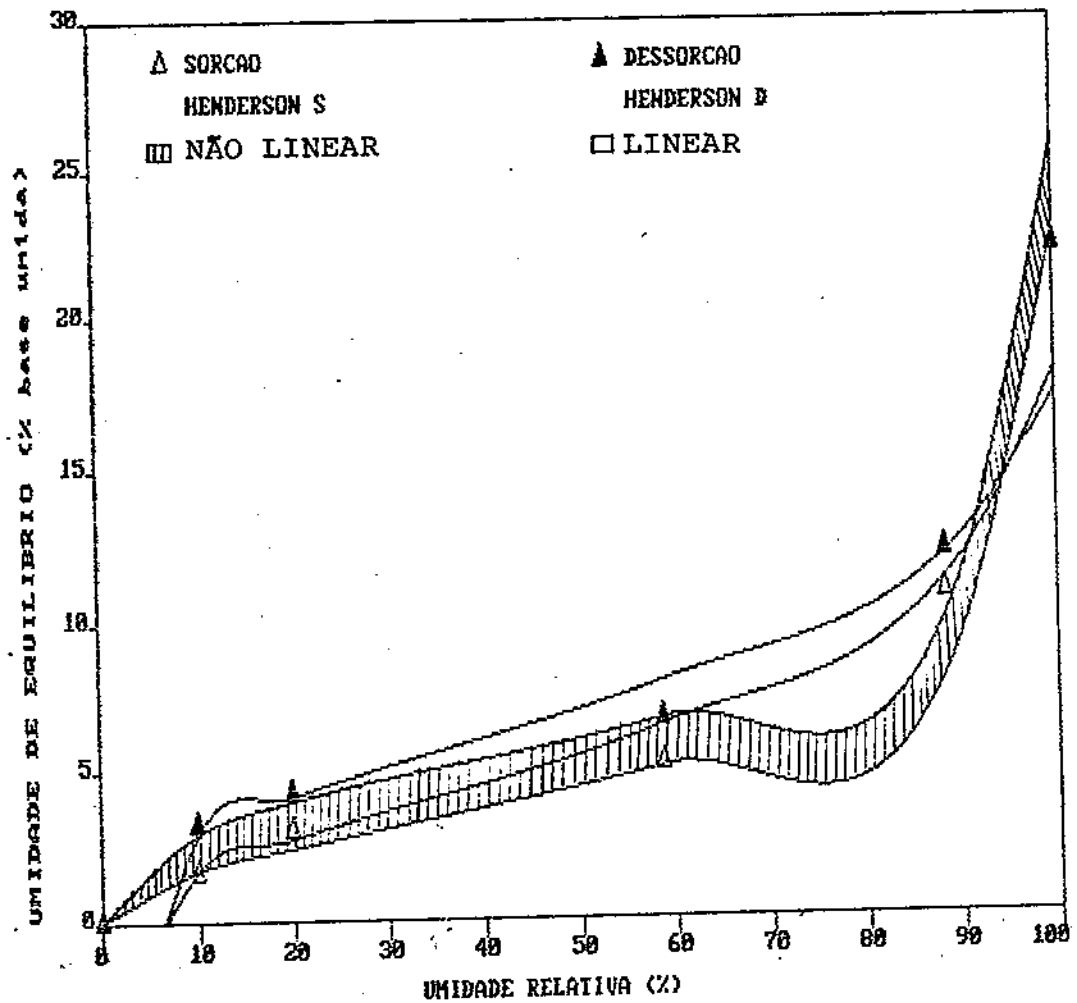
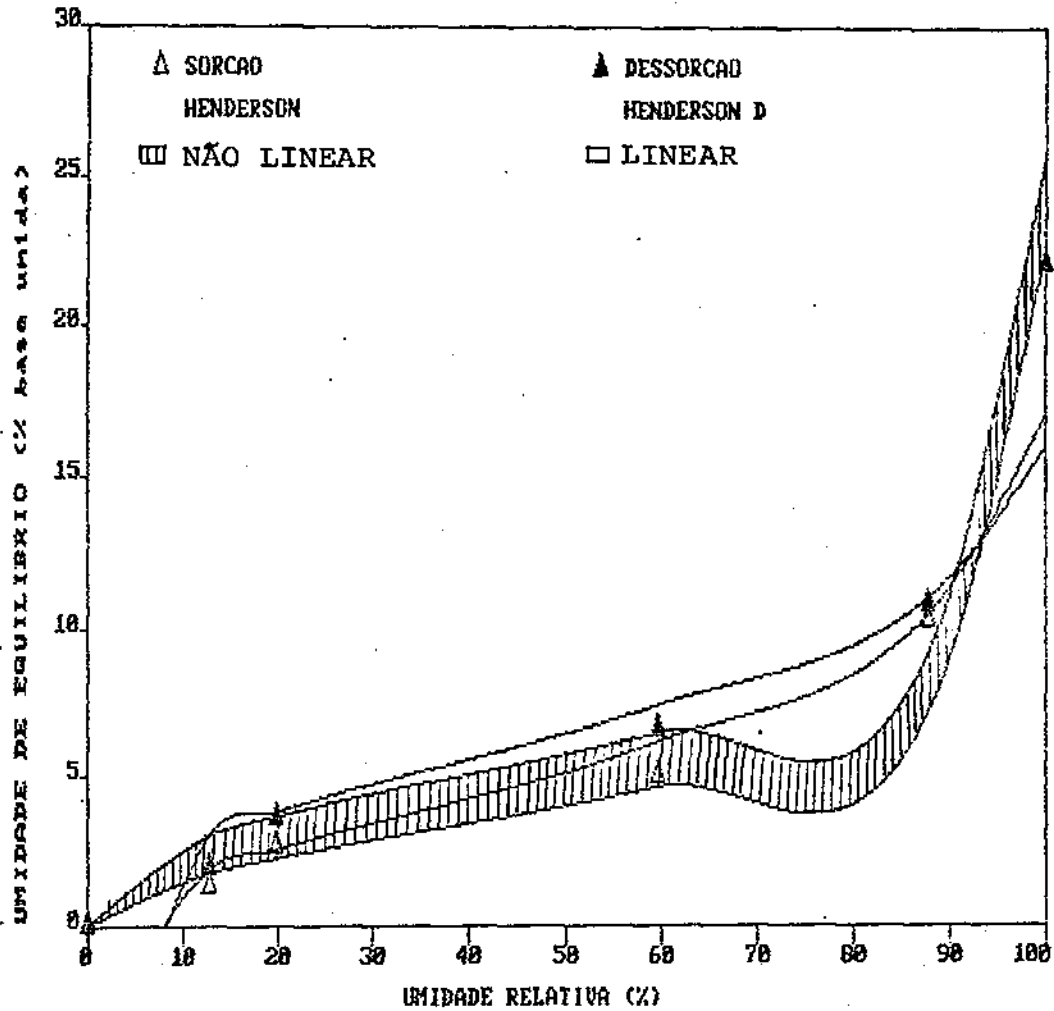


FIGURA 05C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 50 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 60 C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 - Tel (083) 321-7222-R 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 06C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 60 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 10 C

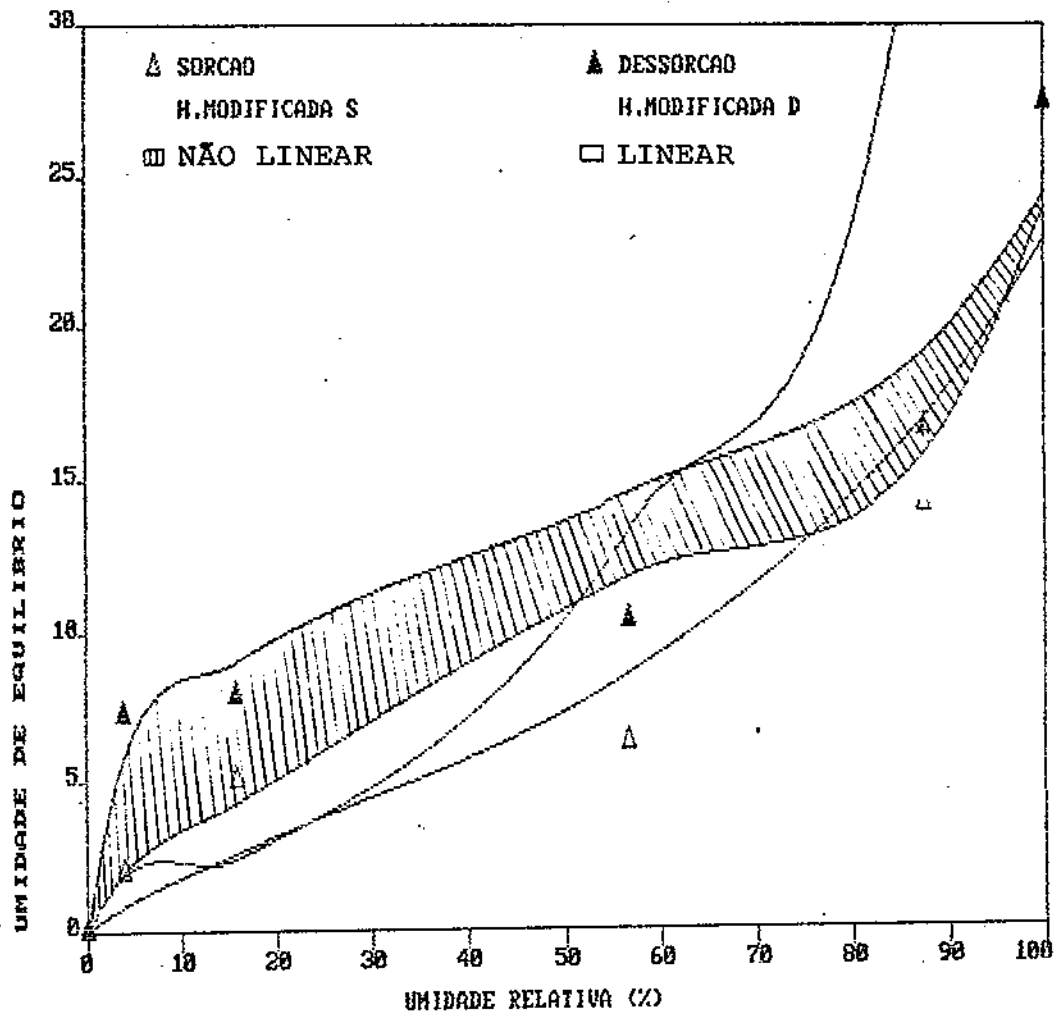


FIGURA 07C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson Modificada, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 10 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 20 C

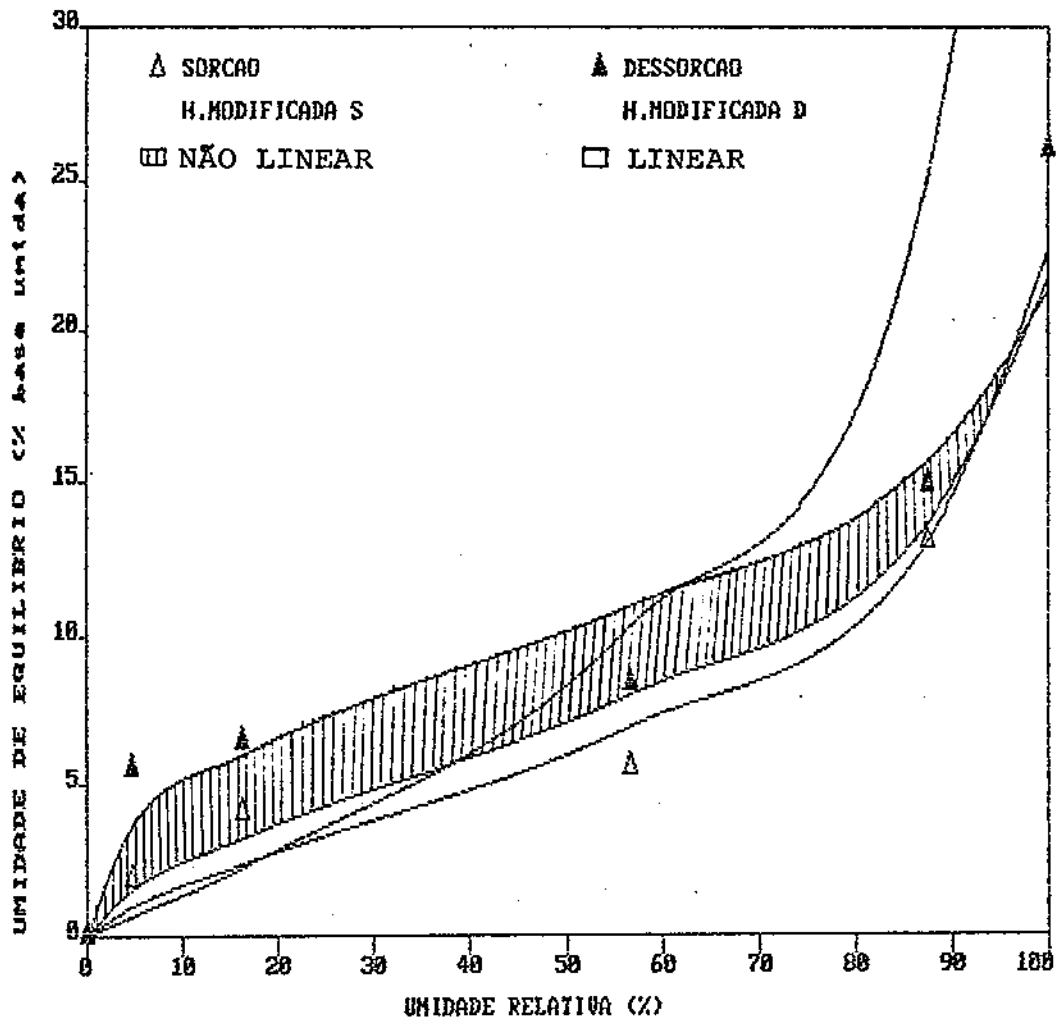
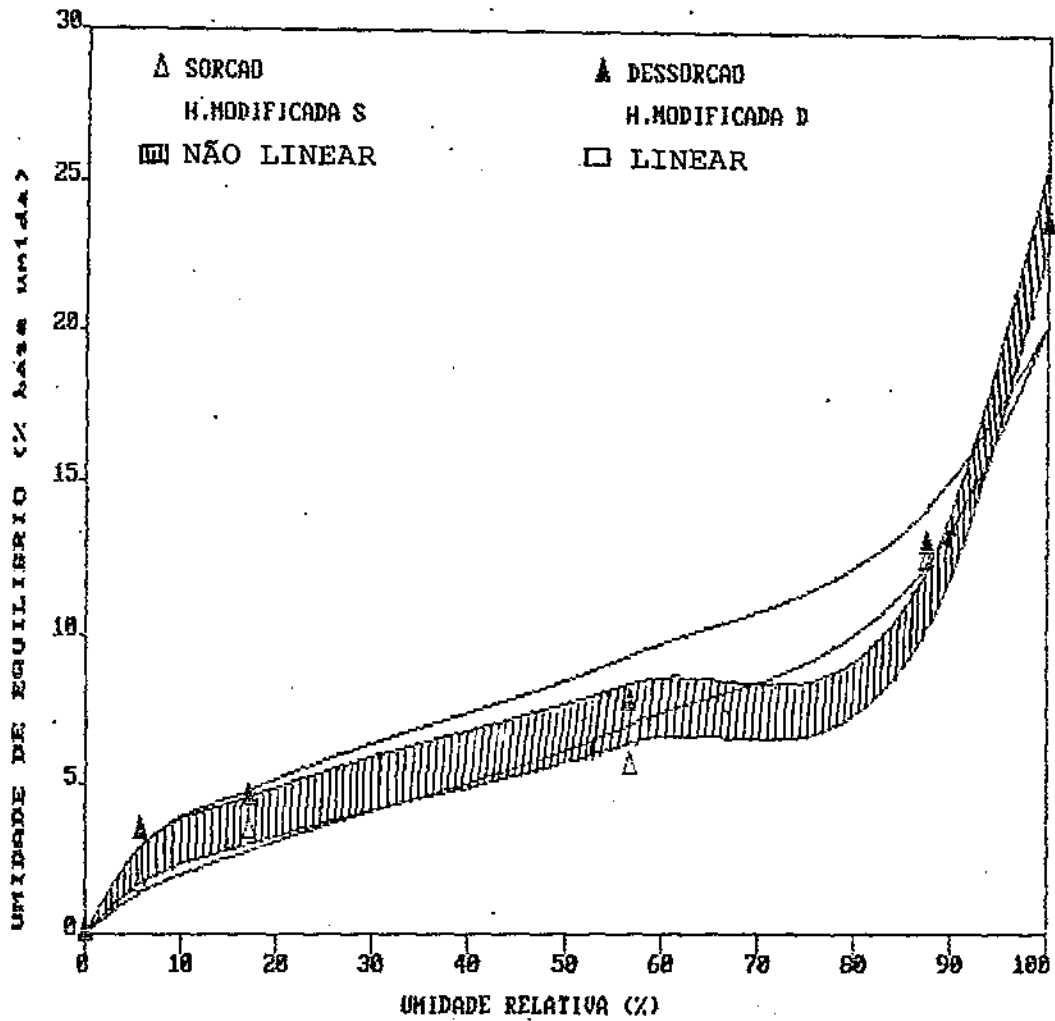


FIGURA 08C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson Modificada, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 20 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 A 30 C



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
 Pró-Reitoria Para Assuntos do Interior
 Coordenação Setorial de Pós-Graduação
 Rua Aprígio Veloso, 882 Tel (083) 321-7222-N 355
 58.100 - Campina Grande - Paraíba

FIGURA 09C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson Modificada, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 30 °C.

STERESE DO MILHO BR-451 A 40 C

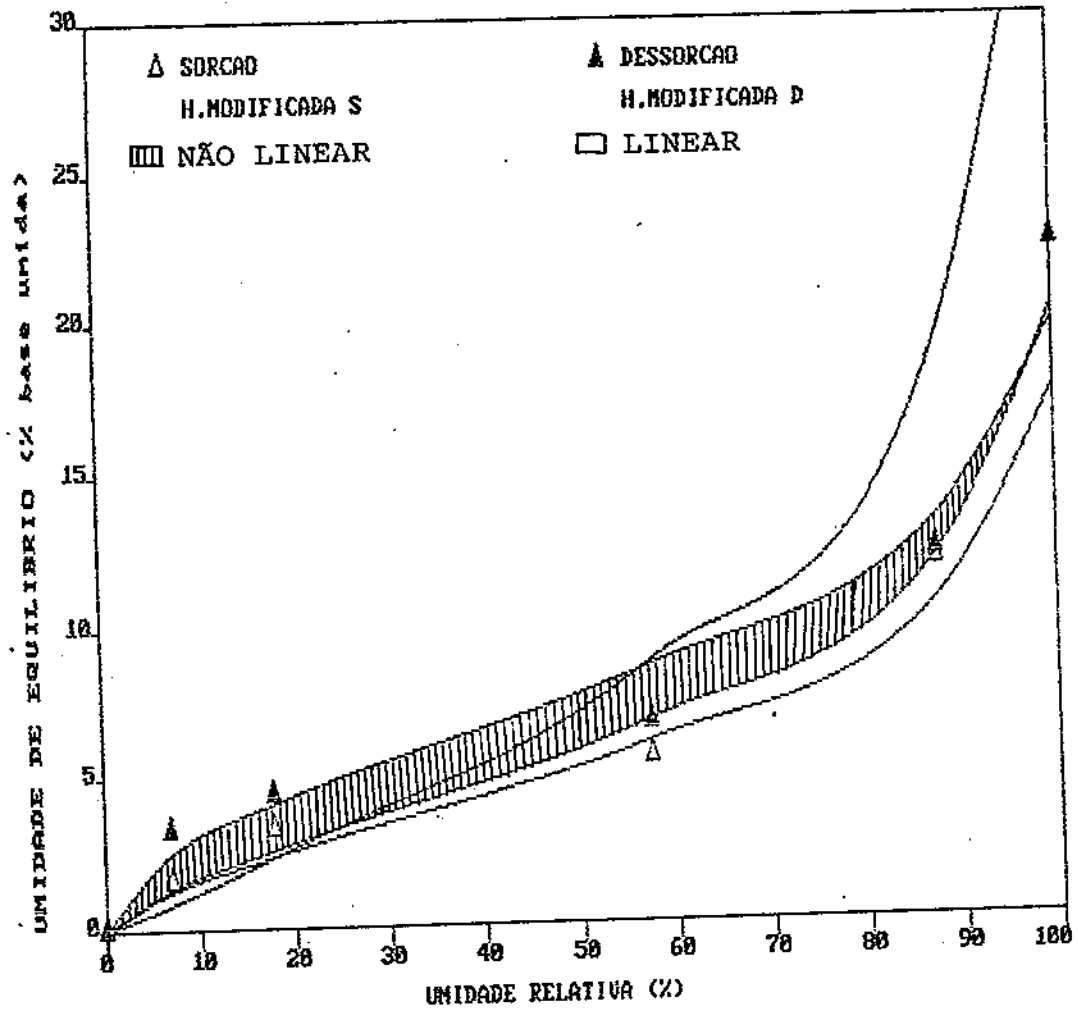


FIGURA 10C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson Modificada, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 40 °C.

HISTERESE DO MILHO BR-451 50 C

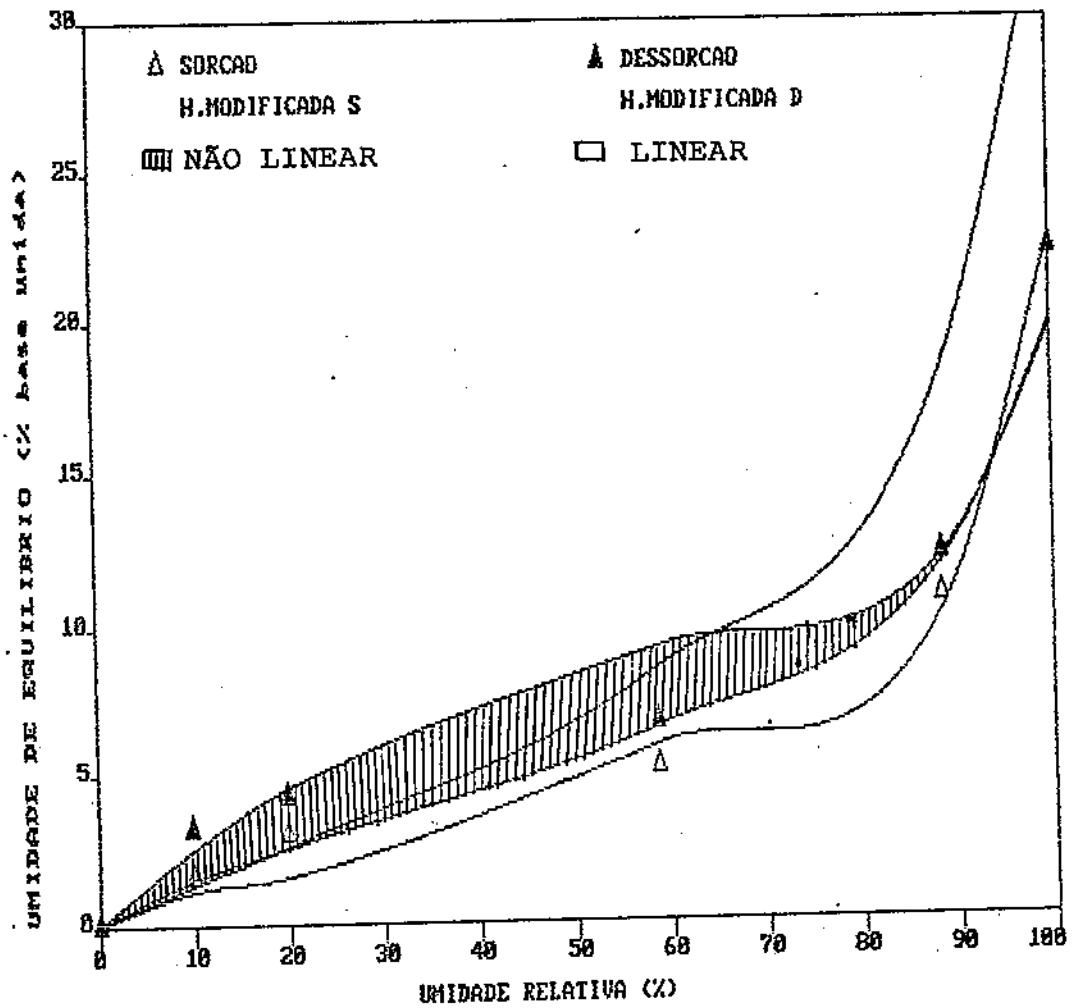


FIGURA 11C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson Modificada, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 50 °C.

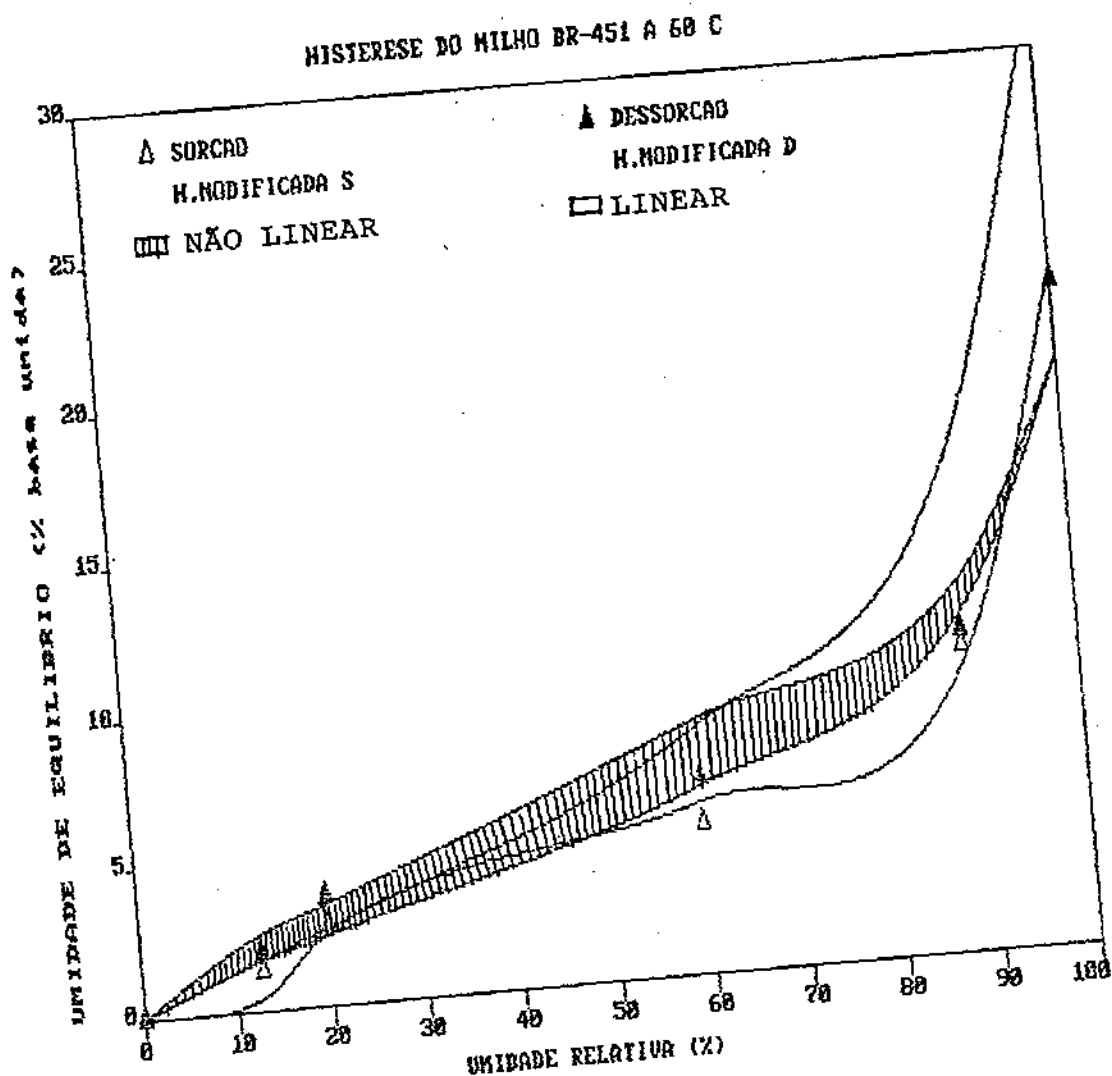


FIGURA 12C - Isotermas de sorção e dessorção e fenômeno de histerese, estimadas pela equação de Henderson Modificada, utilizando regressão linear e não linear às temperaturas de 60 °C.