

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**MODELOS DE ORDEM FRACIONARIA EMPREGADOS NO ESTUDO DA
CINÉTICA DE SECAGEM DE SOJA**

Gustavo de Souza Matias

Eng^a de Produção, UNESPAR, 2015

Orientador: Prof. Dr. Diogo Francisco Rossoni

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

Maringá – PR – Brasil

Março de 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**MODELOS DE ORDEM FRACIONARIA EMPREGADOS NO ESTUDO DA
CINÉTICA DE SECAGEM DE SOJA**

Gustavo de Souza Matias

Eng^a de Produção, UNESPAR, 2015

Orientador: Prof. Dr. Diogo Francisco Rossoni

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários
à obtenção do Grau de Mestre
em Engenharia de Alimentos,
área de Engenharia de
processos e produtos na
indústria de alimentos.

Maringá – PR – Brasil

Março de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Matias, Gustavo de Souza

M729m Modelos de ordem fracionaria empregados no estudo da cinética de secagem de soja/ Gustavo de Souza Matias. -- Maringá, 2018.

76 f. : il. , figs. , tabs.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Francisco Rossoni.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.

1. Cinética de secagem de soja. 2. Processo de secagem. 3. Operações unitárias. 4. Cálculo fracionário. 5. Modelagem matemática. 6. Derivadas de ordem fracionária. 7. Modelos não lineares. I. Rossoni, Diogo Francisco, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

CDD 22. ED.664.7
JLM000759

MODELOS DE ORDEM FRACIONÁRIA EMPREGADO NO ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM DE SOJA

AUTOR: GUSTAVO DE SOUZA MATIAS

ORIENTADOR: PROF. DR. DIOGO ROSSONI

COORIENTADOR: LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL 13 – 07; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 23 de março de 2018. 86 p.

RESUMO

A secagem é uma etapa decisiva na qualidade dos grãos, pois é por ela que se dá a estabilização física-química dos grãos, garantindo a preservação dos mesmos durante o armazenamento. A secagem ainda permite a antecipação da colheita evitando perdas por intempéries climáticas. Se o processo de secagem não for bem controlado podem ocorrer danos prejudiciais ao material, de modo que é necessário o controle efetivo desse processo. No controle de processos de secagem, em geral, são empregados modelos de ordem inteira, pois, ainda existem poucas aplicações de modelos de ordem fracionária em secagem. Nesse trabalho propõe-se a aplicação de modelos de ordem fracionária no ajuste da cinética de secagem de soja. Inicialmente foi ajustada a equação cinética de ordem generalizada de Friesen; na sequência foi proposta uma nova equação semi-empírica de ordem generalizada. Por meio do ajuste de ambas as equações de ordem generalizada aos dados cinéticos de secagem de soja obtiveram-se modelos de ordem fracionária. Esses modelos de ordem fracionária foram comparados com modelos clássicos de secagem de modo a apresentar bons ajustes, tendo resultados semelhantes ou superiores aos modelos clássicos de secagem.

Palavras chave: Modelagem matemática; Derivadas de ordem fracionária; Modelos não lineares.

MODELS OF FRACTIONARY ORDER IN THE SOYBEAN DRY KINETICS STUDY

AUTHOR: GUSTAVO DE SOUZA MATIAS

SUPERVISOR: PROF. DR. DIOGO ROSSONI

COSUPERVISOR: LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

Master Thesis; Food Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL 13 – 07; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 8th March 2018. 84 p.

ABSTRACT

Drying is a decisive step in the quality of the grains, since it is through it that the chemical physical stabilization of the grains of fashion is guaranteed to guarantee their preservation during storage. Drying also allows the anticipation of the harvest in order to avoid losses due to climatic inclement weather. If the drying process is not well controlled, harmful damage to the material can occur, so effective control of the process is required. In the control of drying processes in general, whole-order models are employed, since there are still few applications of models of fractional order in drying. In this work we propose the application of fractional order models in the adjustment of the kinetics of soybean drying. Initially the Friesen generalized order kinetic equation was adjusted, in the sequence a new generalized order semi-empirical equation is proposed. By adjusting both equations of generalized order to the kinetic data of soybean drying, we obtained models of fractional order. These models of fractional order were compared with classic models of drying in order to present good adjustments, having similar or superior results to the classic models of drying.

Keywords: Mathematical modeling; Derivatives of fractional order; Non-linear models

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estimativa de produção de soja do Brasil em Toneladas.....	5
Figura 2.2 - Estimativa de produção de soja do Brasil em %.....	6
Figura 2.3 – Umidades de equilíbrio típicas de alguns materiais a aproximadamente 25 °C: (1) macarrão, (2) farinha, (3) pão, (4) biscoito, (5) albumina de ovo.....	11
Figura 3.1 – Esquema de funcionamento do secador.....	18
Figura 3.2 – Configuração bandeja, papelão e sementes.....	19
Figura 4.1 - Valores preditos de X_e a um intervalo de confiança de 95%.....	32
Figura 4.2 – Valor ajustado de α em relação à n no modelo de Friesen.	33
Figura 4.3 - Valor ajustado de k em relação à n no modelo de Friesen.	33
Figura 4.4 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 50°C.	34
Figura 4.5 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 60°C.	34
Figura 4.6 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 70°C.	35
Figura 4.7 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 80°C.	35
Figura 4.8 - Valor ajustado de a em relação à n no modelo de Friesen com k linear.....	36
Figura 4.9 - Valor ajustado de b em relação à n no modelo de Friesen com k linear.	37
Figura 4.10 - Valor ajustado de α em relação à n no modelo de Friesen com k linear.....	37
Figura 4.11 - Valor ajustado de a em relação à n no modelo de Friesen com k exponencial.	38
Figura 4.12- Valor ajustado de b em relação à n no modelo de Friesen com k exponencial.	39
Figura 4.13- Valor ajustado de α em relação à n no modelo de Friesen com k exponencial.	39
Figura 4.14– Ajuste de modelos na temperatura de 50°C.....	41
Figura 4.15 - Ajuste de modelos na temperatura de 60°C.....	42
Figura 4.16 - Ajuste de modelos na temperatura de 70°C.....	43
Figura 4.17 - Ajuste de modelos na temperatura de 80°C.....	44
Figura 5.1 – Comportamento de X_e em relação à Temperatura.	58
Figura 5.2 – Comportamento de k em relação à Temperatura.	59
Figura 5.3 – Comportamento de α em relação à Temperatura.	59
Figura 5.4 – Ajuste de modelos à temperatura de 50 °C.....	60
Figura 5.5 – Ajuste de modelos à temperatura de 60 °C.....	60
Figura 5.6 – Ajuste de modelos a temperatura de 70 °C.....	61
Figura 5.7 – Ajuste de modelos a temperatura de 80 °C.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Principais equações empíricas e semi-empíricas clássicas de secagem.	24
Tabela 4.2 – Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 50°C.....	29
Tabela 4.3 - Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 60°C.	29
Tabela 4.4 - Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 70°C.	30
Tabela 4.5 - Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 80°C.	30
Tabela 4.6 – Parâmetros ajustados dos modelos de Verma e Aproximação por difusão. ...	31
Tabela 4.7 - – Parâmetros ajustados dos modelos de ordem fracionária.....	40
Tabela 4.8 – Comparação de Modelos.	45
Tabela 5.1– Ajuste de parâmetros dos modelos.	57
Tabela 5. 2 – Comparação de modelos.....	62

NOMENCLATURA

X –	Teor de umidade da amostra	<i>(gH₂O/g de sólido seco)</i>
X_i –	Teor de umidade inicial da amostra	<i>(gH₂O/g de sólido seco)</i>
X_e –	Teor de umidade de equilíbrio da amostra	<i>(gH₂O/g de sólido seco)</i>
t –	Tempo	<i>(min)</i>
k, k_0, k_1 –	Constantes cinéticas de secagem	<i>(min⁻¹)</i>
a, b, c –	Parâmetros de ajuste empíricos	<i>(adimensional)</i>
d –	Coefficiente dos modelos	<i>(adimensional)</i>
EQM–	Erro médio Quadrático	
AIC–	Critérios de Informação de Akaike	
BIC	Critério de Informação Bayesiano	
α –	Ordem de derivação/integração do modelo	<i>(adimensional)</i>
E_α –	Função de Mittag-Leffler	
n –		<i>(adimensional)</i>
Re(α) –	Parte Real dos valores de α .	

Sumário

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
1.2 ESTRUTURA.....	3

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 SECAGEM DE GRÃOS	5
2.2 MODELAGEM DO PROCESSO DE SECAGEM.....	7
2.3 TERMINOLOGIAS	7
2.4 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA NA SECAGEM DE ALIMENTOS	8
2.5 CINÉTICA DE SECAGEM DE SOJA EM CAMADA DELGADA	9
2.6 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	10
2.7 MODELOS DE ORDEM FRACIONÁRIA NO ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM DE GRÃOS	12
2.8 MODELOS NÃO LINEARES	13
2.8.1 AJUSTE DE MODELOS	14
2.9 COMPARAÇÃO DE MODELOS	15
2.9.1 ERRO QUADRÁTICO MÉDIO	15
2.9.2 CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO DE AKAIKE.....	16
2.9.3 CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO BAYESIANO	16

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	17
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE.....	20

CAPÍTULO 4

MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE SECAGEM DE GRÃOS DE SOJA POR MODELOS DE ORDEM FRACIONÁRIA	21
4.1 Introdução	23
4.1.1 Modelos clássicos de secagem	23
4.1.2 Equações diferenciais de ordem arbitrária	24
4.1.3 Função de Mittag-Leffler	25
4.1.4 Modelo cinético de ordem Fracionária	26

4.2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	28
4.3 RESULTADOS	29
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
CAPÍTULO 5	
CÁLCULO FRACIONÁRIO EM ESTUDOS DE SECAGEM: UM NOVO MODELO SEMI-EMPÍRICO CINÉTICO DE SECAGEM	47
5.1 INTRODUÇÃO.....	49
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
5.2.1 Modelos empíricos e semi-empíricos clássicos de secagem.....	50
5.2.2 Função de Mittag-Leffler	52
5.2.3 Cinética de secagem.....	52
5.2.4 Ajuste e comparação de modelos	53
5.3 Resultados e discussão.....	54
5.3.1 Obtenção do modelo	54
5.3.2 Ajuste de modelos	56
5.4 Considerações Finais	63
CAPÍTULO 6	
CONSIDERAÇÕES GERAIS	69
CAPÍTULO 7	
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
CAPÍTULO 8	
REFERÊNCIAS	71

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de grãos, tendo destaque na produção de soja. Segundo uma estimativa fornecida pelo USDA (2017), o Brasil é o segundo maior produtor de soja, pois fica apenas atrás dos EUA na produção mundial. Na safra 2016/2017 o Brasil teve uma produção de 114.075 mil toneladas de soja, enquanto os EUA tiveram uma produção de 116.920 mil toneladas de soja.

A secagem de grãos é uma etapa de extrema importância no sistema de produção de grãos, pois além da redução do teor de água dos grãos permite a preservação de sua qualidade fisiológica e ainda permite a antecipação da colheita, de modo a evitar perdas de diversa natureza. Para grandes volumes de grãos a serem armazenados é imprescindível o uso da secagem artificial. Os custos operacionais da secagem artificial estão diretamente ligados às condições de secagem como a temperatura e velocidade do ar. Para maximizar os benefícios da secagem e minimizar as perdas o estudo das condições de secagem é indispensável aos operadores (GARCIA, *et al.*, 2017).

A modelagem e a simulação do processo de secagem de grãos são empregadas com o intuito da melhoria e concepção de novos sistemas de secagem. Na modelagem e simulação do processo de secagem é indispensável o uso de dados relacionados com as condições de secagem como a temperatura e a velocidade média de secagem do secador mecânico, esses dados são empregados nos modelos na forma de parâmetros como coeficientes de transferência e constantes cinéticas de secagem (BABILIS E BELESSIOTIS, 2004).

Os modelos matemáticos podem ser empíricos ou fenomenológicos. Um modelo empírico é uma relação matemática baseada em dados experimentais que correlaciona uma variável entrada a uma variável saída, possuindo um significado matemático e não um significado físico. Já um modelo fenomenológico se baseia em uma abordagem relacionada a princípios da conservação, como conservação de massa, de energia e de momento, tendo sempre um significado físico. Também existem modelos semi-empíricos que são um misto das duas classificações anteriores (ÖZILGEN, 2011).

Os modelos semi-empíricos em geral se baseiam em uma analogia a Lei de Newton do resfriamento, aplicada à transferência de massa, já os modelos empíricos correlacionam o teor de umidade (X) diretamente com o tempo (t) de secagem, considerando a difusão como o mecanismo principal de secagem (CRANK, 1975). Entre os modelos semi-

empíricos, pode-se citar o modelo de Lewis que é muito semelhante ao modelo de Newton para a transferência de calor.

Os modelos teóricos também podem ser classificados em relação à diferenciação, sendo classificados como de ordem inteira e fracionária. De acordo com Machado *et al.*, (2014), Mainardi *et al.*, (2007) e Oliveira, (2010), o cálculo fracionário trata-se do ramo da matemática que ao contrário do cálculo diferencial clássico lida com equações diferenciais de ordem não inteira. Na abordagem do cálculo fracionário em geral emprega-se algum método que consiste na generalização da ordem da equação diferencial.

Conforme Machado *et al.*, (2014) e Mainardi *et al.*, (2007), o cálculo fracionário pode ser empregado na resolução de problemas em que modelos de ordem inteira não são satisfatoriamente empregados. Modelos de ordem fracionária já tiveram aplicações bem sucedidas na literatura para processos de transferência de massa. Foram encontrados dois estudos de modelos de ordem fracionária na descrição da cinética de secagem.

Uma das aplicações de modelos de ordem fracionária em estudos de secagem foi desenvolvida por Nicolin, *et al.*, (2017). Esses autores empregaram o modelo de Friesen *et al.*, (2015), que consiste em uma equação empírica de ordem generalizada. Essa equação foi empregada inicialmente na descrição do comportamento de sorção de chumbo e através do ajuste os autores obtiveram um modelo ordem fracionária.

Nicolin, *et al.*, (2017) então, empregaram a equação empírica de ordem generalizada de Friesen *et al.*, (2015) no ajuste de dados cinéticos de secagem de soja. Esses autores também obtiveram um ajuste de ordem fracionária com bons resultados.

A outra aplicação de modelos de ordem fracionária encontrada na literatura foi o estudo de Ramirez *et al.*, (2017). Esses autores generalizaram a ordem do modelo de Fick e o empregaram em um estudo para avaliar a influência das condições de secagem de fatias de maçã. Nesse estudo o modelo de ordem fracionária também apresentou resultados satisfatórios sendo capaz de descrever o processo. Não foram encontrados mais trabalhos a respeito do emprego de modelos de ordem fracionária em estudos de secagem.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi empregar equações de ordem generalizada no ajuste de dados cinéticos de secagem de soja, com intuito de se obter modelos de ordem fracionária. Com base nesse objetivo central estabeleceram-se os seguintes objetivos de base inerentes a esse estudo:

- Levantamento da cinética de secagem de soja em camada delgada: Obtenção de dados cinéticos de secagem de soja da variedade Monsoy 6410 em camada delgada para diferentes temperaturas (50, 60, 70, 80°C);
- Ajuste de uma equação Empírica de ordem generalizada: ajustar aos dados cinéticos de secagem de soja a equação de ordem generalizada de Friesen *et al.*, (2015) de modo a se obter um modelo de ordem fracionária;
- Avaliar a influencia do Teor de Umidade (X) na da constante cinética (k) do modelo Friesen;
- Propor uma reparametrização Friesen *et al.*, (2015) variando k relação ao X da amostra;
- Obter uma nova equação semi-empírica através da generalização da ordem da equação clássica de Lewis;
- Obter um modelo de ordem fracionária através do ajuste da equação de Lewis de ordem generalizada.

1.2 ESTRUTURA

Este trabalho está dividido em 7 capítulos, sendo o primeiro referente à introdução em que se descreve os objetivos e também as justificativas e estrutura do trabalho.

Na sequência, no Capítulo 2, é realizada uma revisão bibliográfica geral sobre os temas que serão discutidos no decorrer dos outros capítulos. Os principais temas abordados nesta revisão são a importância da secagem de soja, principais terminologias empregadas em estudos de secagem, determinação das isotermas de equilíbrio e cálculo fracionário na modelagem dos processos de secagem.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia empregada na coleta dos dados experimentais utilizados no presente trabalho. Dando continuidade, os 2 capítulos em sequência representam o corpo da dissertação e são escritos em forma de artigos com uma breve introdução e revisão de literatura, objetivos e justificativas, metodologia, os resultados obtidos e conclusões referentes às análises feitas.

No capítulo 4 são apresentadas – na forma de artigo – as principais equações clássicas utilizadas em estudos de secagem, também são apresentados critérios numéricos de comparação de modelos. Nesse capítulo também se discorre sobre o Cálculo Fracionário e são introduzidas técnicas de Cálculo Fracionário. Na sequência, é

apresentado o modelo de ordem fracionária de Friesen. Por fim, esse modelo é ajustado aos dados experimentais e comparado com modelos clássicos de secagem por meio dos critérios de comparação numéricos.

No capítulo 5 é apresentado um artigo em que propõe-se um novo modelo semi-empírico de secagem através da generalização da ordem da equação do modelo clássico Lewis, por meio de técnicas de Cálculo Fracionário. Dando continuidade, é demonstrada a obtenção de um modelo de ordem fracionária ao ajustar-se a equação de Lewis de ordem generalizada aos dados experimentais. Por fim, o modelo de Lewis de ordem fracionária é comparado com os modelos de Page e Lewis de primeira ordem.

No capítulo 6 são apresentadas conclusões gerais acerca dos resultados obtidos no presente trabalho. No capítulo 7 são apresentadas propostas de novos trabalhos sobre o tema. No capítulo 8 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO 2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SECAGEM DE GRÃOS

O Brasil é destaque no cenário mundial de produção de grãos, sendo um dos maiores produtores do mundo, o Brasil perde apenas para os EUA na produção de soja. Conforme dados do o USDA (*U.S. Department of Agriculture*) e do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e (2017), em 2017 o Brasil mantém-se em segundo lugar na produção de soja. A Figura 2.1 apresenta a estimativa de produção realizada em dezembro 2017 para os maiores produtores de soja na safra 2016/2017 em toneladas.

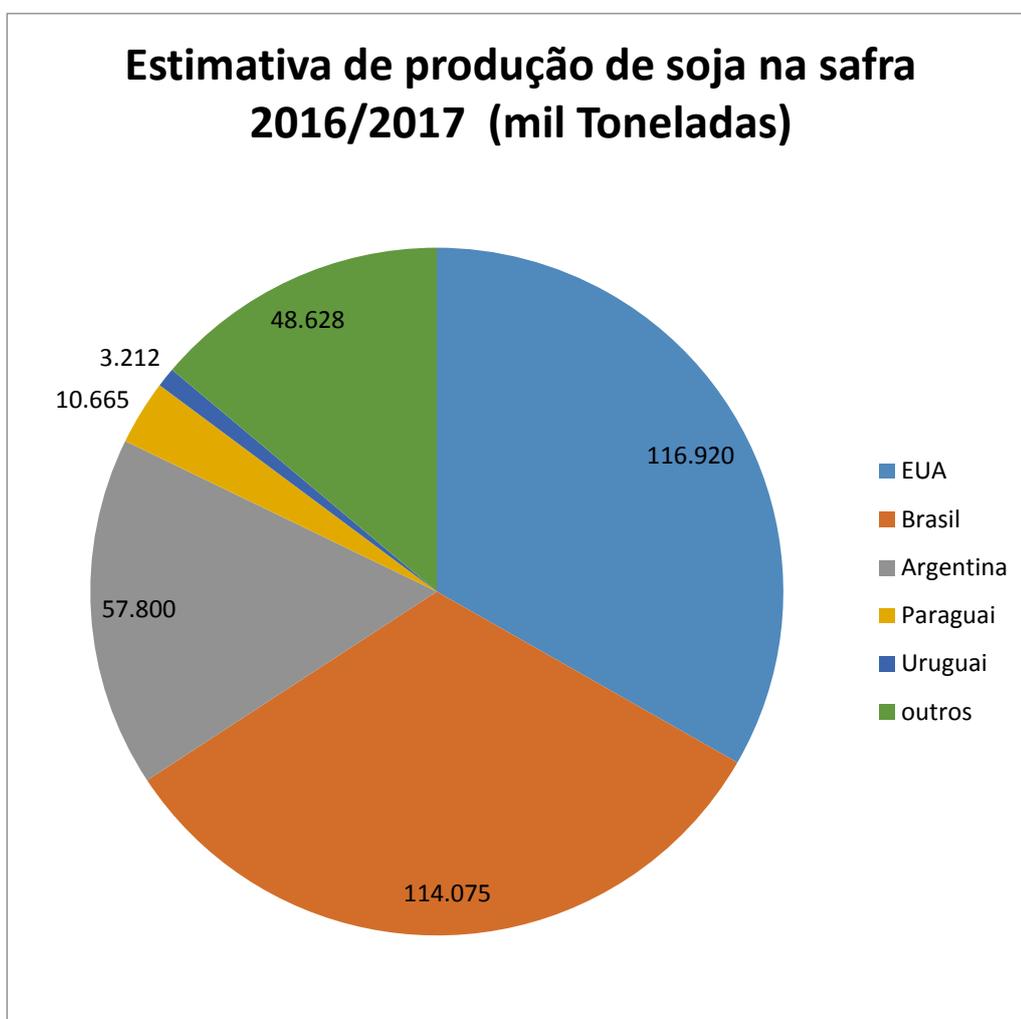


Figura 2.1- Estimativa de produção de soja do Brasil em Toneladas. Fonte: (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2017).

Na Figura 2.2 é apresentada a estimativa mundial de produção de soja em %. Conforme se observa na Figura 2.2 o Brasil perde apenas para os EUA em termos de produção de soja, com apenas 1% de diferença.

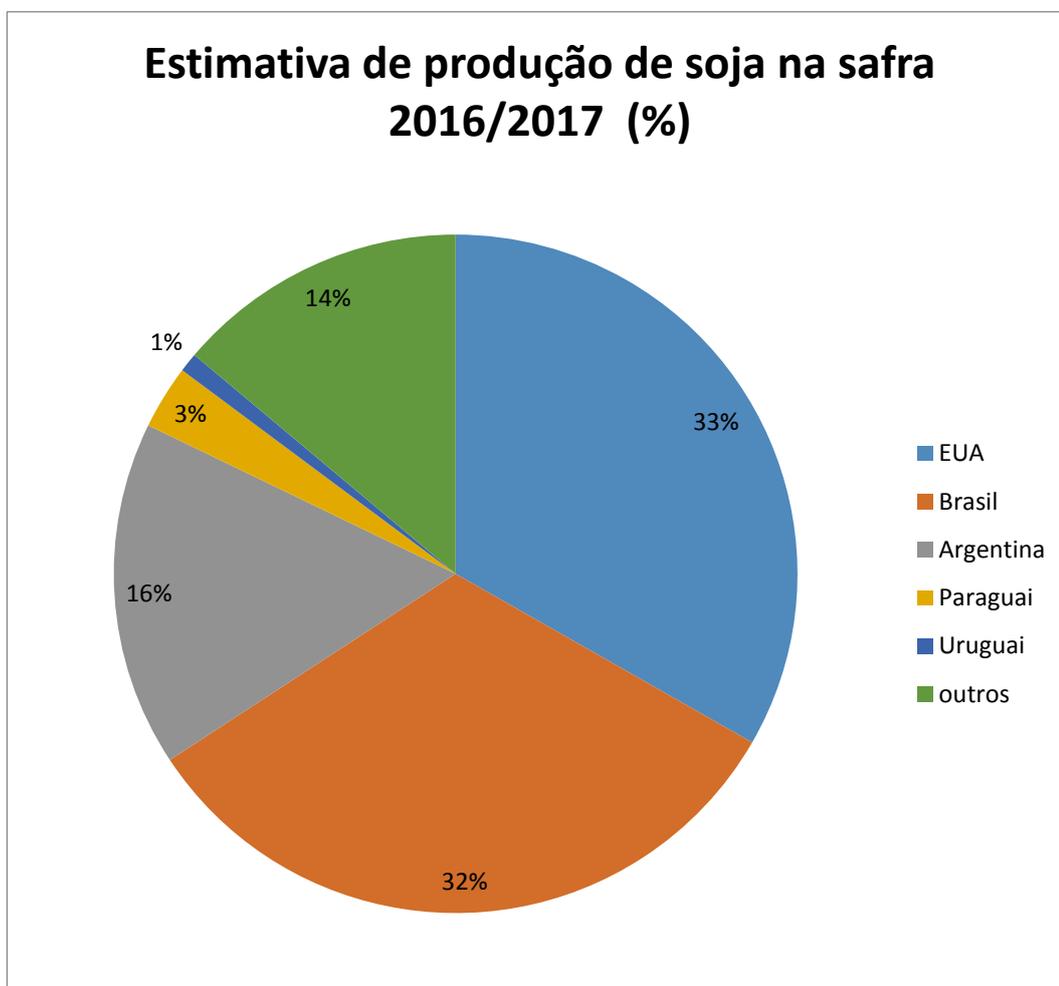


Figura 2.2- Estimativa de produção de soja do Brasil em %. Fonte: (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2017).

Apesar de ser um ícone do agronegócio no Brasil, a soja é um produto cujo mercado tem atividades gerenciais um tanto quanto complexas, exigindo um conhecimento amplo dos *stakeholders* para que eles possam aproveitar as vantagens competitivas do mercado. Dessa forma é essencial que os *stakeholders* além de compreender os mecanismos de comercialização, também tenham compreensão sobre as operações e processos que envolvem custos operacionais (MARTINS, *et al.*, 2005).

Sendo um processo de custos representativos, caso o processo de secagem não seja efetivamente controlado pode haver danos prejudiciais ao material ou ainda custos excessivos (DEFENDI, *et al.*, 2016). O excesso de umidade pode contribuir para o desenvolvimento de fungos e infestação de insetos, prejudicando o armazenamento. A

necessidade de alto rendimento e armazenagem por longos períodos de tempo exige elevado controle do processo de secagem de grãos, o que reforça a importância do estudo desses processos (PARRY, 1985).

2.2 MODELAGEM DO PROCESSO DE SECAGEM

Uma forma de se obter compreensão sobre um processo dinâmico é através da modelagem matemática. A modelagem matemática de um sistema dinâmico é definida como um conjunto de equações que podem prever com precisão um processo (OGATA, 2003).

Estudos sobre o processo de secagem e a otimização dos sistemas de secagem podem ser feitos por modelagem matemática. Na simulação dos processos de secagem emprega-se um modelo para representar a diminuição de umidade em relação ao tempo de secagem. Na literatura encontram-se vários modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos para o estudo deste tipo de processo (AFONSO JUNIOR E CORREA, 1999 & RESENDE *et al.*, 2010).

Apesar disso, os modelos matemáticos empregados na predição ou simulação do processo são diferentes em função do tipo de processo ou das particularidades dos processos, de modo que, para cada processo um modelo é mais adequado que outro (OGATA, 2003). Isso que ressalta a importância do desenvolvimento e implementação de novos modelos de secagem.

2.3 TERMINOLOGIAS

O processo de secagem é um processo onde há remoção do líquido presente em um sólido por meio de evaporação (PERRY e GREEN, 1998 & EARLE e EARLE, 1983). A seguir são apresentadas algumas terminologias relacionadas à secagem, conforme (PERRY e GREEN, 1998; BIRD, 2004 & WELTY, *et al.*, 2007):

Difusão interna: Mecanismo de transferência de massa pelo qual acontece o transporte de água ou vapor do interior de sólidos. Esse mecanismo ocorre devido à existência de gradientes de concentração.

Umidade Absoluta: Representa a quantidade de vapor de água presente em determinada quantidade definida de massa de ar seco.

Teor de Umidade (X): é definido como a massa de água por unidade de massa de sólido úmido ou seco. No primeiro caso o é dito que X é dado em base úmida (b.u), já no

segundo caso, como abordado neste trabalho é dito que X é dado em base seca (b.s), ou ainda, em kg de água / kg de sólido seco.

Teor de Umidade de Equilíbrio (X_e): é o X mínimo que se é possível chegar durante a secagem e depende das condições de temperatura e umidade relativa do ar. A partir desse ponto não há mais diminuição na umidade do material.

Teor de Umidade Inicial (X_i): é o teor de umidade inicial da amostra, na secagem é caracterizado como o mais alto teor de umidade da amostra, uma vez que o processo consiste na redução da umidade.

2.4 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA NA SECAGEM DE ALIMENTOS

A transferência de calor é um fenômeno muito comum e presente em processos químicos de todos os tipos, como: processos de queima de combustíveis, destilação e secagem de alimentos. Existem três mecanismos básicos de transferência de calor (GEANKOPLIS, 1983):

- **Condução:** Esse mecanismo de transferência de calor ocorre em sólidos, líquidos e gases em estado estacionário, estando sempre presente nos sistemas em maior ou menor grau. Ao existir um gradiente de temperatura, a agitação dos elétrons mais aquecidos proporciona a condução de energia para as regiões mais frias de um sólido;
- **Convecção:** É a transferência de calor caracterizada pelo movimento de fluidos (gases ou líquidos), dessa forma a transferência de calor nesse processo se dá de forma macroscópica e microscópica, envolvendo além da agitação molecular, o transporte de massa fluida;
- **Radiação:** A radiação se difere da condução e da convecção por não necessitar de um meio físico para se propagar, pois, ao contrário dos outros mecanismos de transferência de calor, nesse processo a propagação de calor se dá através do espaço, por meio de ondas eletromagnéticas.

Outro fenômeno presente na secagem é a transferência de massa que ocorre quando um sistema tem dois ou mais componentes e a concentração das substâncias é diferente em distintas regiões do espaço nesse sistema. Nesse caso existe uma tendência natural de a massa ser transferida minimizando essa diferença de concentração (GEANKOPLIS, 1983 & WELTY, *et al.*, 2007).

A transferência de massa é regida por dois mecanismos básicos que são a difusão e a convecção. No caso da difusão, a transferência de massa se dá devido à diferença de potenciais químicos dos componentes do sistema, ou seja, devido ao gradiente de concentração de massa no sistema. Já a convecção trata-se da transferência de massa que ocorre através do movimento de um fluido. A transferência de massa por convecção pode ser Forçada ou Natural. Forçada, quando provocado por agentes externos, e, Natural, quando ocorre devido à diferença de densidade das partículas, nesse caso as partículas aquecidas expandem de modo a subir por terem uma menor densidade, o que ocasiona o movimento natural do fluido (BIRD, 2004; GEANKOPLIS, 1983 & WELTY, *et al.*, 2007).

A secagem de alimentos implica na remoção de água do alimento, sendo realizada pela vaporização da água contida nos alimentos, assim, o calor latente de vaporização deve ser fornecido. Dessa forma deve haver transferência de calor para prover o calor latente de vaporização, e, também deve ocorrer movimentação da água dentro do material sólido. Esses dois fatores são essenciais no controle da operação de secagem (EARLE e EARLE, 1983 & WELTY, *et al.*, 2007).

A secagem é dividida em três categorias (EARLE e EARLE, 1983):

- Liofilização: Nesse processo o vapor de água sofre sublimação nos alimentos congelados, sendo necessário garantir temperaturas e pressões adequadas para que ocorra esse processo.
- Secagem à vácuo: Nesse processo, a evaporação de água ocorre a pressões mais baixas, a transferência de calor ocorre geralmente por condução.
- Secagem do ar sob pressão atmosférica: o calor é transferido ao alimento através do ar e superfícies de contato, o vapor de água formado no aquecimento do material é transferido para o ar. Esse processo é influenciado tanto pela condução quanto pela convecção.

O tipo de secagem estudado nesse trabalho é secagem do ar sobre pressão atmosférica, o estudo foi desenvolvido para uma faixa de temperaturas com o intuito de testar a aplicabilidade dos modelos para diferentes condições.

2.5 CINÉTICA DE SECAGEM DE SOJA EM CAMADA DELGADA

A importância da secagem é destacada pela necessidade de armazenamento dos grãos a longos períodos de tempo, e se baseia no princípio de que microrganismos e

enzimas necessitam de água para suas atividades. Dessa forma quando os níveis de água são reduzidos, a armazenagem ocorre de forma segura devido à redução da ação de microrganismos e reações químicas (DOYMAZ, 2007). Como forma de descrever o processo de secagem de materiais pode-se empregar a cinética de secagem em sua representação.

A cinética de secagem é usada para determinar o comportamento do material sólido durante o processo de secagem, que consiste na transferência de água presente no material sólido para o ambiente, sendo representada pelas taxas de secagem e curvas de secagem, gráficos que apresentam a queda de da umidade em relação ao tempo de secagem (LUZ, 2006).

Nas curvas de secagem tem-se a variação de X ou da razão de umidade ao longo do tempo. Para descrever e simular o comportamento das cinéticas de secagem de grãos geralmente realiza-se o ajuste de modelos cinéticos (OLIVEIRA, 2014; NICOLIN, 2017 & LUZ, 2006).

Experimentos de secagem em camada delgada são muito empregados na literatura, pois, permitem avaliar separadamente a influência de cada efeito sobre o processo de secagem. Alguns autores na literatura obtiveram bons resultados empregando modelos ajustados em camada delgada para auxiliar modelos de camada espessa (BORGES, 2002; MANCINI *et al.*, 2002).

2.6 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

O teor de umidade de equilíbrio (X_e) também pode ser designado como isoterma de equilíbrio. Conforme Luz et al., (2006) e Barroso, et al., (2000), as isotermas de equilíbrio são as condições em que um material sólido está em equilíbrio com um gás, as isotermas variam conforme o material e podem ser representadas por equações empíricas e semi-empíricas. Dessa forma pode-se dizer que X_e é a isoterma de equilíbrio entre um material sólido e a água, uma vez que as isotermas de equilíbrio podem ser usadas para representar as condições de equilíbrio entre um material sólido e outros fluidos.

Conforme Geankoplis, et al., (1983), e Barroso, et al., (2000), X_e é a umidade que um material irá apresentar dadas as condições de pressão, temperatura e umidade relativa do ar. Também segundo esses autores, X_e varia conforme o tipo do material sólido e pode

ter seu valor determinado experimentalmente por métodos dinâmicos e estáticos. A Figura 2.3 apresenta as isotermas de equilíbrio para alguns materiais biológicos.

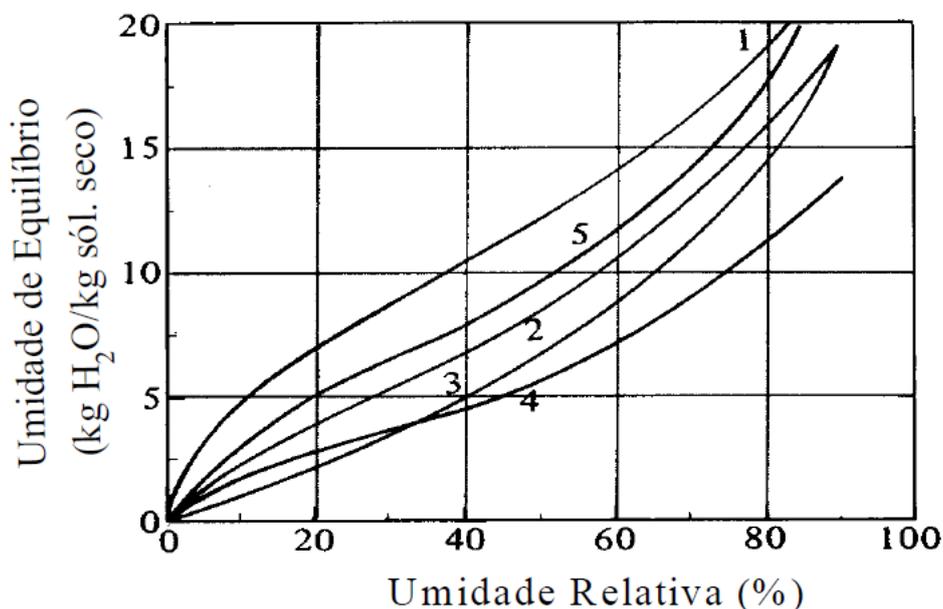


Figura 2. 3 –Umidades de equilíbrio típicas de alguns materiais a aproximadamente 25 °C: (1) macarrão, (2) farinha, (3) pão, (4) biscoito, (5) albumina de ovo. Fonte: (GEANKOPLIS, 1983).

Conhecer a isoterma de equilíbrio é essencial para preservar os materiais na secagem e no armazenamento, pois quando o valor máximo da umidade de equilíbrio não é respeitado podem ocorrer danos ao material como dilatação destrutiva, decomposição, oxidação, entre outros fenômenos (MUJUMDAR, 1987).

Em geral na predição de X_e são empregadas equações empíricas ou semi-empíricas, pois os modelos teóricos não são capazes de prever com precisão o X_e para todas as faixas de temperatura (BROKER, *et al.*, 1992).

Trabalhos disponíveis na literatura empregam diferentes métodos na determinação de X_e alguns autores como Nicolin *et al.*, (2017) determinaram X_e experimentalmente, porém, há autores que por escolha ou dificuldade experimentais realizam o ajuste de modelos cinéticos de secagem para a determinação de X_e como é o caso de Coradi *et al.*, (2016), que determinou X_e , considerando o valor de X_e o valor previsto pelo modelo com melhor ajuste.

2.7 MODELOS DE ORDEM FRACIONÁRIA NO ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM DE GRÃOS

Conforme Bassanezi (2004), a modelagem matemática na maioria das vezes trata de um sistema de equações ou inequações que podem ser algébricas, diferenciais, integrais, entre outras. Esse sistema, conforme o autor é obtido por meio de relações que são estabelecidas através das variáveis consideradas essenciais ao fenômeno.

Nos processos de secagem, as equações que compõem o sistema do modelo matemático são baseadas em balanços de massa e energia e também equações empíricas e complementares, que devem ser resolvidas juntamente com as condições de contorno. Também é necessário conhecer as condições iniciais e finais do processo para que haja a validação do modelo (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

O cálculo de ordem fracionária ou *Fractus Calculus* (FC), é um conceito idealizado por Guillaume de L'Hôpital e Gottfried Leibnz através de correspondências. L'Hôpital indagou sobre a possibilidade de generalizar-se o significado de uma derivada de ordem inteira e uma derivada de ordem não inteira. Leibnz respondeu a pergunta de L'Hôpital com um questionamento: “e se a ordem da derivada for $\frac{1}{2}$?” Esse questionamento impulsionou o trabalho de diversos cientistas que desenvolveram trabalhos inspirados por ele com o intuito de determinar derivadas e integrais de ordem fracionária (MACHADO, *et al.*, 2014).

O cálculo fracionário emprega abordagens que tratam da generalização da ordem das equações, dessa forma, procura-se ajustar a ordem dessas equações. Os modelos de ordem fracionária têm um potencial de aplicação maior que os modelos de ordem inteira, podendo ser aplicados na modelagem em situações que os modelos de ordem inteira não são eficazes (OLIVEIRA, 2010 & MAINARDI *et al.*, 2007). Apesar disso, ainda existem poucas aplicações de modelos de ordem fracionária em estudos de secagem, de modo que, foram encontrados na literatura apenas os estudos recentes de Nicolin, *et al.*, (2017) e Ramirez *et al.*, (2017),

Nicolin, *et al.*, (2017) empregaram uma equação empírica de ordem generalizada no estudo de cinéticas de secagem de soja, essa equação foi proposta inicialmente por Friesen *et al.*, (2015) para a descrição da cinética de sorção de chumbo. Através do ajuste da equação de Friesen *et al.*, (2015), Nicolin, *et al.*, (2017) obtiveram um modelo de ordem fracionária para representar a cinética de secagem de soja, o modelo apresentou bons ajustes conforme os critérios de avaliação estudados.

Ramirez *et al.*, (2017), generalizaram a ordem do modelo baseado na Segunda Lei de Fick, empregaram esse modelo na investigação da cinética de secagem de fatias de maçã e também avaliaram os efeitos da temperatura e umidade relativa do ar no processo de secagem. Conforme os resultados obtidos por esses autores, o modelo baseado na Lei de Fick de ordem fracionária descreve o processo de secagem de fatias de maçãs para todas as condições estudadas, enquanto, o modelo de Fick de segunda ordem não é capaz de descrever o processo por apresentar ajustes muito inferiores.

2.8 MODELOS NÃO LINEARES

Muitos processos científicos podem ser facilmente representados por funções lineares, porém, existem casos em que o emprego de modelos não lineares na descrição do processo é fundamental. Em geral isso ocorre em processos biológicos como o crescimento vegetal. Nesses processos o crescimento das variáveis dependentes quase sempre é maior na fase inicial, tendo sua diminuição na fase final (MISCHAN e PINHO, 2014). No ajuste de dados cinéticos de secagem geralmente empregam-se modelos não lineares.

Conforme Mazuchelli e Achcar (2002) existem muitas diferenças entre modelos não lineares e modelos lineares, a principal está em sua formulação. O objetivo dos modelos lineares é apenas a obtenção do modelo que melhor explique a correlação dos dados, e dos modelos não lineares é obter uma formulação teórica do processo o qual se deseja modelar.

Modelos matemáticos podem ser classificados como: Empíricos, semi-empíricos ou fenomenológicos. Os modelos empíricos baseiam-se em correlações matemáticas simples que tem como função apenas a representação matemática de um fenômeno sem englobar conceitos teóricos em sua formulação de modo que seus parâmetros não tem significado físico. Modelos fenomenológicos têm como objetivo representar um fenômeno por meio de correlações que envolvam condições de equilíbrio e seus parâmetros tem significado físico. Já os modelos semi-empíricos são um misto entre os modelos empíricos e fenomenológicos englobando características das duas categorias (PANCHARIYA, POPOVIC, & SHARMA, 2001; ÖZILGEN, 2011 e FINCKLER, 2003).

Na representação da cinética de secagem de produtos agroindustriais na literatura é comum empregar-se um modelo não linear. Em geral tais modelos são empíricos ou semi-empíricos (FARIA *et al.*, 2012; OLIVEIRA, *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2008).

2.8.1 Ajuste de modelos

Nos modelos lineares, costuma-se empregar o método dos mínimos quadrados no ajuste dos parâmetros do modelo, esse método consiste em minimizar os quadrados do resíduo do modelo (RATKOWSKY, 1990; BJÖRCK, 1996 & MISCHAN e PINHO, 2014).

A função objetivo (ϕ) a ser minimizada no método dos mínimos quadrados é apresentada na Equação (2.1), a seguir (HELENE, 2015):

$$\phi = \sum (X_{exp} - X_{calc})^2 \quad (2.1)$$

Onde:

X_{exp} - Teor de umidade experimental;

X_{calc} – Teor de umidade calculado.

Dessa forma procura-se determinar os valores dos parâmetros que minimizem a relação da Equação (2.1). Porém, a aplicação do método dos mínimos quadrados para a determinação de parâmetros de modelos não lineares não é uma tarefa tão simples. Como geralmente não é possível obter-se a determinação dos parâmetros de modelos não lineares por meio de fórmulas algébricas, devem ser empregados métodos iterativos com essa finalidade (MISCHAN e PINHO, 2014).

Costuma-se usar algum método de suporte para facilitar a convergência dos parâmetros no método dos mínimos quadrados. Nesse caso os programas normalmente utilizam os métodos de descida Linear, Gauss-Newton, ou, o método de Levenberg-Marquardt que é uma combinação desses dois métodos (RATKOWSKY, 1990; BJÖRCK, 1996& MISCHAN e PINHO, 2014).

O método de Gauss-Newton faz com que a função não linear seja linearizada por série de Taylor, com aproximação até a derivada de primeira ordem, assim o problema é reduzido a um problema de regressão linear múltipla (BJÖRCK, 1996; MISCHAN e PINHO, 2014). Alguns *softwares* como o *software* estatístico R empregam o método de Gauss-Newton no ajuste de modelos através de seus pacotes de funções.

Conforme R Core Team (2016), o R é um ambiente de *software* livre para estatística, computação e gráficos. O R possui uma grande variedade de ferramentas estatísticas que podem ser usadas para diversos fins como análise de séries temporais,

classificação, agrupamento, testes estatísticos clássicos, regressão linear e não linear. Para regressão não linear o R emprega o método de Gauss-Newton através da função *nls*.

2.9 COMPARAÇÃO DE MODELOS

É importante se basear em critérios numéricos para se verificar a qualidade de ajuste de um modelo, esses critérios devem ser baseados em uma filosofia que trate de inferência estatística. Essa filosofia deve levar em consideração a limitação dos dados e os erros experimentais (BURNHAM e ANDERSON, 2004).

Conforme Mischan e Pinho (2014) existem alguns critérios numéricos que podem ser empregados para comparar a qualidade de ajuste de modelos não lineares, os critérios mais utilizados com essa finalidade na literatura são o Erro Médio Quadrático (EQM), o Critério de Informação de Akaike (AIC) e o Critério de Informação Bayesiano (BIC).

2.9.1 Erro Quadrático Médio

O Erro Quadrático Médio (EQM) de um modelo é dado pelos desvios do modelo, considerando a diferença entre os valores preditos e os valores experimentais ou reais (VIEIRA, *et al.*, 2008). O EQM é apresentado na Equação (2.2):

$$EQM = \frac{\sum_{i=1}^j (Xexp_i - Xcalc_i)^2}{j} \quad (2.2)$$

sendo:

$Xexp_i$ – i-ésimo valor experimental de X ;

$Xcalc_i$ – Estimativa de $Xexp_i$;

j – Número de observações da amostra.

Quanto menor o EQM, melhor um modelo representa o processo, pois, os dados simulados pelo modelo são mais próximos dos reais.

2.9.1.1 Raiz do Erro Quadrático Médio

Hallak e Pereira Filho (2011) empregam a Raiz de EQM como Critério numérico de comparação de modelos. A Equação (2.3) apresenta a relação utilizada pelos autores para calcular o critério:

$$RaizdeEQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^j (Xexp_i - Xcalc_i)^2}{j}} \quad (2.3)$$

A Raiz de EQM proporciona a vantagem de estimar o módulo do erro em suas proporções reais (HALLAK e PEREIRA FILHO, 2011).

2.9.2 Critério de Informação de Akaike

O Critério de Informação de Akaike (AIC) baseia-se na existência de um modelo real que é desconhecido, dessa forma o AIC se objetiva em quantificar a diferença entre o modelo avaliado e o modelo real desconhecido (AKAIKE, 1974).

Conforme Akaike (1974), o viés dos dados é fornecido de forma assintótica pelo número de parâmetros a serem estimados no modelo. A Equação (2.4) é uma das possíveis formas de calcular-se o AIC (AKAIKE, 1974; MISCHAN e PINHO, 2014):

$$AIC = j(\ln(EQM)) + 2p \quad (2.4)$$

Sendo:

j – Número de observações da amostra;

p – número de parâmetros.

Como o AIC baseia-se na diferença entre o modelo “real” e o modelo avaliado, quanto menor o valor de AIC, melhor o modelo representa o processo, o AIC pode ser empregado para comparar diversos modelos (AKAIKE, 1974).

2.9.3 Critério de Informação Bayesiano

O Critério de Informação Bayesiano (BIC) é um modelo proposto por Schwarz (1978). Conforme Schwarz (1978) e Mischan e Pinho (2014) o BIC pode ser representado pela Equação (2.5):

$$BIC = j \cdot \ln(EQM) - p \cdot \ln(j) \quad (2.5)$$

j – Número de observações da amostra;

p – número de parâmetros.

O critério da Informação BIC de Schawarz (1978) é semelhante ao modelo proposto por Akaike (1974), porém em estrutura Bayesiana.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para a realização do experimento foram empregados os seguintes materiais e equipamentos:

- **Semente de soja:** sementes da variedade Monsoy 6410 comprada em uma cooperativa da região Centro Oeste do Paraná;
- **Secador de leito fixo:** Composto por um ventilador um tubo com 4 resistências, as duas primeiras de 2500 e 2200W, e as outras duas de 3000W, sendo a primeira resistência de 2500W a responsável pelo ajuste fino realizado através do regulador de tensão (VARIAC). Para acondicionar os grãos o secador também é composto por uma bandeja retangular de dimensões de 43 por 42 cm e uma mesa de suporte para a bandeja, além de uma válvula borboleta para controle da vazão de ar;
- **Anemômetro:** para controlar a vazão do secador;
- **Balança semi-analítica:** marca GEHAKA – BG4000, precisão $\pm 0,01g$, usada para a realização das pesagens periódicas com objetivo de determinar a variação do X das amostras;
- **Cronômetro:** para controlar os intervalos de tempo entre as pesagens;
- **Banho termostático:** para hidratar as sementes por um minuto de modo a proporcionar um teor de umidade próximo a 19%;
- **Peneira Tyler/Mesh 12:** para acondicionar as sementes durante a hidratação no banho termostático e a secagem periódica;
- **Papelão:** com mesma dimensão que a bandeja do secador e com um furo circular no meio de mesmo raio da peneira;
- **Estufa:** empregada na determinação do peso seco da soja;

- **Dessecador:** para acondicionar as amostras que saiam da estufa até que estas resfriassem.

Durante o processo de secagem o ar presente no ambiente segue até a peneira através do tubo que conecta o ventilador e a mesa que dá suporte à bandeja do secador. Dentro do tubo as resistências são empregadas no aquecimento do ar durante o processo de secagem. A soja é colocada dentro da peneira alocada no centro do papelão sobre a bandeja com o objetivo de deixar que o fluxo de ar passe apenas dentro da peneira (DEFENDI, 2015). Então a soja hidratada por 1 minuto a aproximados 19% de umidade é pesada na balança semi-analítica em intervalos pré-determinados de tempo até que se complete 1 hora de experimento. A Figura 3.1 ilustra o sistema de funcionamento do secador e a Figura 3.2 demonstra a bandeja com as sementes sobre o papelão.

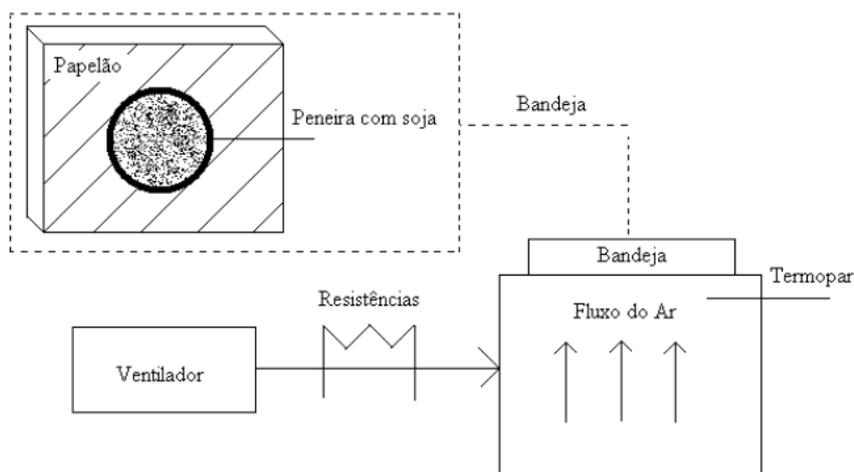


Figura 3.1– Esquema de funcionamento do secador. Fonte: (DEFENDI, 2015).



Figura 3. 2– Configuração bandeja, papelão e sementes.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental consiste nos seguintes passos:

- 1) Pesar a peneira;
- 2) Levar 3 amostras de soja de 100 g para a estufa a 105°C por 48 horas;
- 3) Levar uma amostra de 100 g de sementes a peneira e hidratá-las por 1 minuto no banho termostático;
- 4) Ligar o ventilador e ajustar a velocidade mínima de escoamento a 1,1 m/s, conforme a leitura do anemômetro, sempre ajustando a temperatura do ar para uma das temperaturas empregadas nesse trabalho (50, 60, 70 e 80°C);
- 5) Colocar a peneira sobre a bandeja de papelão e acionar o cronômetro.
- 6) Realizar o experimento de secagem com pesagem periódica da amostra, medindo a massa da peneira durante 1 hora;

Foi realizado o procedimento experimental conforme os itens 1 a 7 para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C. Todos os experimentos foram realizados em duas repetições. Na sessão a seguir são apresentadas as fórmulas empregadas no cálculo de X .

3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Para a determinação de X empregou-se o método da estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 48 horas, assim determinou-se a Massa seca da soja (M_s). A massa úmida (M_u) foi determinada por balanço de massa conforme a Equação (2.6):

$$M_u = M_t - M_s \quad (2.6)$$

Onde:

M_u – Massa úmida kg;

M_t – Massa total kg;

M_s – Massa seca kg.

Conhecendo-se M_u e M_s foi possível determinar o Teor de umidade (X) da soja em kg de água por kg de sólido seco (b.s), como é demonstrado pela Equação (2.7):

$$X = \frac{M_u}{M_s} \quad (2.7)$$

Dessa forma foi possível determinar a cinética de secagem das amostras.

CAPÍTULO 4 - MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE SECAGEM DE GRÃOS DE SOJA POR MODELOS DE ORDEM FRACIONÁRIA

RESUMO. Este trabalho tem por objetivo ajustar um modelo de ordem fracionária a dados experimentais da cinética de secagem de sementes de soja da variedade Monsoy 6410 nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C. Dados cinéticos de secagem de soja foram coletados por meio de um secador de bancada para uma faixa de temperaturas de secagem. Os ajustes de modelos foram realizados pelo *software* R. O modelo de ordem fracionária foi comparado a modelos clássicos da literatura.. O modelo de ordem fracionária foi obtido através do ajuste da equação de Friesen de ordem generalizada. Também foi proposta a reparametrização da Equação de Friesen de ordem generalizada com constante cinética variando ao Teor de Umidade da amostra. Para comparar os modelos foram utilizados critérios numéricos. Os modelos de ordem fracionária reparametrizados foram os que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais.

Palavras Chave: Cálculo fracionário; Transferência de Massa; Ajuste não Linear; Secagem de Soja.

**MATHEMATICAL MODELING OF SOYBEAN DRYING KINETICS BY
FRACTIONAL ORDER MODELS**

ABSTRACT. This work aims to adjust the experimental sampling model of the soybean drying experiment of Monsoy 6410 at temperatures of 50, 60, 70 and 80 °C. Kinetic data of soybean drying were collected by means of a drying dryer. meat for a range of drying moisture. Software models were provided by software R. The fractional order model was applied to classical literature models. The fractional order model was applied through the generalized order ordering equation. It was also proposed a repair of the Frenesi Equation of generalized order with kinetic constant varying to the Moisture Content of the sample. For the comparison of the models were followed previous numerical. The fractional order models repaired were those that improved the fit to the experimental data.

Keywords: *Fractional calculus; Mass transference; Nonlinear adjustment; Drying of Soy.*

4.1 INTRODUÇÃO

O Cálculo Fracionário, nomenclatura utilizada na designação do cálculo de ordem não inteira, tem se mostrado importante em muitos casos. O Cálculo Fracionário tornou-se essencial na discussão de alguns problemas advindos de várias áreas da ciência, como física, engenharia, matemática, economia e diversos outros campos (TEODORO, 2014).

A vantagem mais importante da aplicação do Cálculo Fracionário é a propriedade não local, essa propriedade refere-se ao fato de o próximo estado de um sistema não depender apenas de seu estado atual, mas também dos estados anteriores. Dessa forma, modelos de ordem Fracionária traduzem melhor a realidade da Natureza (AL-RABTAH *et al.*, 2010).

Em estudos de secagem recente existe a aplicação de derivadas fracionárias por meio da equação de Friesen, que consiste na generalização do termo exponencial de uma derivada. Friesen *et al.*, (2015) propuseram seu modelo cinético de ordem fracionária o qual foi aplicado inicialmente na descrição a cinética de sorção de chumbo, a mesma equação foi usada por Nicolin *et al.*, (2017) que aplicou a mesma equação no ajuste da cinética de secagem de soja e obteve um modelo de ordem fracionária. Sabendo disso o objetivo do presente capítulo é melhorar o ajuste da equação empírica de Friesen *et al.*, (2015) variando a constante cinética do modelo (k) em relação ao teor de umidade (X) da amostra durante a secagem da soja.

4.1.1 Modelos clássicos de secagem

Na representação da cinética de secagem em geral são empregados modelos empíricos e semi-empíricos devido a sua facilidade de implementação. Os modelos clássicos de secagem em geral são não lineares e equações já consagradas na literatura por já terem sua aplicabilidade testada por diversos autores (FINCKLER, 2003 & Silva *et al.*, 2008).

A Tabela 4.1 apresenta algumas das equações mais utilizadas na literatura na representação de cinéticas de secagem de produtos agroindustriais conforme Faria *et al.*, (2012); Oliveira, *et al.*, (2014) & Silva *et al.*, (2008).

Tabela 4.1 - Principais equações empíricas e semi-empíricas clássicas de secagem.

Designação do modelo	Modelo
Page	$\frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-k \cdot t^d)$
Midilli	$\frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-k \cdot t^d) + b \cdot t$
Henderson e Pabis	$\frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-k \cdot t)$
Aproximação por difusão	$\frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot b \cdot t)$
Dois termos	$RU = a \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$
Exponencial de dois termos	$\frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot a \cdot t)$
Newton	$\frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-k \cdot t)$
Verma	$\frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k_1 \cdot t)$

X_i - Teor de umidade inicial da amostra; X_e - Teor de umidade de equilíbrio da amostra; k, k_0, k_1 - constantes cinéticas de secagem em min^{-1} a, b, c; d - coeficientes dos modelos; t - tempo de secagem em min.

Fonte: (FARIA *et al.*, 2012; OLIVEIRA, *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2008).

Em modelos não lineares multiparamétricos o ajuste das equações geralmente é muito mais difícil de ser obtido, de modo que é necessária a aplicação de algum método iterativo de resolução de equações não lineares (RATKOWSKY, 1990). Entre diversos métodos empregados no ajuste de modelos não lineares, uma das opções é o método de Gauss-Newton (BJÖRCK, 1996). À seguir discorre-se sobre o ajuste de modelos não lineares.

4.1.2 Equações diferenciais de ordem arbitrária

Em muitos problemas matemáticos a determinação de modelos de ordem fracionária se dá através da generalização da ordem de equações diferenciais que descrevem o sistema. Dessa forma, procura-se ajustar numericamente uma ordem arbitrária que melhor represente os dados do problema, conforme já foi demonstrado por outros autores como Nicolin *et al.*, (2017), Friesen *et al.*, (2015) e Ramirez *et al.*, (2017).

Algumas das ferramentas mais utilizadas na resolução de equações diferenciais de ordem arbitrária são as transformadas integrais de Laplace e Fourier. Em geral o emprego

dessas transformadas na equação fornecem soluções mais simples que a equação original (BONI, 2017; OLIVEIRA, 2014 & LIANG *et al.*, 2017).

Alguns autores fazem uso de outras técnicas como a derivação de ordem arbitrária. Nesse caso, são muito empregadas as derivadas de ordem arbitrária de Riemann-Liouville e as derivadas de ordem arbitrária de Caputo. Porém, o emprego de derivadas de ordem fracionária depende do sistema em que se deseja modelar, sendo a derivada de Caputo a mais conveniente em alguns problemas com dependência temporal, pois ela permite o emprego das condições iniciais que são fisicamente interpretáveis, enquanto a derivada de Riemann-Liouville depende de condições na integral de ordem fracionária e não tem interpretação física trivial. Apesar disso, nas derivadas de Caputo a derivada das constantes é sempre nula, diferente do que ocorre na definição de Riemann-Liouville (TEODORO, 2014; OLIVEIRA, 2014 & BONI, 2017).

A derivada de Caputo se baseia no pressuposto de que mesmo a equação de ordem arbitrária sendo desconhecida, ela possui uma transformada de Laplace conhecida. Assim, por meio da Transformada Inversa de Laplace dessa Transformada de Laplace conhecida é possível determinar a equação de ordem arbitrária (BONI, 2017; OLIVEIRA, 2014 & LIANG *et al.*, 2017).

A Equação (4.1) demonstra a relação geral para a obtenção da Transformada de Laplace de uma equação de ordem arbitrária (α) para α sendo um número não inteiro com $m - 1 < \alpha < m$.

$$\mathcal{L}[f^{(\alpha)}](s) = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)](s) - \sum_{n=0}^{m-1} [s^{\alpha-1-n} f^{(n)}(0)] \quad (4.1)$$

Dessa forma, caso $0 < \alpha < 1$ é possível simplificar a Equação (4.1) na Equação (4.2).

$$\mathcal{L}[f^{(\alpha)}](s) = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)](s) - s^{\alpha-1} f(0) \quad (4.2)$$

4.1.3 Função de Mittag-Leffler

Da mesma forma que ocorrem no Cálculo de Ordem Inteira, o Cálculo Fracionário possui uma série de funções associadas a ele, entre elas destaca-se a função de Mittag-Leffler (E_α), por possuir papel equivalente à função exponencial no Cálculo Fracionário. Dessa forma a função Mittag-Leffler é a solução de equações lineares diferenciais.

(FRIESEN, *et al.*, 2015; NICOLIN, *et al.*, 2017; AL-RABTAH *et al.*, 2010; MITTAG-LEFFLER, 1903).

A Função E_α é uma função complexa de um parâmetro, sejam t e α complexos para $\text{Re}(\alpha) > 0$. A função Mittag-Leffler é representada na Equação (4.3) (MITTAG-LEFFLER, 1903):

$$E_\alpha(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(t^\alpha)^n}{\Gamma(\alpha \cdot n + 1)} \quad (4.3)$$

Sendo:

α – Ordem generalizada de integração;

$\text{Re}(\alpha)$ – Parte Real dos valores de α .

A Função Mittag-Leffler é uma generalização da função exponencial de base e para a derivada de primeira ordem, ou seja, para $\alpha = 1$. É possível verificar essa relação por série de Taylor, conforme a Equação (4.4):

$$E_1(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(t^\alpha)^n}{\Gamma(n + 1)} = e^t \quad (4.4)$$

Conforme Boni (2017) e Oliveira (2014) sabe-se que a Transformada de Laplace de $E_\alpha(k, t)$ é $\frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha + K]}$, logo é possível aplicar a relação da Equação (4.5) na determinação da função Mittag-Leffler em transformadas inversas de Laplace.

$$\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha + K]}\right) = E_\alpha(-k, t^\alpha) \quad (4.5)$$

4.1.4 Modelo cinético de ordem Fracionária

O modelo cinético proposto por Friesen *et al.*, (2015) considera a taxa de variação do Teor de umidade (X) do material como sendo diretamente proporcional à umidade do material, em dado o instante de tempo (t), e o sinal negativo indica que a umidade é inversamente proporcional a t . A Equação (4.6) apresenta essa relação, enquanto Equação (4.7) apresenta a condição inicial necessária para a resolução do problema.

$$\frac{dX(t)}{dt} = -kX(t) \quad (4.6)$$

sendo:

k – constante cinética do modelo dada em min^{-1} ;

$$X(t = 0) = X_0 \quad (4.7)$$

Dessa forma, com o objetivo de propor uma generalização da equação do modelo cinético de primeira ordem de Friesen *et al.*, (2015), esse mesmo autor propôs o modelo cinético fracionário, o qual foi empregado por ele na descrição do comportamento dinâmico da sorção de chumbo e é apresentado pela Equação (4.8), levando em consideração a condição inicial da Equação (4.7).

$$\frac{d^\alpha X(t)}{dt^\alpha} = -kX(t) \quad (4.8)$$

Com o objetivo de determinar-se a integral de ordem generalizada da Equação (4.8) foi aplicada a transformada de Laplace conforme a Equação (4.9).

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial^\alpha X(t)}{\partial t^\alpha} \right] (s) = \mathcal{L} [-k(X(t))] (s) \quad (4.9)$$

Para $0 < \alpha < 1$ é possível aplicar a relação da Equação (4.2) no primeiro termo da Equação (4.9), então obtém-se a Equação (4.10).

$$s^\alpha X(s) - X_0 \cdot s^{\alpha-1} = \mathcal{L} [-k(X(t))] (s) \quad (4.10)$$

$$s^\alpha X(s) - X_0 \cdot s^{\alpha-1} = \mathcal{L} [-k X(t)]$$

$$s^\alpha X(s) - X_0 \cdot s^{\alpha-1} = -kX(s)$$

$$s^\alpha X(s) + kX(s) = X_0 \cdot s^{\alpha-1}$$

$$[s^\alpha + K] X(s) = X_0 \cdot s^{\alpha-1}$$

Desenvolvendo a Equação (4.10) obtém-se a Equação (4.11).

$$X(s) = X_0 \frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha + K]} \quad (4.11)$$

É possível aplicar a relação da Equação (4.5) na Equação (4.12), de modo a determinar-se a transformada de Laplace inversa como pode ser visto na Equação (4.13) por meio da função E_α .

$$\mathcal{L}^{-1}[F(s)] = \mathcal{L}^{-1}\left(X_0 \frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha + K]}\right) \quad (4.12)$$

$$X(t) = X_0 \cdot E_\alpha(-kt^\alpha) \quad (4.13)$$

A Equação (4.13) também pode ser apresentada na forma de série de Taylor conforme a Equação (4.14).

$$X(t) = X_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-kt^\alpha)^n}{\Gamma(\alpha \cdot n + 1)} \quad (4.14)$$

Pelas Equações (4.13) e (4.14) é possível obter a generalização do modelo cinético de primeira ordem de Friesen, esse modelo pode ser empregado para descrever a cinética de secagem de soja conforme foi demonstrado por Nicolin, *et al.* (2017).

4.2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para testar a aplicabilidade do modelo de Friesen de ordem fracionária, o mesmo foi ajustado a dados cinéticos de secagem de soja nas temperaturas de 50, 60, 70, 80°C. Os dados foram coletados por meio de um secador de bancada com resistências variáveis. Os grãos de soja empregados no estudo são da variedade Monsoy 6410 e foram hidratados por 1 minuto em um banho termostático a 30°C, antes de serem levados ao secador. Os dados foram coletados em intervalos regulares de tempo, com auxílio do um cronômetro e uma balança semi-analítica. Para a determinação dos teores de umidade das amostras foi empregado o método da estufa.

O ajuste dos modelos foi desenvolvido no *software* estatístico R desenvolvido por R Core Team (2016). Para a validação do modelo de ordem fracionária de Friesen *et al.*, (2015) (Equação (4.14)), esse modelo foi comparado com dois modelos da Tabela 1 que apresentaram melhor ajuste. É importante ressaltar que o teor de umidade de equilíbrio (X_e) foi tratado como um parâmetro de ajuste, uma vez de que não foi possível determinar-se o equilíbrio em uma hora de experimento.

Primeiramente o modelo de Friesen de ordem fracionária foi ajustado aos dados cinéticos, e foram avaliados em quantos termos (n) do somatório os parâmetros do modelo se estabilizam. Na sequência estudado o comportamento cinético da Constante (k) do modelo em relação ao X .

Com o intuito de melhorar o ajuste do Modelo Friesen de ordem fracionária, foram propostas alternativas de parametrização do modelo variando-se k em relação ao X . Como a X é a variável dependente foi necessário criar um vetor arbitrário para receber os valores preditos de X .

4.3 RESULTADOS

Os modelos não lineares da Tabela 4.1 foram ajustados aos dados cinéticos de secagem de soja nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C pelo *software* R. As Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, apresentam respectivamente os critérios de comparação dos modelos ajustados para cada temperatura de secagem (50, 60, 70 e 80°C).

Tabela 4.2 – Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 50°C.

Modelo	AIC	BIC	EQM	\sqrt{EQM}
Page	-2,87E+02	-2,82E+02	1.53e-06	1,24E-03
Midili	-2,95E+02	-2,87E+02	1,02E-03	1,01E-03
Henderson e Pabis	-2,18E+02	-2,13E+02	1.81e-05	4,26E-03
Aproximação por difusão	-3,42E+02	-3,35E+02	2.06e-07	4,55E-04
Dois termos	-3,40E+02	-3,32E+02	2.06e-07	4,54E-04
Exponencial de dois termos	-2,15E+02	-2,11E+02	2.20e-05	4,69E-03
Lewis	-2,18E+02	-2,13E+02	1.81e-05	4,26E-03
Verma	-3,42E+02	-3,35E+02	2.06e-07	4,55E-04

Tabela 4.3 - Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 60°C.

Modelo	AIC	BIC	EQM	\sqrt{EQM}
--------	-----	-----	-----	--------------

Page	-2,98E+02	-2,93E+02	1,05E-06	1,02E-03
Midilli	-3,29E+02	-3,21E+02	2,99E-07	5,47E-04
Henderson e Pabis	-2,06E+02	-2,01E+02	2,82E-05	5,31E-03
Aproximação por difusão	-2,77E+02	-2,71E+02	2,04E-06	1,43E-03
Dois termos	-2,76E+02	-2,76E+02	2,02E-06	1,42E-03
Thompson	-2,33E+02	-2,28E+02	1,05E-05	3,25E-03
Lewis	-2,06E+02	-2,01E+02	2,82E-05	5,31E-03
Verma	-2,77E+02	-2,71E+02	2,04E-06	1,43E-03

Tabela 4.4 - Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 70°C.

Modelo	AIC	BIC	EQM	\sqrt{EQM}
Page	-2,85E+02	-2,79E+02	1,69E-06	1,30E-03
Midilli	-2,86E+02	-2,78E+02	1,40E-06	1,18E-03
Henderson e Pabis	-2,02E+02	-1,96E+02	3,28E-05	5,73E-03
Aproximação por difusão	-2,88E+02	-2,82E+02	1,39E-06	1,18E-03
Dois termos	-2,86E+02	-2,78E+02	1,39E-06	1,18E-03
Thompson	-2,25E+02	-2,19E+02	1,43E-05	3,79E-03
Lewis	-2,02E+02	-1,96E+02	3,28E-05	5,73E-03
Verma	-2,88E+02	-2,82E+02	1,39E-06	1,18E-03

Tabela 4.5 - Critérios de comparação do ajuste de modelos na temperatura de 80°C.

Modelo	AIC	BIC	EQM	\sqrt{EQM}
Page	-2,67E+02	-2,61E+02	3,23E-06	1,80E-03
Midilli	-2,84E+02	-2,76E+02	1,50E-06	1,22E-03
Henderson e Pabis	-1,90E+02	-1,85E+02	4,95E-05	7,04E-03
Aproximação por difusão	-3,06E+02	-2,99E+02	7,40E-07	8,60E-04
Dois termos	-3,05E+02	-2,97E+02	7,16E-07	8,46E-04
Thompson	-2,21E+02	-2,15E+02	1,67E-05	4,09E-03
Lewis	-1,90E+02	-1,85E+02	4,95E-05	7,04E-03
Verma	-3,06E+02	-2,99E+02	7,40E-07	8,60E-04

Conforme os resultados das Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 os modelos que apresentam o melhor ajuste são os modelos Aproximação por Difusão/Verma, seguidos pelo modelo de Dois Termos que apresentou resultados muito próximos. Os modelos de Midilli e Page também apresentaram resultados satisfatórios, pois tiveram valores de mesma ordem em todos os critérios de comparação. Isso ocorreu em todas as temperaturas menos na de 60°C onde os modelos de Midilli e Page apresentaram os melhores resultados.

Nas Tabelas de 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 observa-se que os modelos de Aproximação por difusão e Verma tiveram o mesmo ajuste geral para todos os critérios avaliados, isso

ocorreu devido ao fato de os modelos serem semelhantes e ainda apresentarem o mesmo número de parâmetros. As equações de Verma e Aproximação por difusão são muito parecidas, apesar disso, a equação de Aproximação por difusão tem apenas uma constante cinética (k), e a equação de Verma tem duas (k e k_1). Porém, a equação de aproximação por difusão possui outro parâmetro de ajuste (b), esse parâmetro é responsável por corrigir o parâmetro k nessa equação de modo que $k \cdot b = k_1$ o que faz com que os modelos sejam equivalentes proporcionando um ajuste com a mesma qualidade.

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores dos parâmetros ajustados dos modelos de Verma e aproximação por difusão para cada temperatura.

Tabela 4.6 – Parâmetros ajustados dos modelos de Verma e Aproximação por difusão.

Parâmetros ajustados de modelos				
Temperatura	Verma		Aproximação por difusão	
50°C	a	0,52598	a	0,47402
	k_1	0,04432	b	0,08086
	k	0,54814	k	0,54814
	X_e	0,10380	X_e	0,10380
60°C	a	0,50180	a	0,50180
	k_1	0,05807	b	0,07462
	k	0,77815	k	0,77815
	X_e	0,09040	X_e	0,09040
70°C	a	0,53767	a	0,53767
	k_1	0,05630	b	0,06538
	k	0,86108	k	0,86108
	X_e	0,08686480	X_e	0,08686480
80°C	a	0,45767	a	0,45767
	k_1	0,04783	b	0,07499
	k	0,63783	k	0,63783
	X_e	0,05856	X_e	0,05856

k , k_1 - constantes de cinéticas de secagem em min^{-1} .

Conforme a Tabela 4.6, e já discutido anteriormente, constata-se a equivalência do modelo de Verma e o modelo de aproximação por difusão, dessa forma, os valores de X_e preditos pelos dois modelos são os mesmos, assim sendo, foi usado apenas o modelo de Verma na comparação com outros modelos.

Como os valores de X_e , foram preditos por meio de ajuste, foi construído o gráfico da Figura 4.1 com a finalidade de comparar os valores preditos de X_e . Os gráficos da Figura 4.1 foram construídos com um intervalo de confiança de 95%. Conforme nota-se pela Figura 4.1, ocorre a sobreposição dos intervalos de confiança de X_e preditos pelos

modelos de Verma e dois Termos nas 4 temperaturas estudadas, de modo que, é possível afirmar que os valores de X_e preditos pelos dois modelos são iguais a 95% de confiança.

Pela Figura 4.1 também nota-se que os valores de X_e preditos pelo modelo de Midilli foram os que mais diferiram, sendo diferentes dos outros nas temperaturas de 50 e 80°C. Também é possível afirmar que o modelo de Midilli não apresenta boas estimativas para X_e uma vez que os valores preditos de X_e são maiores que os valores de X obtidos no final do experimento. O modelo de Page apresentou estimativas diferentes dos modelos de Verma e dois Termos na temperatura de 70°C. Apesar disso, não é possível determinar qual modelo é mais preciso nessas estimativas uma vez que os valores experimentais de X_e não foram determinados experimentalmente, embora, a diferença entre as estimativas nesse caso não é muito grande.

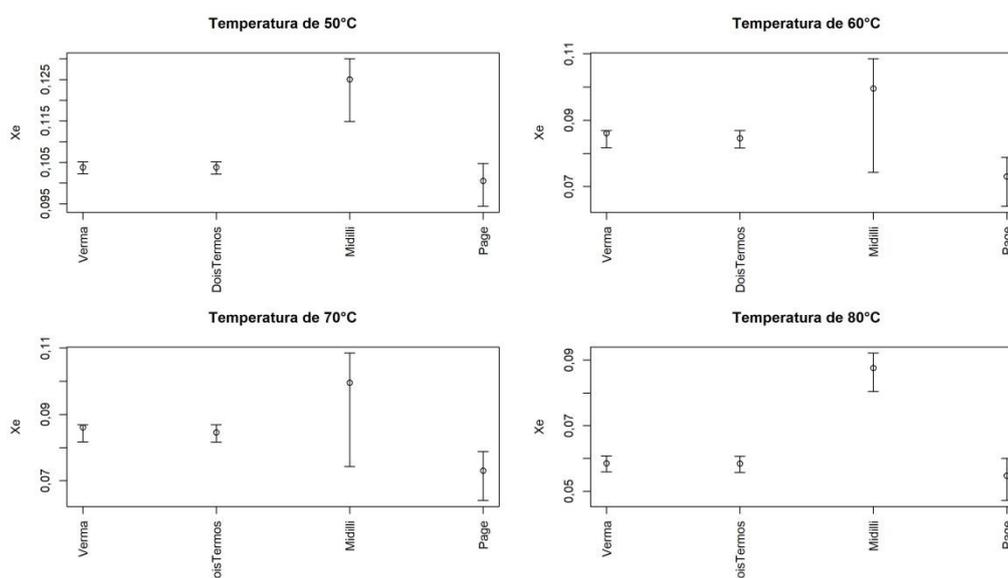


Figura 4.1 - Valores preditos de X_e a um intervalo de confiança de 95%.

O modelo de Friesen *et al.*, (2015) com k constante, foi ajustado a X para as temperaturas de secagem de 50, 60, 70 e 80°C. Como a função Mittag-Leffler (E_α), trata-se de uma somatória infinita, é necessário avaliar em quantos termos (n) o ajuste do modelo de Friesen se estabiliza. Para isso foram construídos os gráficos da Figura 4.2 que demonstram respectivamente os valores dos parâmetros ajustado α em relação a n . Conforme a Figura observa-se que a estabilização dos parâmetros ocorreu para um valor de n superior a 20 termos na temperatura de 80°C. Nas demais temperaturas a estabilização ocorreu para um n pouco maior que 10.

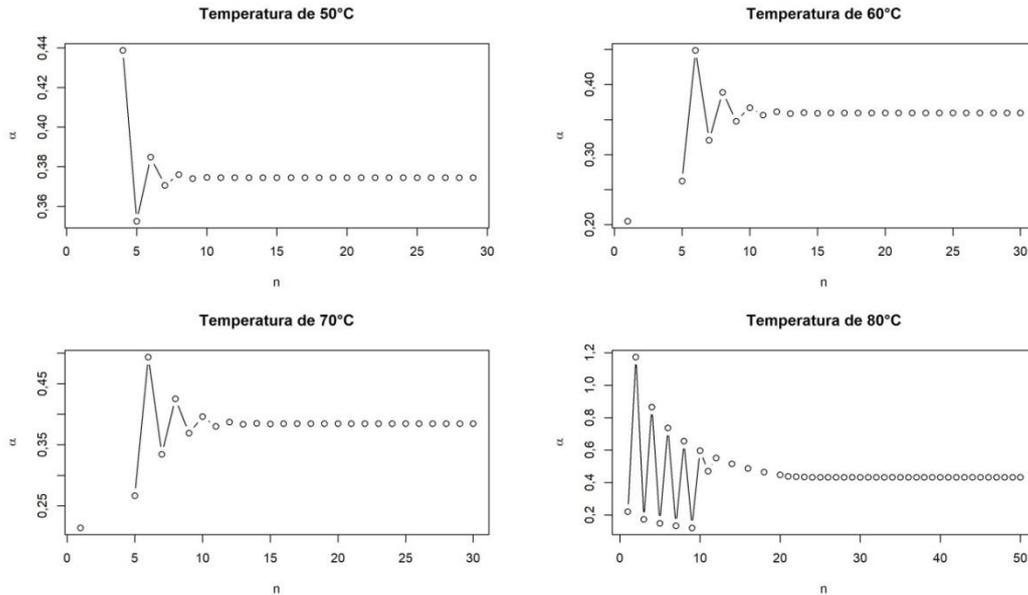


Figura 4.2 – Valor ajustado de α em relação à n no modelo de Friesen.

A Figura 4.3 demonstra a estabilização do parâmetro k para as temperaturas de secagem de 50, 60, 70 e 80°C. Na Figura 4.3 nota-se um comportamento semelhante ao da Figura 4.2. É possível observar que k e α se estabilizam para os mesmos valores de n .

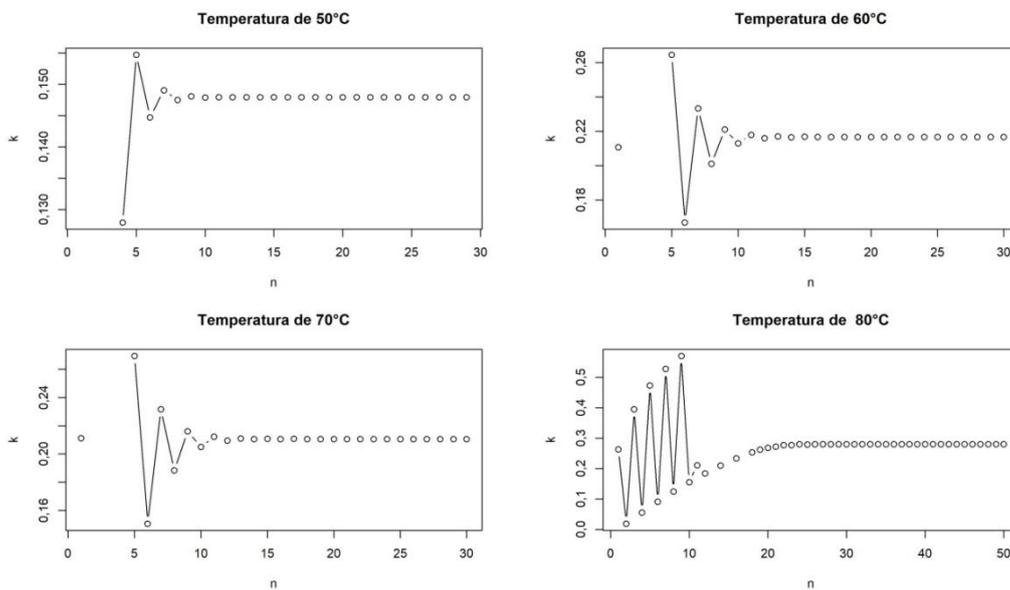


Figura 4.3 - Valor ajustado de k em relação à n no modelo de Friesen.

Conhecendo-se os valores dos parâmetros estabilizados do Modelo de Friesen foi estudado o comportamento da constante Cinética do modelo (k) em relação a X . As Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam o comportamento de k em relação a X para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C.

A Figura 4.4 apresenta o comportamento de k em relação ao X . Na Figura 4.4 nota-se que k apresenta um comportamento inversamente proporcional em relação ao X para a maior parte dos dados. Porém, nota-se que para os menores valores de X o k apresenta um comportamento de crescimento exponencial. Apesar disso, a maior parte do comportamento cinético de k em relação à X pode ser aproximado por um comportamento de decaimento linear.

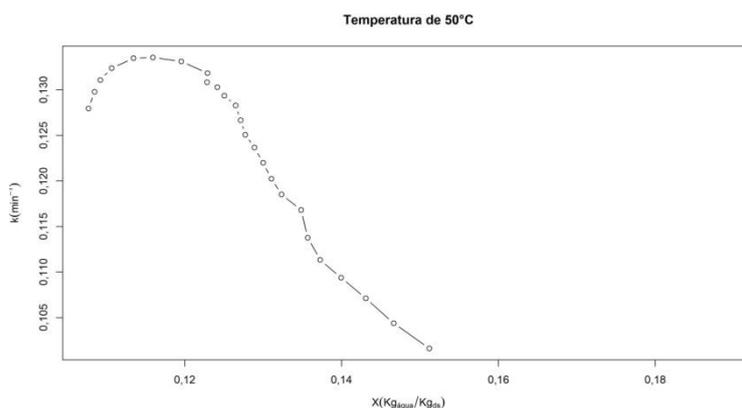


Figura 4. 4 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 50°C.

A Figura 4.5 apresenta o comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 60°C. Na Figura 4.5 nota-se um comportamento de crescimento linear para os menores valores de X . Porém, conforme os valores de X aumentam o comportamento de k se estabiliza, de modo a se aproximar de um valor constante em relação ao X .

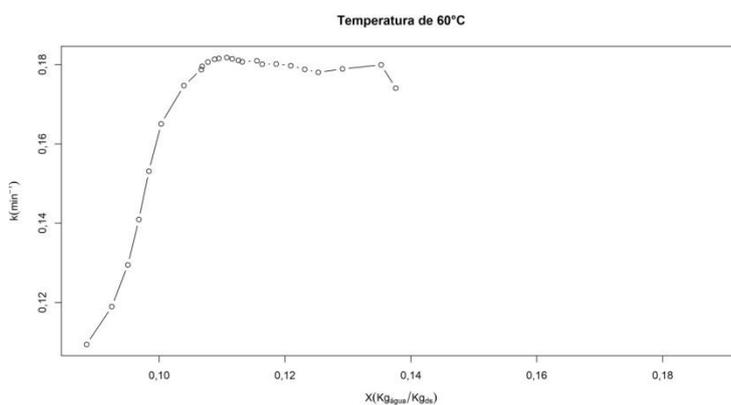


Figura 4. 5 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 60°C.

Na Figura 4.6 apresenta o comportamento de k em relação a X para a Temperatura de 70°C. Nota-se um comportamento de crescimento linear de k em relação a X , para os menores valores de X . Para os maiores valores de X , nota-se um comportamento de decaimento.

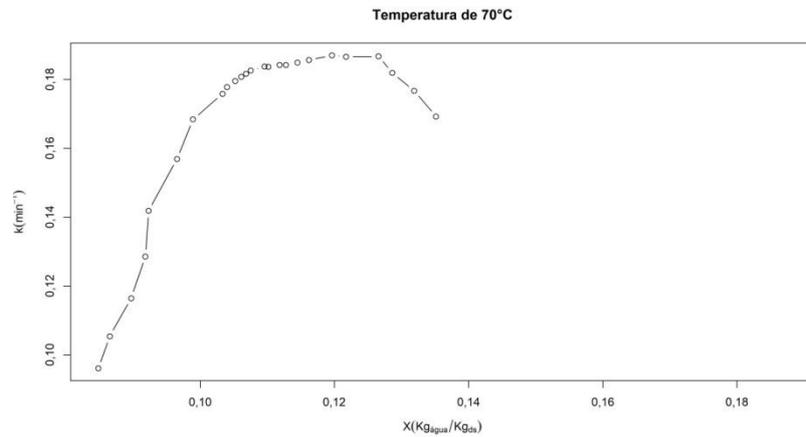


Figura 4. 6 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 70°C.

Na Figura 4.7, foram avaliados os valores de k em relação a X . Pela Figura 4.7 nota-se um comportamento de crescimento linear para os menores valores de X . Na Figura 4.7 também é constatada a mudança de perfil de k em relação a X , assim como nas figuras anteriores. Para os maiores valores de X k tem um comportamento aparente constante.

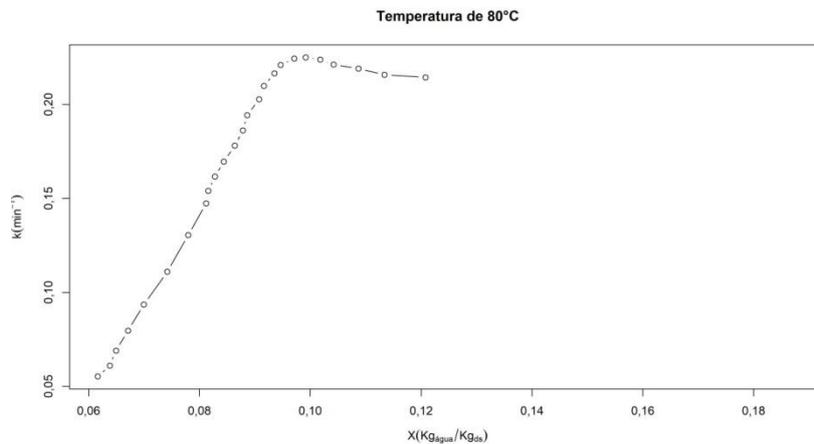


Figura 4. 7 – Comportamento de k em relação ao X na Temperatura de 80°C.

Como o parâmetro k não teve um comportamento aparente, apesar de para parte dos dados ter comportamento próximo de linear, com o intuito de melhoria do ajuste do modelo de Friesen foi proposta a sua parametrização com k variando linearmente em relação a X conforme a Equação (4.15), e k variando exponencialmente em relação a X conforme Equação (4.16):

$$k = a + b.X \quad (4.15)$$

$$k = a \cdot \exp(b \cdot X) \quad (4.16)$$

Sendo: a e b são parâmetros de ajuste.

O modelo com k constante foi comparado com os modelos reparametrizados. Para a comparação dos ajustes foram utilizados os critérios de comparação de modelos Akaike (AIC), Critério de informação Bayesiano (BIC), Erro Quadrático Médio (EQM) e Raiz do Erro Quadrático Médio ($\sqrt{\text{EQM}}$).

O modelo com k linear em relação a X teve a estabilização dos parâmetros avaliada em relação a n , nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 são apresentados, respectivamente, os valores dos parâmetros ajustados a , b e α em relação à n . Conforme as Figuras 4.4 nota-se que ocorre o comportamento de estabilização com aproximadamente 10 termos para o parâmetro a . A temperatura de 50°C é a temperatura que demanda um maior n para que haja a estabilização, sendo necessário um n próximo a 20 nessa condição.

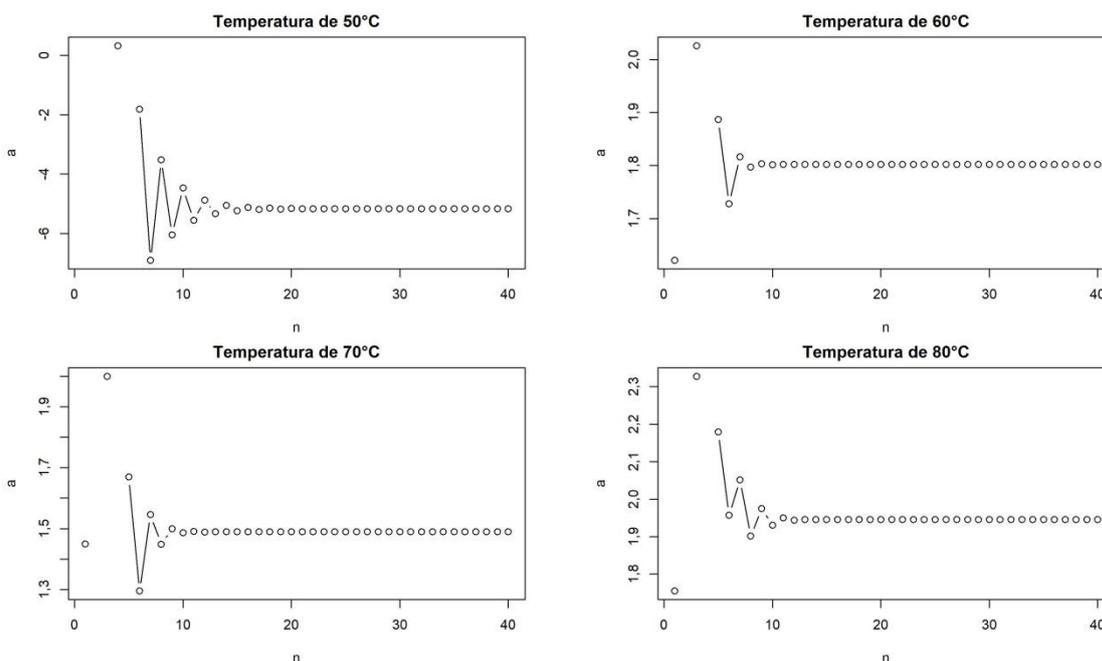


Figura 4.8 - Valor ajustado de a em relação à n no modelo de Friesen com k linear.

Na Figura 4.9, onde é apresentando o comportamento de estabilização do parâmetro b também nota-se o mesmo comportamento de estabilização do parâmetro a , sendo que na temperatura de 50°C a estabilização ocorre para um n próximo a 20, e nas demais temperaturas a estabilização ocorre para um n próximo a 10.

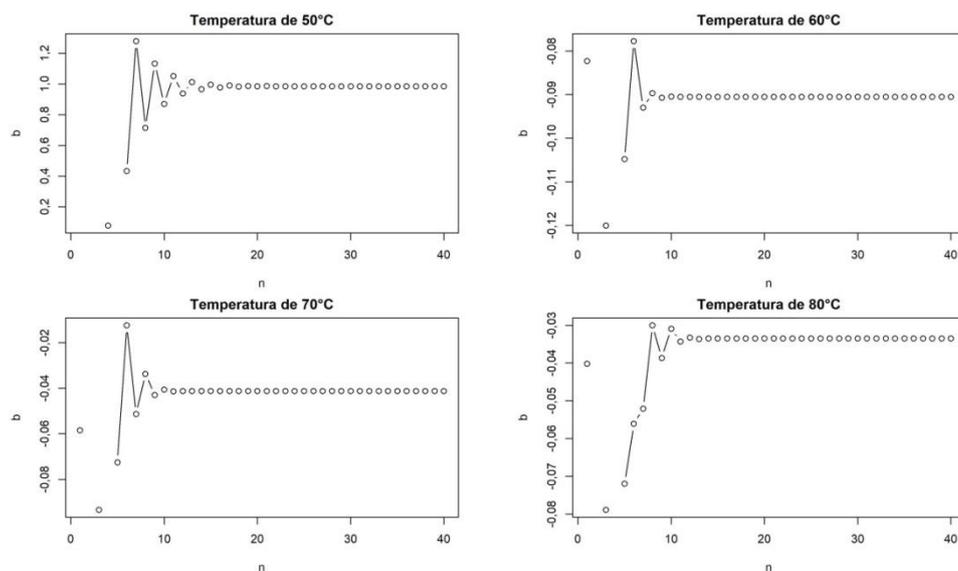


Figura 4. 9 - Valor ajustado de b em relação à n no modelo de Friesen com k linear.

A Figura 4.10 demonstra a estabilização do parâmetro α . Nela é evidenciado o mesmo padrão de estabilização demonstrado pelas figuras anteriores para os parâmetros a e b . Pela Figura 4.10 nota-se que em todas as temperaturas a estabilização nesse caso também ocorreu para valores de n próximos de 10, exceto na temperatura de 50°C, onde são necessários valores de n próximos de 20 para que haja a estabilização do ajuste.

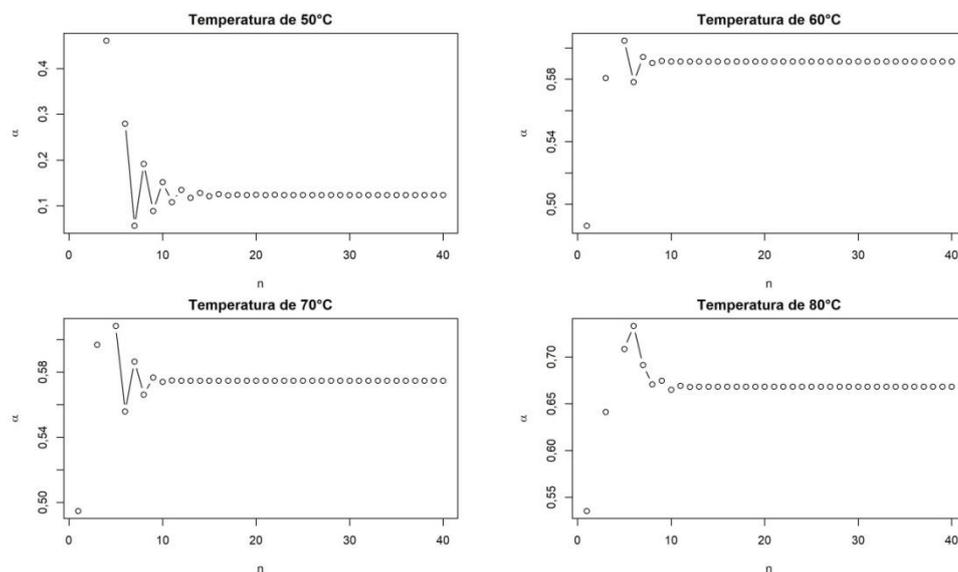


Figura 4.10 - Valor ajustado de α em relação à n no modelo de Friesen com k linear.

Nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 é apresentada a relação dos parâmetros ajustados a , b e α dado o n para o modelo a k variando exponencialmente em relação a X . Conforme a Figura 4.7 nota-se que para esse modelo não ocorre a estabilização do parâmetro a , uma vez que nas temperaturas de 50, 60, e 70°C só foi possível obter-se ajustes até n igual a 6,

pois não houve convergência do modelo para valores de n acima de 6. Na temperatura de 80°C foram obtidos ajustes para n variando até o valor de 56, porém não foi estabelecido um comportamento de estabilização para o valor dos parâmetros. Ainda assim é possível realizar o ajuste para os valores de n em que houve convergência do modelo. Porém, os valores dos parâmetros não têm significado nenhum em se tratando de uma derivada de ordem fracionária, uma vez que o real valor dos parâmetros da derivada fracionária só pode ser obtido quando há estabilização do modelo.

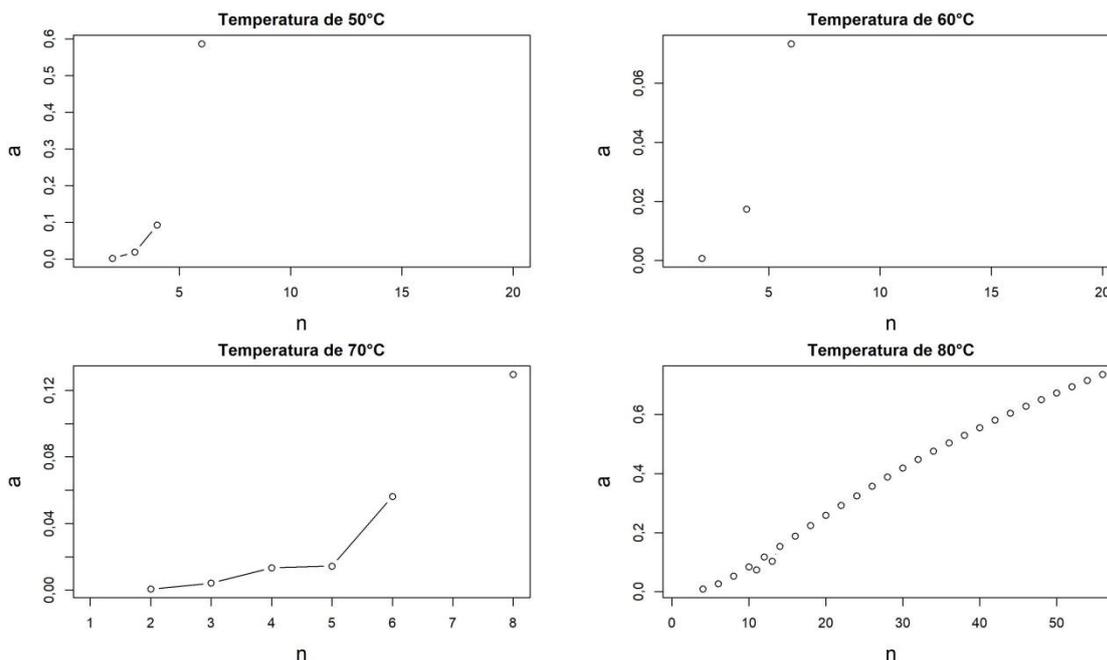


Figura 4.11 - Valor ajustado de a em relação à n no modelo de Friesen com k exponencial.

A Figura 4.12 evidencia que o parâmetro b , como já esperado, apresenta o mesmo comportamento do parâmetro a , pois a Figura 4.11 já demonstrava que não há convergência para o ajuste do modelo nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. O parâmetro b também não apresenta estabilização para temperatura de 80°C, pois, assim como discutido anteriormente, mesmo existindo ajustes para valores de n superiores a 6, não há comportamento de estabilização.

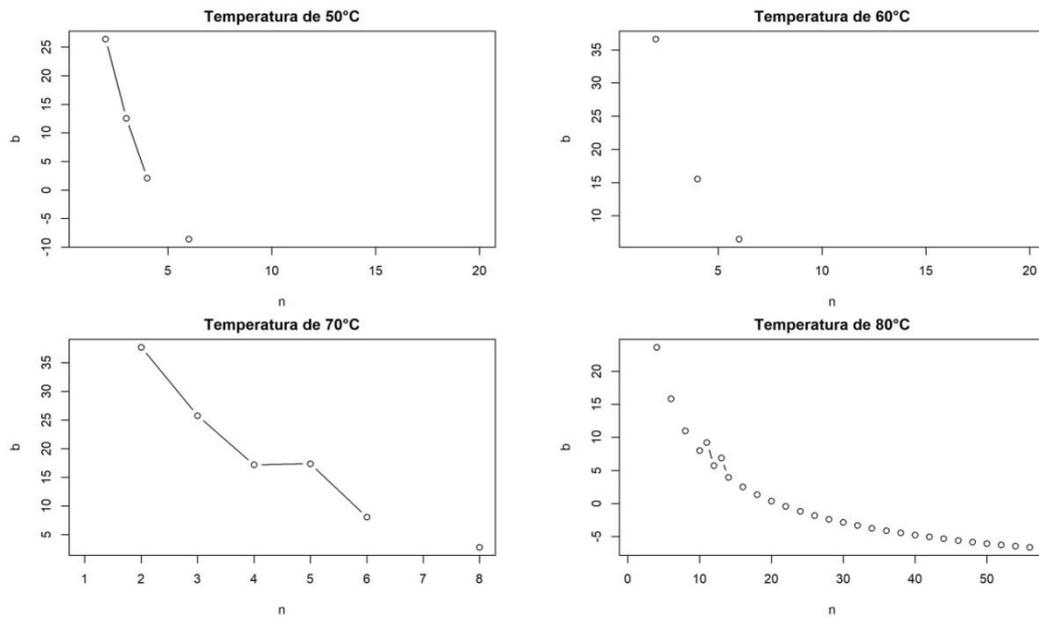


Figura 4.12- Valor ajustado de b em relação à n no modelo de Friesen com k exponencial.

Na Figura 4.13 é apresentado o comportamento do parâmetro α . Devido ao fato de não haver convergência nos ajustes nos valores com n superior a 6 nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, o mesmo comportamento das Figuras 4.11 e 4.12 é evidenciado na Figura 4.13 para o parâmetro α nessas temperaturas. Assim como também é demonstrado que para a temperatura de 80 °C não há estabilização do modelo conforme pode ser visto nas Figuras 4.11 e 4.12 que apresentam o comportamento de estabilização dos outros parâmetros.

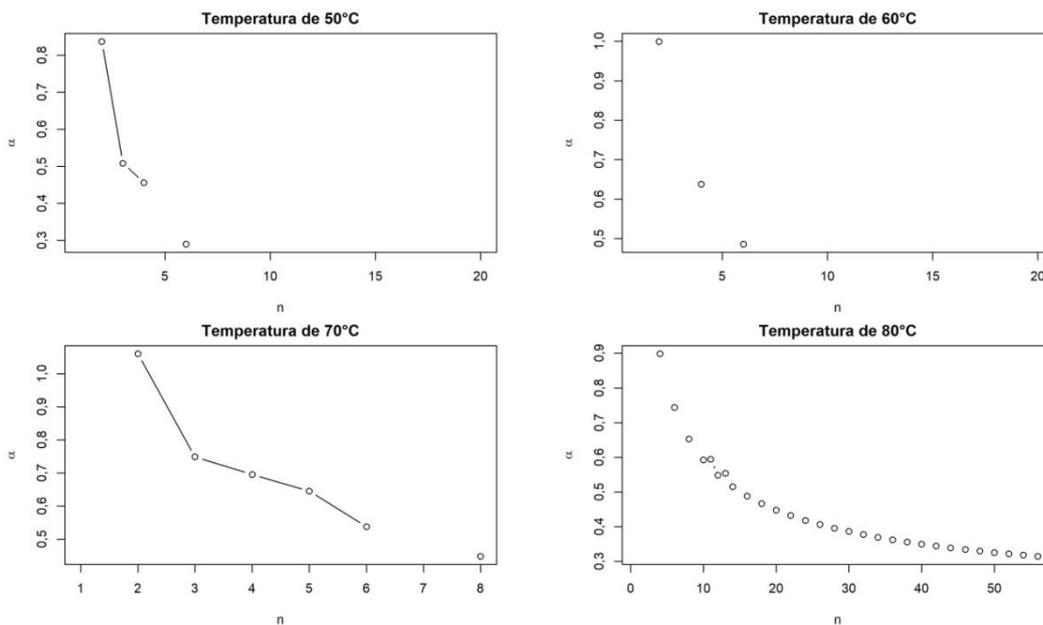


Figura 4.13- Valor ajustado de α em relação à n no modelo de Friesen com k exponencial.

Para demonstrar os parâmetros dos modelos ajustados, foi construída a Tabela 4.7, nela são apresentados os valores dos parâmetros do modelo de ordem fracionária para k constante, linear e exponencial. Para k constante e linear foram empregados os valores dos parâmetros ajustados para n igual a 35, onde ocorre a estabilização para todas as temperaturas. Para k exponencial foi empregado o modelo ajustado no maior valor de n possível, uma vez que não se obteve a estabilização do modelo. Nota-se que em todos os ajustes foram obtidos modelos de ordem fracionária.

Vale ressaltar que os resultados obtidos nesse trabalho em relação ao valor de α diferem dos resultados obtidos por Nicolin *et al.*, (2017), uma vez que Nicolin *et al.*, (2017) obtiveram valores de α próximos a $\frac{1}{2}$, enquanto os resultados para os valores de α obtidos nesse trabalho, conforme podem ser observados na Tabela 4.7 são bem menores para o modelo de ordem fracionária com k constante, que seria o mesmo modelo estudado Nicolin *et al.*, (2017).

Tabela 4.7 - – Parâmetros ajustados dos modelos de ordem fracionária.

Temperatura	k constante		k linear		k exponencial	
50°C	k	0,1479	**	**	**	**
	α	0,3745	α	0,1240	α	0,289
	n	35	n	35	n	6
	**		a	-5,1647	a	0,5863
	**		b	0,9863	b	-8,60
60°C	k	0,2167	**	**	**	**
	α	0,3593	α	0,1405	α	0,48557
	n	35	n	35	n	6
	**		a	-5,6106	a	0,07332
	**		b	1,0660	b	6,048
70°C	k	0,2106	**	**	**	**
	α	0,3845	α	0,1773	α	0,53765
	n	35	n	35	n	6
	**		a	-4,7180	a	0,05615
	**		b	0,9230	b	8,06638
80°C	k	0,280	**	**	**	**
	α	0,432	α	0,66827	α	0,432
	n	35	n	35	n	56
	**		a	1,94582	a	0,6283
	**		b	-0,03352	b	-5,6060

Com a finalidade de realizar uma comparação gráfica entre o ajuste dos modelos de Verma e Dois Termos e o modelo de Friesen *et al.*, (2015) de ordem fracionária com k

constante, linear e exponencial, foram construídas as Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17. Nestas figuras são demonstrados os ajustes para as 4 temperaturas estudadas.

Na Figura 4.14 é apresentado o ajuste do modelo de ordem fracionária com k constante, linear e exponencial em relação a X na temperatura de 50°C . Também é apresentada a comparação do modelo ordem fracionária com os modelos de Verma e Dois Termos. Conforme a Figura 4.14 nota-se que o modelo de ordem fracionária apresenta um bom ajuste em todas as suas formas, representando o comportamento dos dados cinéticos de secagem de soja em ambas as temperaturas. Da mesma forma os modelos clássicos apresentaram um bom ajuste.

Apesar disso, nota-se que o modelo de ordem fracionária com k constante não se ajustou muito bem aos dados no final da curva, enquanto os modelos de ordem fracionária com k linear e exponencial em relação a X foram os que melhor se ajustaram ao final da curva. O modelo de ordem fracionária com k linear apresentou o melhor ajuste geral.

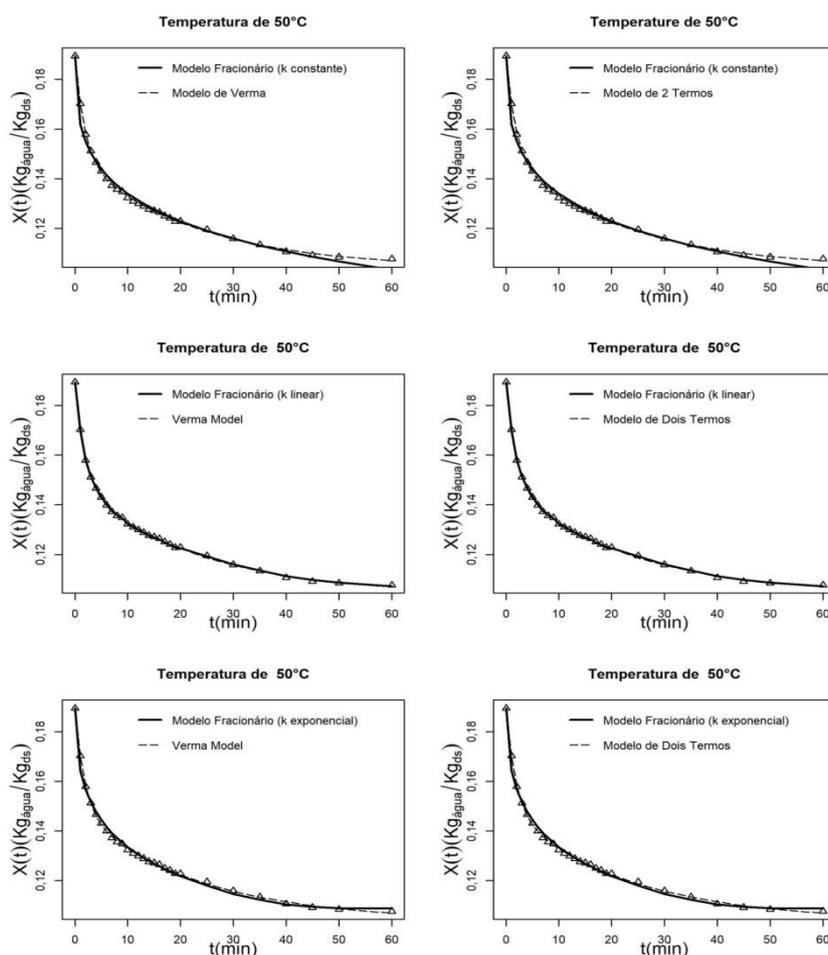


Figura 4.14– Ajuste de modelos na temperatura de 50°C .

Na Figura 4.15 nota-se que os modelos de Verma e Dois termos apresentaram maiores dificuldades em representar os dados cinéticos na temperatura de 60°C, de modo que, esses modelos não conseguiram se ajustar ao final da curva de secagem de modo que os modelos de ordem fracionária tiveram um melhor ajuste. Nota-se ainda que os modelos de ordem fracionária com k constante e linear se ajustaram melhor que o modelo com k exponencial na temperatura de 60°C.

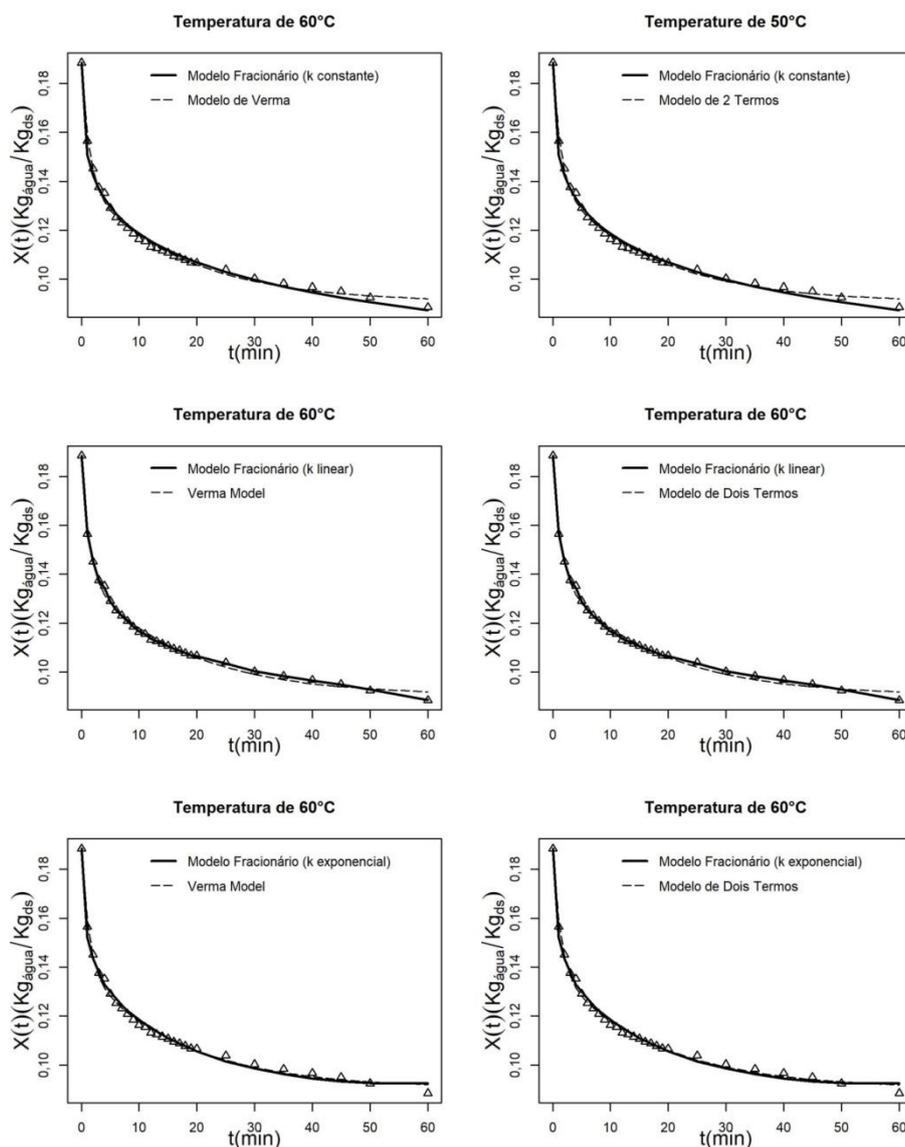


Figura 4.15 - Ajuste de modelos na temperatura de 60°C.

A Figura 4.16 apresenta a comparação dos ajustes entre os modelos de ordem fracionária e os modelos de Verma e Dois termos na temperatura de 70°C. Pelo ajuste da figura nota-se que tanto os modelos de Verma e Dois Termos quanto o modelo de ordem fracionária com k exponencial indicam um comportamento de estabilização ao final da

curva cinética. Já os modelos de ordem fracionária com k constante e linear indicam que a estabilização está mais longe, uma vez que a curva apresenta uma maior tendência a continuar decrescendo.

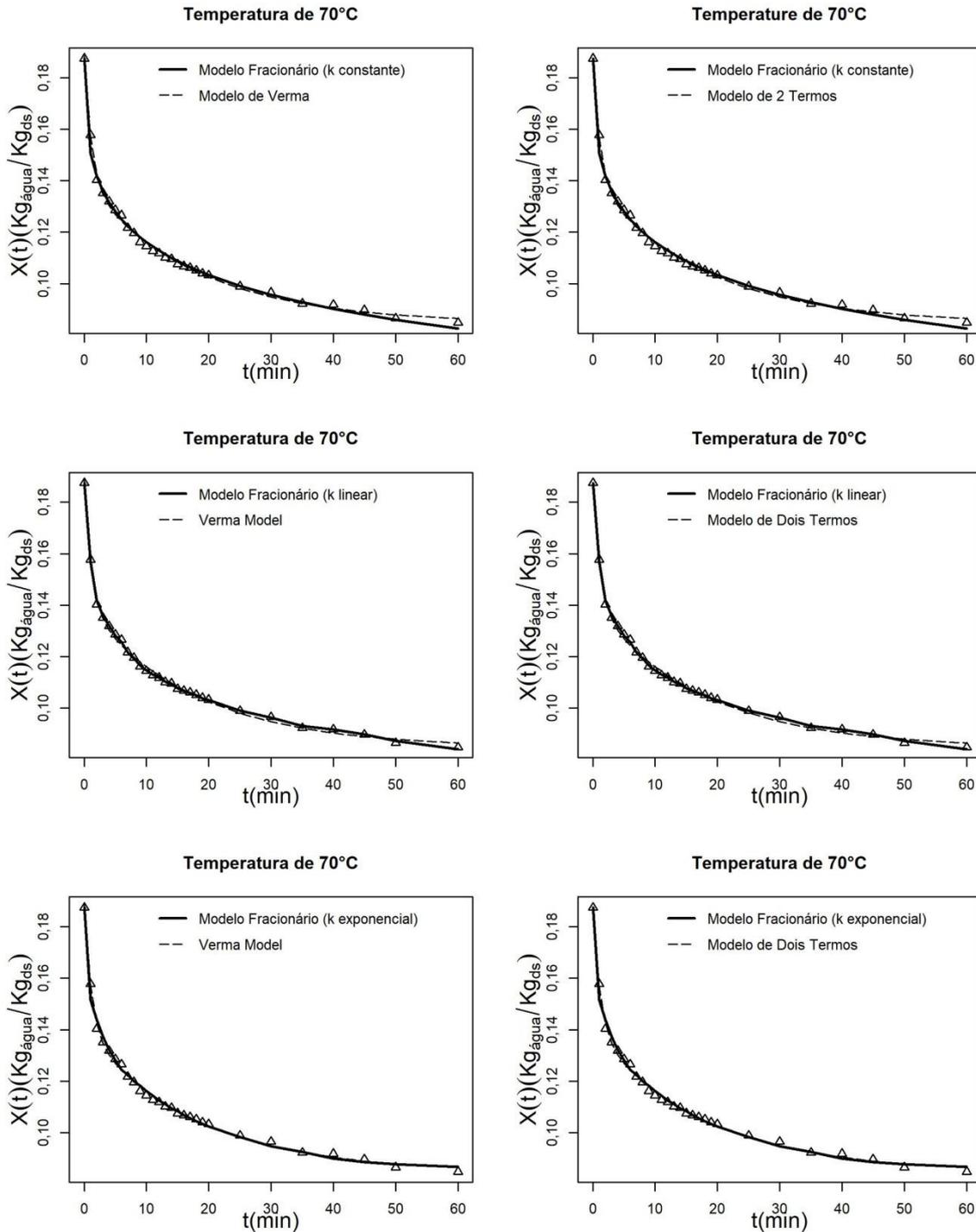


Figura 4.16 - Ajuste de modelos na temperatura de 70°C.

Na Figura 4.17 são apresentados os ajustes na Temperatura de 80°C. Conforme se observa na Figura 4.17 todos os modelos se ajustaram bem aos dados cinéticos de

secagem. Apesar disso nota-se que os modelos de ordem fracionária com k constante e exponencial apresentaram uma maior dificuldade ao se ajustarem ao final da curva. Porém o modelo com k linear se ajustou bem ao final da curva, assim como os modelos de Verma e Dois Termos.

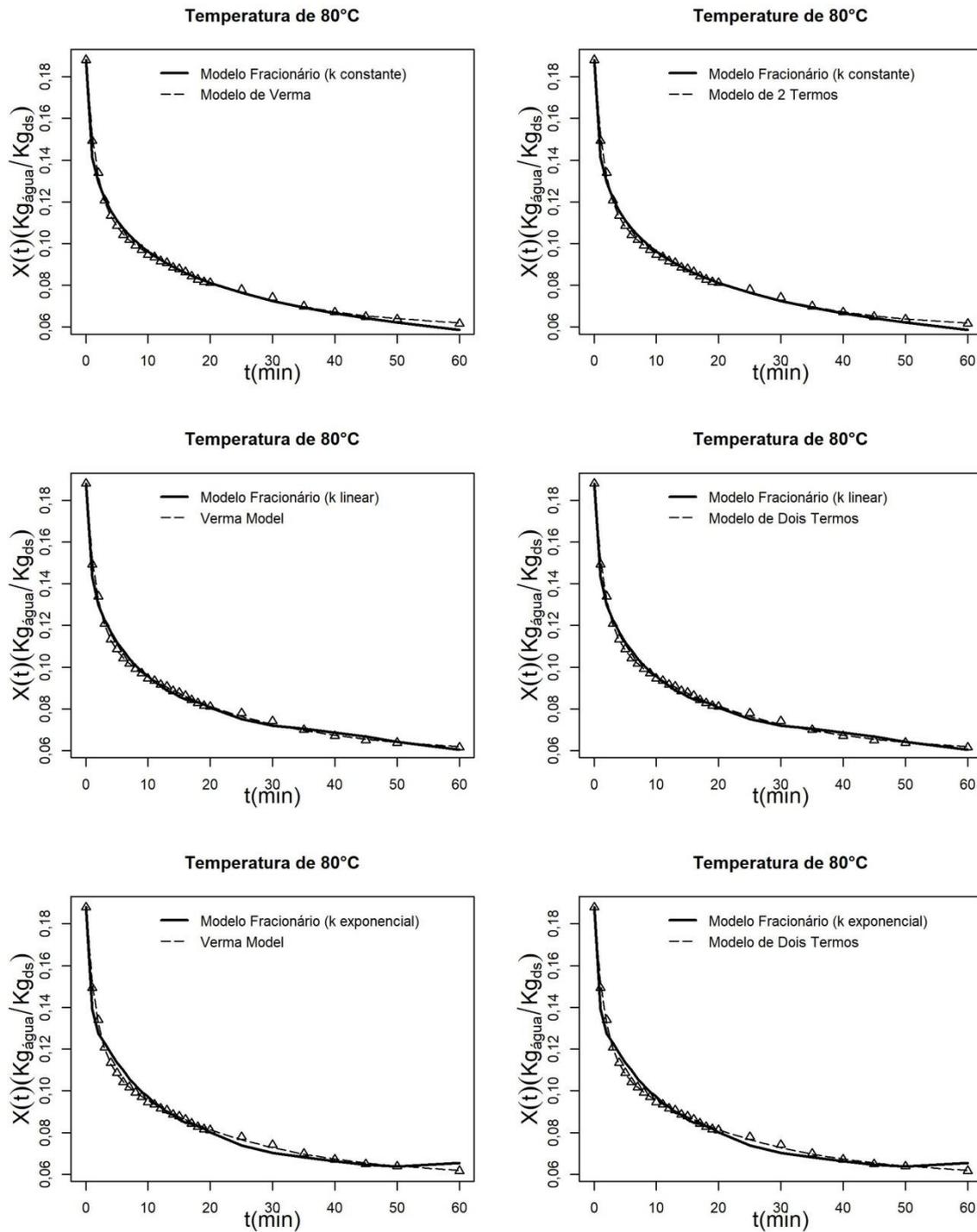


Figura 4.17 - Ajuste de modelos na temperatura de 80°C.

Com a finalidade de obter-se uma comparação numérica foi construída a Tabela 4.8. Nela são apresentados os critérios de comparação de modelos AIC, BIC, EQM e \sqrt{EQM} para os modelos de ordem fracionária, Verma e Dois Termos.

Conforme a Tabela 4.8 nota-se que o modelo que obteve numericamente os melhores resultados, foi o modelo de ordem fracionária com k linear, pois esse modelo forneceu o melhor ajuste em 3 temperaturas, com exceção apenas da temperatura de 80°C, onde os ajustes foram inferiores ao modelo com k constante e aos modelos clássicos. Nota-se que o modelo com k exponencial teve resultados próximos aos modelos clássicos.

Tabela 4.8– Comparação de Modelos.

MODELOS						
T(°C)	MODELOS DE ORDEM FRACIONÁRIA				MODELOS CLASSICOS	
	Critério	k constante	k linear	k exponencial	Verma	Dois Termos
50	AIC	-2,59E+02	-3,74E+02	-2,77E+02	-3,42E+02	-3,40E+02
	BIC	-2,55E+02	-3,69E+02	-2,72E+02	-3,35E+02	-3,32E+02
	EQM	4,46E-06	6,98E-08	2,18E-06	2,07E-07	2,06E-07
	\sqrt{EQM}	2,11E-03	2,64E-04	1,48E-03	4,55E-04	4,54E-04
60	AIC	-2,66E+02	-3,82E+02	-2,66E+02	-2,77E+02	-2,76E+02
	BIC	-2,62E+02	-3,77E+02	-2,61E+02	-2,71E+02	-2,68E+02
	EQM	3,51E-06	5,21E-08	3,27E-06	2,04E-06	2,02E-06
	\sqrt{EQM}	1,87E-03	2,20E-04	1,81E-03	1,43E-03	1,42E-03
70	AIC	-2,71E+02	-3,40E+02	-2,67E+02	-2,88E+02	-2,86E+02
	BIC	-2,67E+02	-3,35E+02	-2,61E+02	-2,82E+02	-2,78E+02
	EQM	3,01E-06	2,30E-07	3,20E-06	1,39E-06	1,39E-06
	\sqrt{EQM}	1,73E-03	4,80E-04	1,79E-03	1,18E-03	1,18E-03
80	AIC	-2,55E+02	-2,55E+02	-2,30E+02	-3,06E+02	-3,05E+02
	BIC	-2,51E+02	-2,50E+02	-2,25E+02	-2,99E+02	-2,97E+02
	EQM	5,19E-06	4,90E-06	1,17E-05	7,40E-07	7,16E-07
	\sqrt{EQM}	2,28E-03	2,21E-03	3,43E-03	8,60E-04	8,46E-04

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme os resultados obtidos nesse capítulo, o modelo de Friesen *et al.*, (2015) é capaz de representar os dados cinéticos de secagem de soja em ordem fracionária para todas as temperaturas do intervalo estudado. Os resultados obtidos nesse trabalho também indicam que o modelo que melhor representa os dados cinéticos de secagem de soja é o modelo de ordem fracionária com k linear em relação ao X , pois esse modelo apresentou o melhor ajuste geral, tendo resultados superiores aos modelos clássicos que melhor se ajustaram aos dados experimentais.

Através desse estudo também se identificou que apesar de ser possível obter bons ajustes no modelo de ordem fracionária com k exponencial em relação à X , o ajuste geral desse modelo ainda é inferior ao modelo com k constante e não é possível obter um perfil de estabilização dos parâmetros em relação à n para esse modelo.

Referências

- AL-RABTAH, A. . E. V. S. . M. S. Solutions of a fractional oscillator. **Comp. e Math. with Appl.**, n. 50, p. 1356-1362, 2010.
- BONI, M. D. T. M. **Cálculo fracionário aplicado às equações horárias do movimento e outras aplicações**. [S.l.]. 2017. Dissertação (Mestrado Profissional em Matemática em Rede Nacional) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IF.
- FARIA, R. Q. *et al.* Cinética de secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.
- FINKELER, T. F. **Desenvolvimento de uma ferramenta para a obtenção de modelos Empíricos**. UFRGS. Porto Alegre. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- FRIESEN, V. C. *et al.* Modeling Heavy Metal Sorption Kinetics Using Fractional Calculus. **Mathematical Problems in Engineering**, p. 1-8, 2015.
- LIANG, S.; WU, R.; CHEN, L. Laplace Transform of fractional order. **Electronic Journal of Differential Equations**, 2015. 1-15.
- MITTAG-LEFFLER, G. M. Sur la Nouvelle fonction E(x). **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences**, v. 2, n. 137, p. 554-1558, 1903.
- DEFENDI, R. O.; NICOLIN, D. J.; ROSSONI, D. F.; JORGE, L. M. M. Optimization study of soybean intermittent drying in fixed bed. **Drying Technology**, v. 35, p. 125-137, 2016. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1162171>.
- OLIVEIRA, R. C. *et al.* Adjustment of non-linear models for drying in thin layer by Bayesian inference. **Acta Scientiarum**, v. 36, n. 2, p. 263-269, 2014.
- SILVA, W. P. D. *et al.* Determinação da difusividade e da energia de ativação para feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), variedade sempre-verde, com base no comportamento da secagem. **Engenharia Agrícola**, v. 28, n. 2, p. 325-333, 2008.
- TEODORO, G. S. **Cálculo fracionário e as funções de Mittag-Leffler**. UNICAMP. Campinas. 2014. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada).
- R, R CORE TEAM. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, 2016. R Foundation for Statistical Computing.

CAPÍTULO 5 – CÁLCULO FRACIONÁRIO EM ESTUDOS DE SECAGEM: UM NOVO MODELO SEMI-EMPÍRICO CINÉTICO DE SECAGEM

RESUMO. Este estudo apresenta um novo modelo semi-empírico cinético de secagem, que foi desenvolvido através da generalização de ordem arbitrária da equação cinética de Lewis, na qual foi empregada a função de Mittag-Leffler. Com o objetivo de testar a empregabilidade do modelo foram colhidos dados cinéticos de secagem de soja nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C. O modelo desenvolvido foi comparado com o modelo de Lewis de primeira ordem e o modelo de Page, por meio de critérios de comparação quantitativos. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que o processo é descrito pelo modelo em sua ordem fracionária e que a equação de ordem arbitrária pode ser empregada com sucesso no ajuste de dados experimentais de secagem, apresentando os melhores resultados dentre os modelos estudados.

Palavras-Chave: Modelagem Matemática; Grãos de soja; Cálculo Fracionário.

***THE FRACTIONAL CALCULUS IN STUDIES ON DRYING: A NEW
KINETIC SEMI-EMPIRICAL MODEL FOR DRYING***

ABSTRACT. In this paper is introduced new kinetic semi-empirical model for drying. The model was developed by arbitrary order generalization of Lewis's kinetic equation that was obtained using the Laplace transform and Laplace's Inverse Transform. Kinetic data on soybean drying at 50, 60, 70 and 80°C were retrieved to test the model which was compared to first order Lewis's model and to Page's model by quantitative criteria. Results show that the process is best described by the fractional order model and that arbitrary order equation may be employed to adjust experimental data on drying, with better results among other models analyzed.

Keywords: *non-linear models; derivatives of fractional order; soybean drying.*

5.1 INTRODUÇÃO

A secagem de grãos consiste na redução de sua umidade, tendo grande importância na indústria devido a permitir e facilitar a armazenagem, conservação e estabilização físico-química dos grãos (BABILIS e BELESSIOTIS, 2004).

O excesso de umidade pode contribuir para o desenvolvimento de fungos e infestação de insetos, prejudicando a colheita e o armazenamento. A necessidade de alto rendimento e armazenagem por longos períodos de tempo exige elevado controle do processo de secagem de grãos, o que reforça a importância do estudo desses processos (PARRY, 1985). Se o processo de secagem não for efetivamente controlado, pode haver danos prejudiciais ao material ou ainda custos excessivos (DEFENDI, et al., 2016).

A modelagem e a simulação do processo de secagem de grãos é empregada com o intuito de melhoria e concepção de novos sistemas de secagem. Na modelagem e simulação do processo de secagem, é indispensável o uso de dados relacionados com as condições de secagem, como a temperatura e a velocidade média de secagem do secador mecânico. Esses dados são empregados nos modelos na forma de parâmetros como coeficientes de transferência e constantes cinéticas de secagem (BABILIS E BELESSIOTIS, 2004).

Os modelos matemáticos podem ser empíricos ou fenomenológicos. Um modelo empírico é uma relação matemática baseada em dados experimentais que assume que a variável de saída do problema é dependente de pelo menos uma variável de entrada, esse tipo de modelo possui apenas um significado matemático, não possuindo um significado físico. Já um modelo fenomenológico se baseia em uma abordagem relacionada a princípios da conservação, como conservação de massa, de energia e de momento, tendo sempre um significado físico. Também existem modelos semi-empíricos que são um misto das duas classificações anteriores (BABILIS e BELESSIOTIS, 2004).

O cálculo de ordem fracionária ou *Fractus Calculus* (FC), é um conceito idealizado por Guillaume de L'Hôpital e Gottfried Leibnz através de correspondências. L'Hôpital indagou sobre a possibilidade de poder-se generalizar o significado de uma derivada de ordem inteira e uma derivada de ordem não inteira. Leibniz respondeu a pergunta de L'Hôpital com um questionamento: “e se a ordem da derivada for $\frac{1}{2}$?” Esse questionamento impulsionou o trabalho de diversos cientistas que desenvolveram trabalhos

inspirados por ele, com o intuito de determinar derivadas e integrais de ordem não inteira. (MACHADO, et al., 2014).

Conforme Machado et al., (2014), o Cálculo fracionário pode ser empregado na resolução de problemas em que modelos de ordem inteira não são satisfatoriamente empregados. Modelos de ordem fracionária já tiveram aplicações bem sucedidas na literatura para processos de transferência de massa. Por meio da generalização do ajuste de uma equação empírica, Friesen et al., (2015) propuseram uma equação empírica cinética de ordem arbitrária a qual foi ajustada a cinética de sorção de chumbo e como resultado do ajuste os autores obtiveram um modelo empírico de ordem fracionária.

Nicolin, et al., (2017) empregaram o modelo empírico de Friesen et al., (2015), no ajuste de dados cinéticos de secagem de soja, esses autores também obtiveram uma ordem fracionária.

Tendo em vista a importância da modelagem dos processos de secagem esse trabalho objetiva em generalizar uma equação semi-empírica clássica de secagem e obter um modelo baseado em uma derivada de ordem fracionária por meio do ajuste dessa equação de ordem arbitrária a dados cinéticos de secagem de soja.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Modelos empíricos e semi-empíricos clássicos de secagem

Modelos empíricos e semi-empíricos são em geral generalizações ou simplificações da segunda lei de Fick e valem para os intervalos de temperatura, umidade relativa do ar, fluxo de ar e teor de umidade para as faixas em que esses modelos foram desenvolvidos (FORTES E OKOS, 1981).

Assumindo que a resistência ao fluxo de umidade é uniformemente distribuída por todo o interior do material isotrópico homogêneo, o coeficiente de difusividade efetiva (D) é independente do teor de umidade local e a variação de volume é insignificante, a segunda lei de Fick pode ser derivada como apresentado a seguir (CRANK, 1975). Conforme a Equação (5.1):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D\nabla^2 X \quad (5.1)$$

X – teor de umidade do produto em decimal (b.s).

Modelos empíricos e semi-empíricos são de mais simples implementação por não necessitarem da determinação da geometria do sólido, dentre esses modelos destaca-se o modelo de Lewis por fazer analogia ao processo de transferência de calor (PANCHARIYA, POPOVIC, & SHARMA, 2001).

Lewis (1921) demonstrou que o processo de secagem em produtos agroindustriais é um processo de transferência de umidade análogo a lei do resfriamento de Newton. Lewis comparou o fenômeno da secagem com a transferência de calor em um corpo quente imerso em fluido frio. Na analogia realizada por Lewis (1921), sabe-se que a taxa de secagem é proporcional à diferença de umidade do material que está sendo seco e o teor de umidade de equilíbrio, para as respectivas condições de secagem, conforme a Equação (5.2):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k(X - X_e) \quad (5.2)$$

Sendo:

k – constante cinética de secagem em min^{-1} .

Ao se integrar a Equação (5.2) obtém-se a relação da Equação (5.3):

$$X(t) = c \cdot \exp(-k \cdot t) + X_e \quad (5.3)$$

Sendo:

c – Constante de integração.

Aplicando a condição inicial ($t = 0$) obtém-se a relação da Equação (5.4), e, c assume o valor $X_0 - X_e$, conforme observa-se:

$$X(t) = (X_0 - X_e) \cdot \exp(-k \cdot t) + X_e \quad (5.4)$$

Sendo:

X_e – teor de umidade de equilíbrio do produto em decimal (b.s);

X_0 – teor de umidade inicial do produto em decimal (b.s).

O modelo de Page (1949), demonstrado na Equação (5.5), é uma modificação do modelo de Lewis na qual foi incorporado um parâmetro a mais na tentativa de obter-se melhores ajustes. Esse modelo já foi empregado com sucesso no ajuste da cinética de secagem de produtos agroindustriais por diversos autores.

$$X(t) = (X_0 - X_e)exp(-k.t^n) + X_e \quad (5.5)$$

Sendo:

n – parâmetro de ajuste.

5.2.2 Função de Mittag-Leffler

Mittag-Leffler (1903) desenvolveu uma função que consiste na generalização da função exponencial. A função Mittag-Leffler (E_α) desempenha no Cálculo Fracionário o mesmo papel que a função exponencial tem no cálculo de ordem inteira. Dessa forma a função Mittag-Leffler é a solução de equações lineares diferenciais.

A Função E_α é uma função complexa de um parâmetro, sejam x e α complexos para $\text{Re}(\alpha) > 0$. A função Mittag-Leffler é representada na Equação (5.6) (MITTAG-LEFFLER, 1903):

$$E_\alpha(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(x)^i}{\Gamma(\alpha \cdot i + 1)} \quad (5.6)$$

Sendo:

α – Ordem arbitrária de integração.

$\text{Re}(\alpha)$ – Parte Real dos valores de α .

A Função Mittag-Leffler é uma generalização da função exponencial de base e para a equação de primeira ordem, ou seja, para $\alpha = 1$. É possível verificar essa relação por série de Taylor, conforme a Equação (5.7):

$$E_1(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(x)^i}{\Gamma(i+1)} = e^x \quad (3.7)$$

5.2.3 Cinética de secagem

A cinética de secagem tem por objetivo conhecer o comportamento do material sólido durante o processo de secagem. O processo de secagem consiste na transferência de água presente no material sólido, sendo representado pelas taxas de secagem e curvas de secagem. Nas curvas de secagem tem-se a variação do teor de umidade ou da razão de umidade através do tempo (LUZ, *et al.*, 2006).

Para a determinação do teor de umidade (X) empregou-se o método da estufa a 105 °C ± 2°C durante 48 horas, assim determinou-se a Massa seca da soja (M_s). A massa úmida (M_u) foi determinada por balanço de massa conforme a Equação (5.8):

$$M_u = M_t - M_s \quad (5.8)$$

Onde:

M_u – Massa úmida kg;

M_t – Massa total kg;

M_s – Massa seca kg.

Conhecendo-se M_u e M_s foi possível determinar o teor de umidade (X) da soja em kg de água por kg de sólido seco (b.s), como é demonstrado pela Equação (5.9):

$$X = \frac{M_u}{M_s} \quad (5.9)$$

5.2.3.1 Procedimento experimental

Neste trabalho foram empregados dados cinéticos de secagem de soja das sementes da variedade Monsoy 6410, para as temperaturas de 50, 60 70 e 80°C. Na a obtenção da cinética de secagem foi utilizada uma bandeja Tyler/Mesh12, a qual foi acoplada a um secador de bancada isolado com papelão.

As sementes foram hidratadas a 30°C por um minutos. Após isso sua umidade superficial foi removida com lenços de papel. Na sequência as sementes foram levadas ao secador de bancada com velocidade de escoamento de ar de 1.1 m/s. Foi realizada a pesagem periódica das sementes durante uma hora de secagem.

Uma parte da amostra foi enviada para a estufa a 105°C por 48 horas, para a obtenção do peso seco das sementes. Assim foi possível determinar a umidade das sementes durante o processo de secagem pelas Equações (5.8) e (5.9). Os experimentos foram realizados em duplicatas.

5.2.4 Ajuste e comparação de modelos

Para o tratamento de dados e ajuste de modelos não lineares foi empregado o Software R desenvolvido por R Core Team (2016). Para o ajuste dos dados experimentais da cinética de secagem da soja foram empregados os modelos de Lewis e Page. Esses modelos foram rearranjados em Termos de X e comparados com o modelo de Lewis escrito

em ordem fracionaria. O termo X_e foi tratado como parâmetro de ajuste em todos os modelos.

O ajuste foi feito pela função *nls* do R, a qual se baseia no método Gauss-Newton. Foram utilizados os critérios de seleção de modelos Akaike (AIC), Critério de informação Bayesiano (BIC), Erro Quadrático Médio (EQM) e Raiz do Erro Quadrático Médio ($\sqrt{\text{EQM}}$).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Obtenção do modelo

Algumas das ferramentas mais utilizadas na resolução de equações diferenciais de ordem arbitrária são as transformadas integrais de Laplace e Fourier. Em geral, o emprego dessas transformadas na equação provém soluções mais simples que a equação original (BONI, 2017; OLIVEIRA, 2014 & LIANG et al., 2017).

Apesar de a equação de ordem arbitrária ser desconhecida, ela possui uma transformada de Laplace conhecida, de modo que por meio da Transformada Inversa de Laplace dessa Transformada de Laplace é possível determinar a equação de ordem arbitrária (BONI, 2017; OLIVEIRA, 2014 & LIANG et al., 2017).

A Equação (5.10) demonstra a relação geral para a obtenção da Transformada de Laplace de uma equação de ordem arbitrária para α , sendo um número não inteiro com $m - 1 < \alpha < m$.

$$\mathcal{L}[f^{(\alpha)}](s) = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)](s) - \sum_{k=0}^{m-1} [s^{\alpha-1-k} f^{(k)}(0)] \quad (5.10)$$

Dessa Forma, caso $0 < \alpha < 1$ é possível simplificar a Equação (5.10) na Equação (5.11).

$$\mathcal{L}[f^{(\alpha)}](s) = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)](s) - s^{\alpha-1} f(0) \quad (5.11)$$

Com objetivo de generalizar a ordem da equação que descreve o modelo apresentado por Lewis (1921) aplicou-se a transformada de Laplace na Equação (5.12) conforme é demonstrado na Equação (5.13).

$$\frac{\partial^\alpha X(t)}{\partial t^\alpha} = -k(X - X_e) \quad (5.12)$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{\partial^\alpha X(t)}{\partial t^\alpha}\right](s) = \mathcal{L}[-k(X(t) - X_e)](s) \quad (5.13)$$

Considerando $m - 1 < \alpha < m$, foi empregada à relação apresentada na Equação (5.11), sendo assim, a Equação (5.14) demonstra a aplicação da Transformada de Laplace nessa condição, considerando $f(0) = X_0$. Por fim obteve-se o valor da Transformada de Laplace ($X(s)$) na Equação (5.15).

$$s^\alpha X(s) - X_0 \cdot s^{\alpha-1} = \mathcal{L}[-k(X(t) - X_e)](s) \quad (5.14)$$

Logo:

$$s^\alpha X(s) - X_0 \cdot s^{\alpha-1} = \mathcal{L}[-kX(t)] + \mathcal{L}[k \cdot X_e]$$

$$s^\alpha X(s) - X_0 \cdot s^{\alpha-1} = -kX(s) + k \frac{X_e}{s}$$

$$s^\alpha X(s) + kX(s) = X_0 \cdot s^{\alpha-1} + k \frac{X_e}{s}$$

$$[s^\alpha + K] X(s) = X_0 \cdot s^{\alpha-1} + k \frac{X_e}{s}$$

$$X(s) = X_0 \frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha + K]} + k \frac{X_e}{s[s^\alpha + K]} \quad (5.15)$$

Por definição sabe-se que a Transformada de Laplace de $E_\alpha(-kt^\alpha)$ é $\frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha+K]}$, logo é possível aplicar a relação da Equação (5.16).

$$\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha+K]}\right) = E_\alpha(-kt^\alpha) \quad (5.16)$$

Para que fosse aplicada a Transformada Inversa de Laplace foi determinada a decomposição em frações parciais do segundo termo da Equação (5.15), assim obteve-se a Equação (5.17) onde é aplicada a transformada inversa de Laplace.

$$\mathcal{L}^{-1}[X(s)] = \mathcal{L}^{-1}\left(X_0 \frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha+K]}\right) + \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{kX_e}{ks}\right) - \mathcal{L}^{-1}\left(X_e \frac{ks^{\alpha-1}}{k[s^\alpha+K]}\right) \quad (5.17)$$

Resolvendo a Transformada Inversa de Laplace da Equação (5.17) e rearranjando os termos, é obtida a equação de Lewis de ordem arbitrária na Equação (5.18). Como pode ser visto na Equação (18), a função E_α assume o papel da função exponencial.

$$X(t) = (X_0 - X_e) \cdot E_\alpha(-k \cdot t^\alpha) + X_e \quad (5.18)$$

O modelo proposto também pode ser descrito em sua forma de série de Taylor Equação (5.19):

$$X(t) = (X_0 - X_e) \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-kt^\alpha)^i}{\Gamma(\alpha i + 1)} + X_e \quad (5.19)$$

5.3.2 Ajuste de modelos

Os modelos de Page, Lewis de primeira ordem e Lewis de ordem fracionária foram ajustados para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C, respectivamente. Os valores dos parâmetros ajustados dos modelos são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1– Ajuste de parâmetros dos modelos.

Temperatura	Parâmetros	Page	Lewis Primeira ordem	Lewis fracionário
50 °C	k	0,3070	0,1753	0,24245
	X_e	0,1005	0,1166	0,08773
	d	0,5158	--	--
	α	--	--	0,57478
60 °C	k	0,38806	0,2268	0,31270
	X_e	0,08321	0,1027	0,06797
	d	0,46136	--	--
	α	--	--	0,52734
70 °C	k	0,35435	0,20546	0,27766
	X_e	0,07306	0,09813	0,05302
	d	0,44802	--	--
	α	--	--	0,50050
80 °C	k	0, 35435	0,23866	0, 32441
	X_e	0,05471	0,07725	0, 03807
	d	0,47674	--	--
	α	--	--	0, 55277

Constata-se que nos valores preditos de X_e diferem para cada modelo existe uma maior discrepância nos valores preditos pelo modelo Lewis de primeira ordem, isso ocorreu porque o modelo teve um ajuste inferior. Os valores de X_e preditos pelo modelo de ordem fracionária também diferem dos valores de X_e preditos pelo modelo de Page, apesar disso, não é possível saber qual modelo é mais eficiente na predição de X_e através desse estudo, uma vez que não se chegou ao equilíbrio experimentalmente.

Nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 respectivamente, são apresentados os comportamentos dos parâmetros X_e , α e k do modelo de ordem fracionária para cada temperatura de secagem, com intervalos de confiança de 90%. Na Figura 5.1 nota-se que X_e apresenta um decaimento em função da temperatura de secagem. Os resultados obtidos nesse trabalho condizem com a literatura no sentido de que X_e decresce em função da temperatura, conforme já foi mostrado por outros autores que desenvolveram estudos cinéticos de secagem de soja, como Coradi *et al.*, (2016) e Nicolin, *et al.*, (2017).

A ordem dos valores de X_e determinados por ajuste neste trabalho diferem do trabalho de Nicolin, *et al.*, (2017) que determinaram esses valores experimentalmente, pois

os valores X_e determinados através de ajuste nesse trabalho são menores que os determinados experimentalmente por Nicolin, *et al.*, (2017). Ressalta-se que, outros fatores além da temperatura também influenciam os valores de X_e . Além disso, Coradi *et al.*, (2016) também determinaram os valores de X_e através de ajuste e tiveram resultados muito próximos aos obtidos neste trabalho, vale ressaltar que esse autor usou o modelo de melhor ajuste na determinação de X_e .

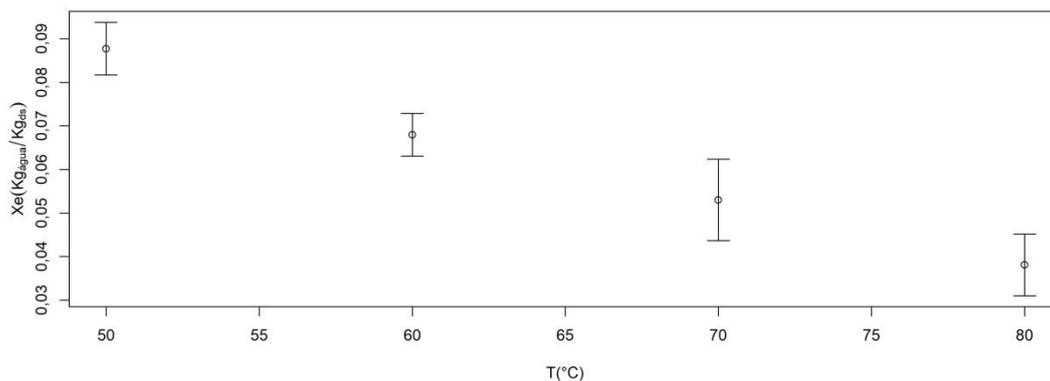


Figura 5.1 – Comportamento de X_e em relação à Temperatura.

Na Figura 5.2 nota-se que não há sobreposição dos intervalos de confiança de k , de modo que é possível afirmar que estatisticamente os valores diferem. A Figura 5.2 também evidencia que não é estabelecido um comportamento de k em relação à temperatura, isso pode ocorrer pelo fato de esse parâmetro ser apenas um parâmetro de ajuste empírico, não tendo significado físico, ao contrário de X_e . Esses resultados diferem do ajuste do modelo de ordem fracionária de Nicolin, *et al.*, (2017), uma vez que esses autores obtiveram um comportamento crescente e exponencial bem definido para k . Sobretudo não foram encontrados mais estudos de cinética de secagem de soja por meio de modelos de ordem fracionária para que se possa fazer uma comparação nesse sentido.

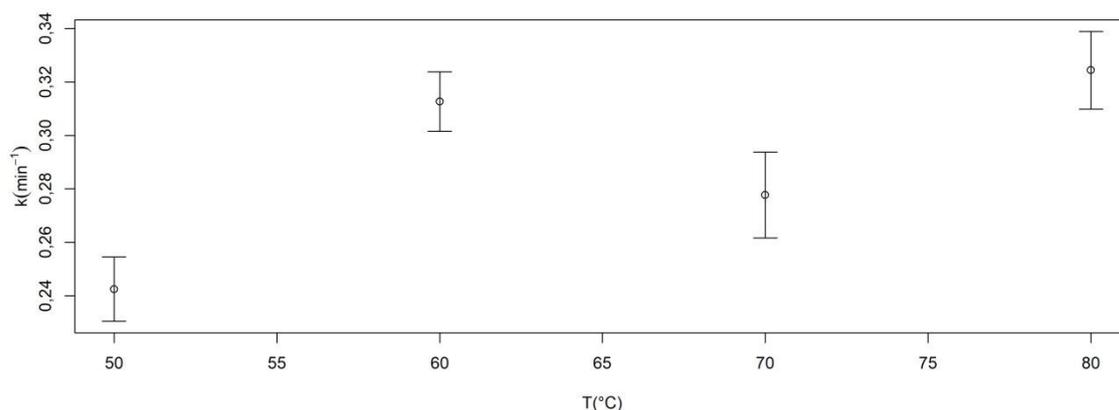


Figura 5. 2 – Comportamento de k em relação à Temperatura.

Na Figura 5.3, observa-se uma baixa variabilidade de α em função da temperatura e também a sobreposição dos intervalos de confiança, isso indica que talvez possa se empregar um mesmo α próximo de $\frac{1}{2}$ para ambas as temperaturas. Os resultados apresentados nesse trabalho pra α , são semelhantes aos obtidos por Nicolin, *et al.*, (2017), que ajustaram o modelo de Friesen de ordem fracionária a cinética de secagem de soja e obtiveram valores muito próximos de $\frac{1}{2}$.

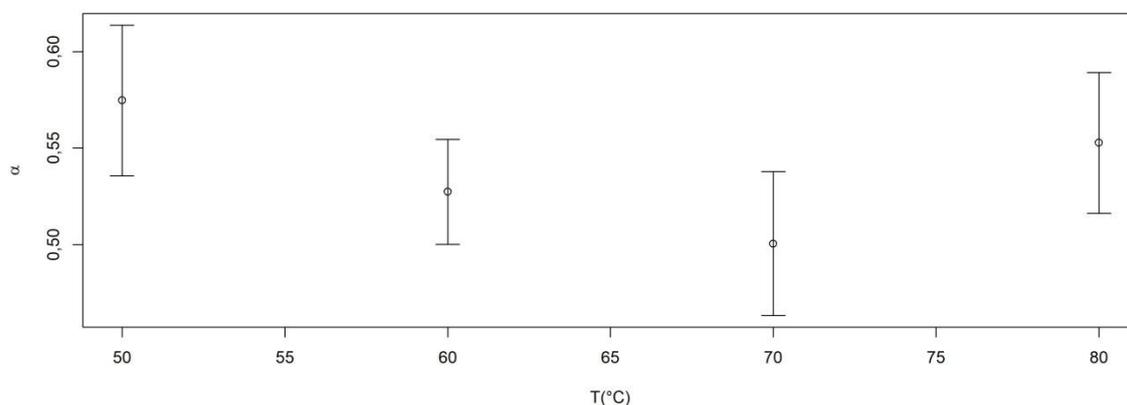


Figura 5. 3 – Comportamento de α em relação à Temperatura.

Com a finalidade de realizar uma comparação gráfica entre os ajustes, foram construídas as Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7. Essas figuras demonstram respectivamente o ajuste dos modelos aos dados experimentais nas temperaturas de secagem de 50, 60, 70 e 80°C respectivamente.

Na Figura 5.4 o ajuste do modelo de Lewis de ordem fracionária é comparado com os ajustes dos modelos de Lewis de primeira ordem e Page na Temperatura de 50°C.

Conforme se observa nas Figuras 6.4, os modelos de Page e Lewis de ordem fracionária conseguiram representar bem os dados cinéticos. O modelo de Lewis de primeira ordem teve um ajuste ruim, não representando com sucesso os dados cinéticos de secagem.

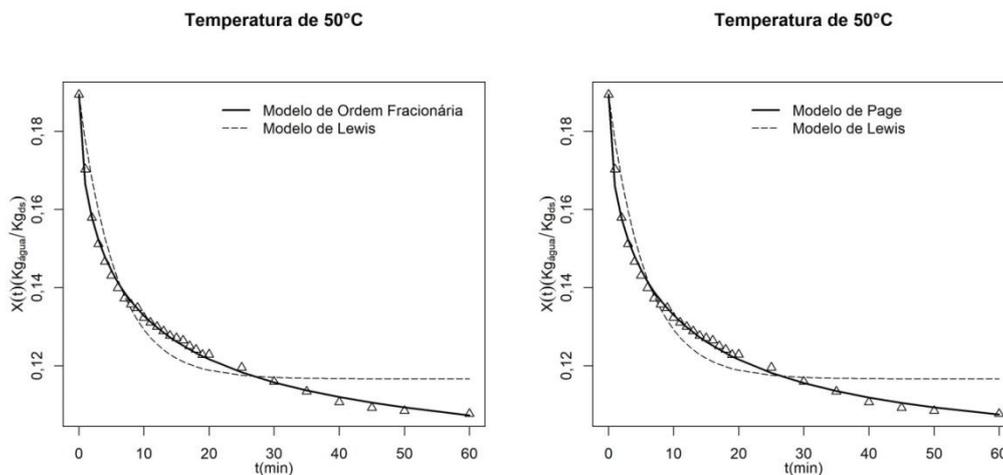


Figura 5.4– Ajuste de modelos à temperatura de 50 °C.

A Figura 5.5 demonstra o ajuste dos modelos na temperatura de 60°C. Conforme observa-se na Figura 5.5, o modelo de Lewis de ordem fracionária e o modelo de Page tiveram um bom ajuste, enquanto o modelo de Lewis de primeira ordem não conseguiu compreender bem os dados.

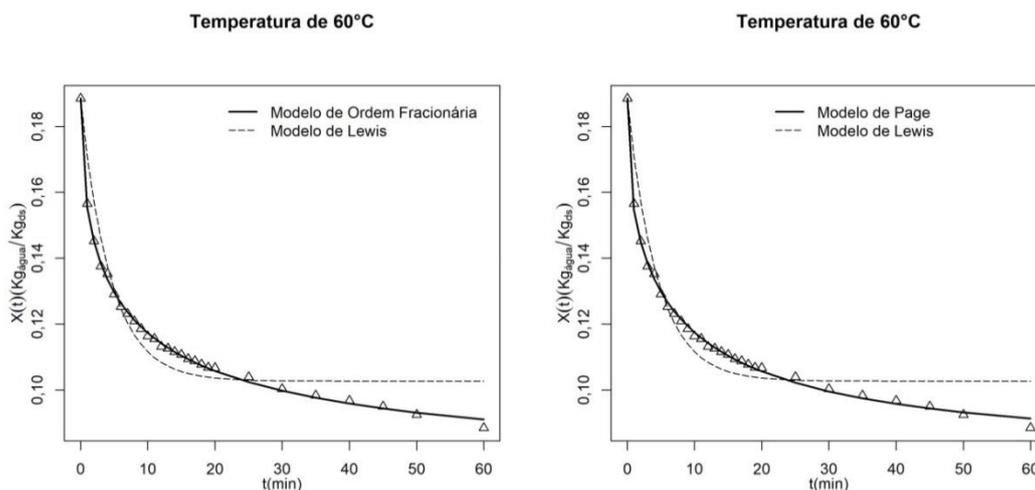


Figura 5.5 – Ajuste de modelos à temperatura de 60 °C.

O ajuste dos modelos na temperatura de 70°C é apresentado na Figura 5.6. Nessa Figura é evidenciado que mais uma vez os modelos de Lewis de ordem fracionária e Page tiveram um bom ajuste, enquanto o modelo de Lewis de primeira ordem mais uma vez não conseguiu compreender bem os dados.

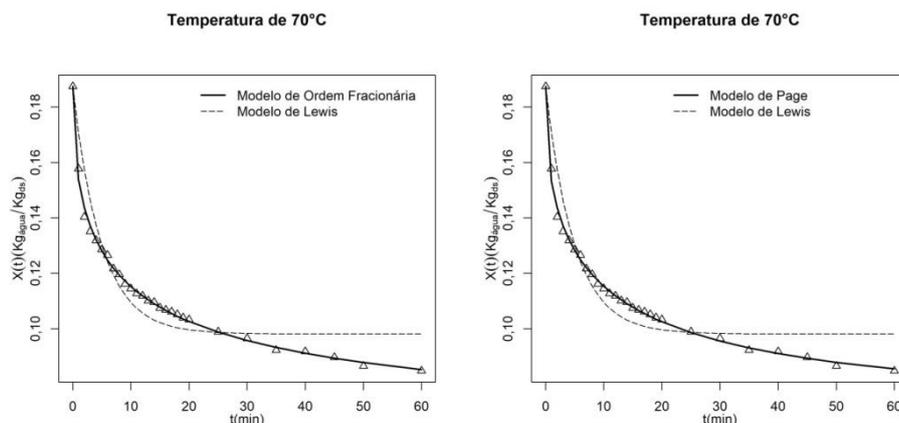


Figura 5.6 – Ajuste de modelos a temperatura de 70 °C.

O ajuste dos modelos na temperatura de 80°C é apresentado na Figura 5.7, onde nota-se que modelo de Lewis de primeira ordem mais uma vez não conseguiu descrever bem os dados cinéticos. O modelo de Page e Lewis de ordem fracionária conseguiu representar bem os dados e tiveram ajustes semelhantes. Em todas as temperaturas o modelo de Lewis de primeira ordem resultou em ajustes ruins de modo a não ser capaz de representar os dados cinéticos de secagem de soja conforme foi possível observar nas Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7.

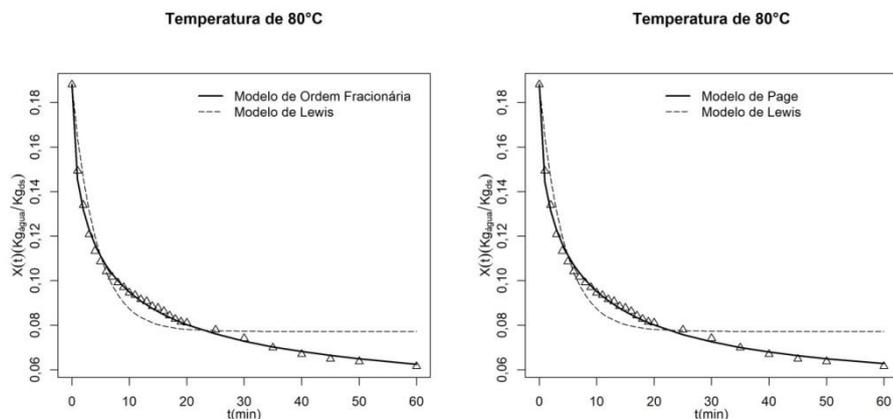


Figura 5.7 – Ajuste de modelos a temperatura de 80 °C.

Com o objetivo de comparar numericamente a qualidade de ajuste desses modelos foi construída a Tabela 5.2 que apresenta os critérios de comparação de modelos AIC, BIC, EQM e $\sqrt{\text{EQM}}$ para cada ajuste.

Tabela 5. 2 – Comparação de modelos.

Temperatura	Critério de seleção	Page	Lewis primeira ordem	Lewis fracionário
50°C	<i>AIC</i>	-287,3028	-208,6905	-292,5512
	<i>BIC</i>	-281,9739	-204,6939	-287,2224
	<i>EQM</i>	1,538959e-06	2,73883e-05	1,275913e-06
	$\sqrt{\text{EQM}}$	0,001240548	0,005233383	0,001129563
60°C	<i>AIC</i>	-298,0507	-197,4417	-306,4013
	<i>BIC</i>	-292,7219	-193,4451	-301,0725
	<i>EQM</i>	1,048386e-06	4,092983e-05	7,780339e-07
	$\sqrt{\text{EQM}}$	0,001023907	0,006397643	0,0008820623
70°C	<i>AIC</i>	-284,7259	-191,2311	-287,6993
	<i>BIC</i>	-279,3971	-187,2345	-282,3705
	<i>EQM</i>	1,687314e-06	5,109385e-05	1,517319e-06
	$\sqrt{\text{EQM}}$	0,001298967	0,007147996	0,001231795
80°C	<i>AIC</i>	-266,5019	-184,1069	-274,2253
	<i>BIC</i>	-261,1731	-180,1102	-268,8965
	<i>EQM</i>	3.234882e-06	6.589766e-05	2.455078e-06
	$\sqrt{\text{EQM}}$	0.001798578	0.008117737	0.001566869

Conforme se observa pela Tabela 5.2 o modelo de Lewis em ordem fracionária apresentou o melhor ajuste, apresentando melhores resultados tanto para AIC e BIC, quanto para EQM e $\sqrt{\text{EQM}}$. Já modelo de Lewis de primeira ordem apresentou os piores resultados, pois, teve os maiores valores nos critérios empregados na comparação.

Os resultados obtidos pelo modelo de Page foram muito próximos ao modelo de Lewis de ordem fracionária, isso provavelmente se deve ao fato de ambos os modelos possuírem três parâmetros, pois a ordem da derivada α foi tratada como um parâmetro de ajuste, enquanto o modelo de primeira ordem possui apenas 2 parâmetros.

Comparando os resultados obtidos pelos critérios numéricos com os ajustes nos gráficos é possível afirmar que o modelo de primeira ordem falhou completamente ao ser empregado na descrição dos dados cinéticos de secagem nas condições estudadas. De modo que, é possível afirmar que o modelo que descreve o processo é de ordem fracionária.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que o processo de secagem de soja é descrito pelo modelo de Lewis de ordem fracionária, uma vez que, o modelo de Lewis de primeira ordem falha complementarmente na descrição dos dados cinéticos de secagem de soja nas condições estudadas.

O modelo de Lewis de ordem fracionária também apresentou resultados superiores ao modelo clássico de Page que é um modelo muito empregado na representação da cinética de secagem de materiais na literatura. Isso indica que o modelo de ordem fracionária proposto nesse trabalho é um modelo capaz de descrever com sucesso a cinética de secagem de materiais agroindustriais.

Os resultados obtidos nesse trabalho para os valores da ordem do modelo (α) são próximos de $\frac{1}{2}$ em todas as temperaturas. Também se constatou sobreposição dos intervalos de confiança do parâmetro α o que indica que possa se considerar a média dos valores de α (α médio = 0.54), para representar todas as temperaturas no intervalo de estudado.

Referências

- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, p. 349-353, 1999.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic**. **IEEE Transactions on Automatic**, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.
- AL-RABTAH, A. . E. V. S. . M. S. Solutions of a fractional oscillator by using differential transform method. **Comp. e Math. with Appl.**, n. 50, p. 1356-1362, 2010.
- BABILIS, S. J.; BELESSIOTIS, V. G. Influence of the drying conditions on drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 3, p. 449-458, 2004.
- BARROZO, M. A. S. et al. A study of the desorption isotherms of lentils. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 117, p. 105-109, 2000.
- BASSANESI, R. C. **Ensino-aprendizagem com Modelagem Matemática**: uma nova estratégia. 2. ed. São Paulo: Contexto, 2004.
- BIRD, R.B.; STEWART,W.E; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. [S.l.]: LTC, 2004.
- BJÖRCK, A. **Numerical methods for least squares problems**. Philadelphia: SIAM, 1996.

- BONI, M. D. T. M. **Cálculo fracionário aplicado às equações horárias do movimento e outras aplicações**. [S.l.]. 2017. Dissertação (Mestrado Profissional em Matemática em Rede Nacional) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IF.
- BORGES, P. A. P. **Modelagem dos Processos Envolvidos nos Sistemas de Secagem e Armazenamento de Grãos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002. Tese de Doutorado para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia.
- BROOKER, D. B. et al. **Drying and storage of grains and oilseeds**. [S.l.]: The AVI Publishing Company, 1992.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding aic and bic in model. **Sociological Methods and Research**, Beverly Hills, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.
- CAMARGO, R. F.; OLIVEIRA, E. C. **Cálculo Fracionário**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015.
- CAPUTO, M. Linear Models of Dissipation whose Q is almost Frequency Independent-II. **Geophysical Journal International**, v. 13, p. 529-539, 1967.
- CORADI, P. C.; FERNANDES, C. H. P.; HELMICH, J. C. Adjustment of mathematical models and quality of soybean grains in the drying with high temperatures. **Rev. bras. eng. agríc. ambient**, 2016. p 385-392.
- COUTINHO, M. R. et al. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 603-610, 2005.
- COUTINHO, M. R. et al. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, 2007.
- CRANK, J. The mathematics of diffusion. **Claredon Press**, Oxford, 1975.
- DEFENDI, R. C. **Otimização da secagem periódica de soja em leito fixo**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- DOYMAZ, I. Air drying characteristics of tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1291-1297, 2007.
- EARLE, R. L.; EARLE, M. D. **Unit operations in Food Processing**. 2. ed. Oxford : Pergamon Press, 1983.
- ESTEVES, E. **Regressão não linear usando o Solver® do Microsoft Excel®**. Instituto superior de Engenharia. Universidade Algarve, Campus Penha. Faro. 2010.
- FARIA, R. Q. et al. Cinética de secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.
- FICK, A. Ueber Diffusion. **Annalen der Physik**, v. 170, n. 1, p. 59-86, 1985.
- FINKELER, T. F. **Desenvolvimento de uma ferramenta para a obtenção de modelos Empíricos**. UFRGS. Porto Alegre. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

- FORTES, M.; OKOS, M. R. Non-equilibrium thermodynamics. **Transactions of ASAE**, v. 22, p. 761-769, 1981.
- FRIESEN, V. C. et al. Modeling Heavy Metal Sorption Kinetics Using Fractional Calculus. **Mathematical Problems in Engineering**, p. 1-8, 2015.
- GARCIA, C. **Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, v. 1, 2005.
- GARCIA, D. C.; BARROS, A. S. C. A.; PESKE, S. T. & M. N. L. A secagem de sementes. **Ciencia Rural**, v. 34, n. 2, p. 603-608, abril 2004.
- GEANKOPLIS, C. **Transport and Unit Operations**. 2. ed. New Jersey : Prentice-Hall International Inc, 1983.
- HALLAK, R.; PEREIRA FILHO, A. J. Metodologia para análise de desempenho de simulações de sistemas convectivos na região metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: sensibilidade a variações com os esquemas de advecção e assimilação de dados. **Revista Brasileira de Meteorologia**, 26, n. 4, 2011. 591-608.
- HELENE, O. **Método dos mínimos Quadrados com formalismo matricial**. São Paulo: Livraria da Física , 2015.
- HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory I. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agriculture**, 1969. 169-174.
- KAPTSO, K. G. et al. Physical properties and rehydration kinetics of two varieties of cowpea (*Vigna unguiculata*) and bambara groundnuts (*Voandzeia subterranea*) seeds. **Jornal of Food Engineering**, v. 86, p. 91-99, 2008.
- KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 1, p. 1-7, 2003.
- LEWIS, W. K. **The Rate of Drying of Solid Materials**. **The Journal of Industrial and**, p. 427-432, 1921.
- LI, Q.; SHU, S.; ZENG, Q. A fractional kinetic model for drying of cement-based porous materials. **Drying Technology** , v. 34, p. 1231-1242, 2016.
- LIANG, S.; WU, R.; CHEN, L. Laplace Transform of fractional order. **Electronic Journal of Differential Equations**, 2015. 1-15.
- LUZ, G. R. **Modelagem Matemática e Análise do secador Rotativo de Farelo de Soja**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 104. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- LUZ, G. R. et al. Estudo das isotermas de equilíbrio do farelo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 408-403, abril/jun 2006.
- MACHADO, J. A. T.; GALHANO, A. M. S. F.; & TRUJILLO, J. J. On development of fractional calculus during the last fifty years. **Scientometrics**, 2014. 577-582.

- MAINARDI, F.; PAGNINI, G.; LUCHKO, Y. The fundamental solution of the space-time fractional diffusion equation. **Fractional Calculus & Applied Analysis**, v. 4, p. 153–192, 2007.
- MANCINI, M. C. et al. Secagem de Feijão em Leito Fixo. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra**, v. 21, n. 1, p. 89-96, 2002.
- MARQUES, B. C. **Cinética de hidratação de grãos de milho transgênico e convencional e estudo de suas propriedades físico-químicas e tecnológicas**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 124. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- MARTINS, R. S. et al. Decisões estratégicas na logística do agronegócio: compensação de custos transporte-armazenagem para a soja no estado do Paraná. **Revista administração contemporânea**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. p. 53-78, Mar. 2005.
- MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não-linear. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, p. 761-1770, 2002.
- MISCHAN, M. M.; PINHO, S. Z. **Modelos não-lineares: Funções assintóticas de crescimento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2014.
- MITTAG-LEFFLER, G. M. Sur la Nouvelle fonction E(x). **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences**, v. 2, n. 137, p. 554-1558, 1903.
- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. New York: CRC Press, v. 4, 1987.
- NICOLIN, D. J. et al. Mathematical modeling of soybean drying by a fractional-order. **Jornal of Food Process Engineering**, p. 1-8, 2017.
- DEFENDI, R. O.; NICOLIN, D. J.; ROSSONI, D. F.; JORGE, L. M. M. Optimization study of soybean intermittent drying in fixed bed. **Drying Technology**, v. 35, p. 125-137, 2016. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1162171>.
- OGATA, K. Engenharia de controle moderno. **Prentice Hall**, São Paulo, n. 4, p. 940, 2003.
- OLIVEIRA, D. D. S. **Derivada fracionária e as funções de Mittag-Leffler**. Universidade Estadual de Campinas. [S.l.]. 2014.
- OLIVEIRA, R. C. et al. Adjustment of non-linear models for drying in thin layer by Bayesian inference. **Acta Scientiarum**, v. 36, n. 2, p. 263-269, 2014.
- OMOTO, E. S. et al. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12-18, jan-mar 2009.
- OVERHULTS, D. G. et al. Drying soyabeans with heated air. **Transactions of ASAE**, n. 16, p. 112-113, 1973.
- ÖZILGEN, M. **Handbook of Food Process Modeling and Statistical Quality Control**. 2. ed. New York: CRC Press, v. 1, 2011.
- PAGE, C. **Factors Influencing the Maximum Rate of Drying Shelled**. West Lafayette, p. Purdue. 1949.

- PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modelling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, Mar. 2001 2001. 349-357.
- PARRY, L. Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 1985.
- PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 4, p. 1216-1219, 1988.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical engineers' handbook**. 7. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1998.
- PILOSOF, A. M. R.; BOQUET, R.; BARTHOLOMAI, G. B. Kinetics of water uptake by food powders. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 278-282, 1985.
- RAMIREZ, C. et al. Anomalous diffusion based on fractional calculus approach applied to drying analysis of apple slices: The effects of relative humidity and temperature. **Jornal of Food Process Engineering**, 2017.
- RATKOWSKY, D.A. **Handbook of nonlinear regression models**. New York: Marcel Dekker, 1990.
- R, R CORE TEAM. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, 2016. R Foundation for Statistical Computing.
- REIS, C. D. G. et al. Programa de ajuste multiparamétrico de curvas de titulação potenciométricas de ácidos húmicos, v. 34, n. 2, p. 569-573, 2010.
- RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão Adzuki (*Vigna angularis*). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 171-178, 2010.
- RODRIGUES, F. G.; OLIVEIRA, E. C. Introdução às técnicas do cálculo fracionário para estudar modelos da física matemática. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, n. 3, p. 3305-1-3305-12., 2015.
- SCHWARZ, G. Estimating the dimensional of a model. *Annals of Statistics*. **Annals of Statistics**, Hayward, v. 6, n. 2, p. 461-464, 1978.
- SILES, J. A. et al. Kinetics of alfalfa drying: Simultaneous modelling. **Biosystems Engineering**, v. 129, p. 185–196, 2015.
- SILVA, V. et al. Experimental and mathematical study of the discontinuous drying kinetics of pears. **Journal of Food Engineering**, v. 134, p. 30–36, 2014.
- SILVA, W. P. et al. Determinação da difusividade e da energia de ativação para feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), variedade sempre-verde, com base no comportamento da secagem. **Engenharia Agrícola**, v. 28, n. 2, p. 325-333, 2008.
- SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, 1538-1541 e 1544, 1987.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying**: principles, applications and design. Topics in chemical engineering. Montreux, Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, v. 3, 1986.

TEODORO, G. S. **Cálculo fracionário e as funções de Mittag-Leffler**. UNICAMP. Campinas. 2014. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada).

USDA. United States Department of Agriculture. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

VIEIRA, F. H. T.; SOUSA, L. M. C.; LING, L. L. Esquema de controle adaptativo de tráfego de redes baseado em um algoritmo de predição fuzzy. **Sba Controle & Automação**, Goiás, v. 19, n. 3, p. 281-301, Sept 2008.

WELTY, J. R. et al. **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Conforme os resultados obtidos nesse trabalho, nota-se que a temperatura exerce influência sobre as curvas de secagem, de modo que quanto maior a temperatura que os grãos estejam expostos, maior será a variação de X dos grãos em relação ao tempo de secagem.

Também foi constatado que os modelos empíricos que melhor se ajustam aos dados cinéticos de secagem de soja foram os modelos de Verma e Aproximação por difusão. Notou-se que apesar de as expressões da equação desses modelos serem diferentes ambos os modelos proporcionam o mesmo ajuste, pois ambos os modelos possuem o mesmo número de parâmetros e expressões muito parecidas. Enquanto o modelo de Verma possui duas constantes (k), o modelo de Aproximação por difusão possui apenas uma, porém essa constante é corrigida por um parâmetro de ajuste (b), de modo que, o valor da multiplicação dessa constante pelo parâmetro b seja equivalente a segunda k do modelo de Verma (k_1).

Também foi constatado que o modelo de Dois Termos apresentou bons resultados, de modo que, seus resultados foram muito próximos do modelo de Verma/Aproximação por difusão. Além desses três modelos, os modelos de Midilli e Page apresentaram bons resultados, obtendo resultados numéricos de mesma ordem.

Através dos resultados obtidos neste trabalho também foi demonstrado que os modelos de ordem fracionária podem ser empregados com sucesso na descrição da cinética de secagem de soja, que o modelo de Friesen em ordem fracionária apresenta bons ajustes e que os melhores ajustes são obtidos ao se variar k linearmente em relação ao X , pois, os ajustes obtidos por esse modelo foram superiores ao modelo de Verma em 3 de 4 temperaturas de secagem.

Por fim também se constatou com a realização deste trabalho que modelos de ordem fracionária podem ser aplicados com sucesso em situações em que os modelos de primeira ordem não possuem ajustes satisfatórios. Conforme é observado quando a ordem da equação de Lewis foi ajustada aos dados cinéticos de secagem e o modelo obtido foi comparado com o de primeira ordem, de modo que, o modelo de ordem fracionária teve resultados satisfatórios e superiores aos do modelo de primeira ordem.

CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos através deste trabalho sugere-se empregar modelos de ordem fracionária na simulação e otimização de sistemas de secagem com o intuito de determinar as condições ótimas de operação do equipamento.

Também se sugere o desenvolvimento de modelos Fenomenológicos de secagem, uma vez que não foram encontrados trabalhos na literatura sobre aplicações de modelos Fenomenológicos ordem fracionária em secagem.

CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS

- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, p. 349-353, 1999.
- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, p. 349-353, 1999.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic**. **IEEE Transactions on Automatic**, v. 19, n. 6, p. 716-723, 1974.
- AL-RABTAH, A. . E. V. S. . M. S. Solutions of a fractional oscillator. **Comp. e Math. with Appl.**, n. 50, p. 1356-1362, 2010.
- BABILIS, S. J.; BELESSIOTIS, V. G. Influence of the drying conditions on drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 3, p. 449-458, 2004.
- BABILIS, S. J.; BELESSIOTIS, V. G. Influence of the drying conditions on drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, New York, v. 65, n. 3, p. 449-458., 2004.
- BARROZO, M. A. S. et al. A study of the desorption isotherms of lentils. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 117, p. 105-109, 2000.
- BASSANESI, R. C. **Ensino-aprendizagem com Modelagem Matemática: uma nova estratégia**. 2. ed. São Paulo: Contexto, 2004.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. [S.l.]: LTC, 2004.
- BJÖRCK, A. **Numerical methods for least squares problems**. Philadelphia: SIAM, 1996.
- BONI, M. D. T. M. **Cálculo fracionário aplicado às equações horárias do movimento e outras aplicações**. [S.l.]. 2017. Dissertação (Mestrado Profissional em Matemática em Rede Nacional) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IF.
- BONI, M. D. T. M. **Cálculo fracionário aplicado às equações horárias do movimento e outras aplicações**. [S.l.]. 2017. Dissertação (Mestrado Profissional em Matemática em Rede Nacional) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IF.
- BORGES, P. A. P. **Modelagem dos Processos Envolvidos nos Sistemas de Secagem e Armazenamento de Grãos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002. Tese de Doutorado para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia.

- BROOKER, D. B. et al. **Drying and storage of grains and oilseeds**. [S.l.]: The AVI Publishing Company, 1992.
- BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Multimodel inference: understanding aic and bic in model. **Sociological Methods and Research**, Beverly Hills, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.
- CAMARGO, R. F.; OLIVEIRA, E. C. **Cálculo Fracionário**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015.
- CAPUTO, M. Linear Models of Dissipation whose Q is almost Frequency Independent-II. **Geophysical Journal International**, v. 13, p. 529-539, 1967.
- CORADI, P. C.; FERNANDES, C. H. P.; HELMICH, J. C. Adjustment of mathematical models and quality of soybean grains in the drying with high temperatures. **Rev. bras. eng. agríc. ambient**, 2016. p 385-392.
- COUTINHO, M. R. et al. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 3, p. 603-610, 2005.
- COUTINHO, M. R. et al. Novo modelo de parâmetros concentrados aplicado à hidratação. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 3, 2007.
- CRANK, J. The mathematics of diffusion. **Claredon Press**, Oxford, 1975.
- DEFENDI, R. C. **Otimização da secagem periódica de soja em leito fixo**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- DEFENDI, R. O.; NICOLIN, D. J.; ROSSONI, D. F.; JORGE, L. M. M. Optimization study of soybean intermittent drying in fixed bed. **Drying Technology**, v. 35, p. 125-137, 2016. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1162171>.
- DOYMAZ, I. Air drying characteristics of tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1291-1297, 2007.
- EARLE, R. L.; EARLE, M. D. **Unit operations in Food Processing**. 2. ed. Oxford : Pergamon Press, 1983.
- ESTEVES, E. **Regressão não linear usando o Solver® do Microsoft Excel®**. Instituto superior de Engenharia. Universidade Algarve, Campus Penha. Faro. 2010.
- FARIA, R. Q. et al. Cinética de secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.
- FICK, A. Ueber Diffusion. **Annalen der Physik**, v. 170, n. 1, p. 59-86, 1985.
- FINKELER, T. F. **Desenvolvimento de uma ferramenta para a obtenção de modelos Empíricos**. UFRGS. Porto Alegre. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- FORTES, M.; OKOS, M. R. Non-equilibrium thermodynamics. **Transactions of ASAE**, v. 22, p. 761-769, 1981.

- FRIESEN, V. C. et al. Modeling Heavy Metal Sorption Kinetics Using Fractional Calculus. **Mathematical Problems in Engineering**, p. 1-8, 2015.
- FRIESEN, V. C. et al. Modeling Heavy Metal Sorption Kinetics Using Fractional Calculus. **Mathematical Problems in Engineering**, p. 1-8, 2015.
- FRIESEN, V. C.; LEITOLES, D. P.; GONÇALVES, G.; LENZI, E. K.; LENZI, M. K. Modeling Heavy Metal Sorption Kinetics Using Fractional Calculus. **Mathematical Problems in Engineering**, p. 1-8, 2015.
- GARCIA, C. **Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, v. 1, 2005.
- GARCIA, D. C.; BARROS, A. S. C. A.; PESKE, S. T. & M. N. L. A secagem de sementes. **Ciencia Rural**, v. 34, n. 2, p. 603-608, abril 2004.
- GEANKOPLIS, C. **Transport and Unit Operations**. 2. ed. New Jersey : Prentice-Hall International Inc, 1983.
- HALLAK, R.; PEREIRA FILHO, A. J. Metodologia para análise de desempenho de simulações de sistemas convectivos na região metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: sensibilidade a variações com os esquemas de advecção e assimilação de dados. **Revista Brasileira de Meteorologia**, 26, n. 4, 2011. 591-608.
- HELENE, O. **Método dos mínimos Quadrados com formalismo matricial**. São Paulo: Livraria da Física , 2015.
- HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory I. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agriculture**, 1969. 169-174.
- KAPTSO, K. G. et al. Physical properties and rehydration kinetics of two varieties of cowpea (*Vigna unguiculata*) and bambara groundnuts (*Voandzeia subterranea*) seeds. **Jornal of Food Engineering**, v. 86, p. 91-99, 2008.
- KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 1, p. 1-7, 2003.
- LEWIS, W. K. Mathematical modeling of soybean drying by a fractional-order. **The Rate of Drying of Solid Materials. The Journal of Industrial and**, p. 427-432, 1921.
- LI, Q.; SHU, S.; ZENG, Q. A fractional kinetic model for drying of cement-based porous materials. **Drying Technology** , v. 34, p. 1231-1242, 2016.
- LIANG, S.; WU, R.; CHEN, L. Laplace Transform of fractional order. **Electronic Journal of Differential Equations**, 2015. 1-15.
- LUZ, G. R. **Modelagem Matemática e Análise do secador Rotativo de Farelo de Soja**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 104. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- LUZ, G. R. et al. Estudo das isotermas de equilíbrio do farelo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 408-403, abril/jun 2006.

- MACHADO, J. A. T.; GALHANO, A. M. S. F.; & TRUJILLO, J. J. On development of fractional calculus during the last fifty years. **Scientometrics**, 2014. 577–582.
- MACHADO, J. A. T.; GALHANO, A. M. S. F.; & TRUJILLO, J. J. On development of fractional calculus during the last fifty years. **Scientometrics**, 2014. 577–582.
- MAINARDI, F.; PAGNINI, G.; LUCHKO, Y. The fundamental solution of the space-time fractional diffusion equation. **Fractional Calculus & Applied Analysis**, v. 4, p. 153–192, 2007.
- MANCINI, M. C. et al. Secagem de Feijão em Leito Fixo. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra**, v. 21, n. 1, p. 89-96, 2002.
- MARQUES, B. C. **Cinética de hidratação de grãos de milho transgênico e convencional e estudo de suas propriedades físico-químicas e tecnológicas**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 124. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- MARTINS, R. S. et al. Decisões estratégicas na logística do agronegócio: compensação de custos transporte-armazenagem para a soja no estado do Paraná. **Revista administração contemporânea**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. p. 53-78, Mar. 2005.
- MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não-linear. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, p. 761-1770, 2002.
- MISCHAN, M. M.; PINHO, S. Z. **Modelos não-lineares: Funções assintóticas de crescimento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2014.
- MITTAG-LEFFLER, G. M. Sur la Nouvelle fonction E(x). **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences**, v. 2, n. 137, p. 554-1558, 1903.
- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. New York: CRC Press, v. 4, 1987.
- NICOLIN, D. J. et al. Aplicação de derivadas fracionárias na modelagem cinética de secagem de grãos de soja, 2016. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza. Anais. Fortaleza: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2016.
- NICOLIN, D. J. et al. Mathematical modeling of soybean drying by a fractional-order. **Jornal of Food Process Engineering**, p. 1-8, 2017.
- NICOLIN, D. J.; RAFAEL, O. D.; ROSSONI, D. F.; JORGE, L. M. M. Mathematical modeling of soybean drying by a fractional-order. **Jornal of Food Process Engineering**, p. 1-8, 2017.
- OGATA, K. Engenharia de controle moderno. **Prentice Hall**, São Paulo, n. 4, p. 940, 2003.
- OLIVEIRA, D. D. S. **Derivada fracionária e as funções de Mittag-Leffler**. Universidade Estadual de Campinas. [S.l.]. 2014.
- OLIVEIRA, H. S. **Introdução ao cálculo de ordem arbitrária**. Imecc – Unicamp. Campinas-SP. 2010. Dissertação de Mestrado.

- OLIVEIRA, R. C. et al. Adjustment of non-linear models for drying in thin layer by Bayesian inference. **Acta Scientiarum**, v. 36, n. 2, p. 263-269, 2014.
- OMOTO, E. S. et al. Modelagem matemática e análise da hidratação de grãos de ervilha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 12-18, jan-mar 2009.
- OVERHULTS, D. G. et al. Drying soybeans with heated air. **Transactions of ASAE**, n. 16, p. 112-113, 1973.
- ÖZILGEN, M. **Handbook of Food Process Modeling and Statistical Quality Control**. 2. ed. New York: CRC Press, v. 1, 2011.
- PAGE, C. **Factors Influencing the Maximum Rate of Drying Shelled**. West Lafayette, p. Purdue. 1949.
- PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modelling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, Mar. 2001 2001. 349-357.
- PARRY, L. Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 32, n. 1, p. 1-29, 1985.
- PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 4, p. 1216-1219, 1988.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical engineers' handbook**. 7. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1998.
- PILOSOFF, A. M. R.; BOQUET, R.; BARTHOLOMAI, G. B. Kinetics of water uptake by food powders. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 278-282, 1985.
- RAMIREZ, C. et al. Anomalous diffusion based on fractional calculus approach applied to drying analysis of apple slices: The effects of relative humidity and temperature. **Jornal of Food Process Engineering**, 2017.
- RATKOWSKY, D.A. **Handbook of nonlinear regression models**. New York: Marcel Dekker, 1990.
- R, R CORE TEAM. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, 2016. R Foundation for Statistical Computing.
- REIS, C. D. G. et al. Programa de ajuste multiparamétrico de curvas de titulação potenciométricas de ácidos húmicos, v. 34, n. 2, p. 569-573, 2010.
- RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão Adzuki (*Vigna angularis*). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 171-178, 2010.
- RODRIGUES, F. G.; OLIVEIRA, E. C. Introdução às técnicas do cálculo fracionário para estudar modelos da física matemática. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, n. 3, p. 3305-1-3305-12., 2015.
- SCHWARZ, G. Estimating the dimensional of a model. *Annals of Statistics*. **Annals of Statistics**, Hayward, v. 6, n. 2, p. 461-464, 1978.

- SILES, J. A. et al. Kinetics of alfalfa drying: Simultaneous modelling. **Biosystems Engineering**, v. 129, p. 185–196, 2015.
- SILVA, V. et al. Experimental and mathematical study of the discontinuous drying kinetics of pears. **Journal of Food Engineering**, v. 134, p. 30–36, 2014.
- SILVA, W. P. et al. Determinação da difusividade e da energia de ativação para feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), variedade sempre-verde, com base no comportamento da secagem. **Engenharia Agrícola**, v. 28, n. 2, p. 325-333, 2008.
- SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, 1538-1541 e 1544, 1987.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. Topics in chemical engineering. Montreux, Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, v. 3, 1986.
- TEODORO, G. S. **Cálculo fracionário e as funções de Mittag-Leffler**. UNICAMP. Campinas. 2014. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada).
- USDA. United States Department of Agriculture. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/world-agricultural-production>>. Acesso em: 20 dez. 2017.
- VIEIRA, F. H. T.; SOUSA, L. M. C.; LING, L. L. Esquema de controle adaptativo de tráfego de redes baseado em um algoritmo de predição fuzzy. **Sba Controle & Automação**, Goiás, v. 19, n. 3, p. 281-301, Sept 2008.
- WELTY, J. R. et al. **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.