

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANDRESSA LOPES FERRARI

**MODELAGEM DE ORDEM FRACIONÁRIA APLICADA A PROCESSOS DE
SEPARAÇÃO**

APUCARANA

2023

ANDRESSA LOPES FERRARI

**MODELAGEM DE ORDEM FRACIONÁRIA APLICADA A PROCESSOS DE
SEPARAÇÃO**

Fractional Order Modeling Applied to Separation Processes

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Rafael Oliveira Defendi

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Carolina Sérgio Gomes

APUCARANA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



ANDRESSA LOPES FERRARI

MODELAGEM DE ORDEM FRACIONÁRIA APLICADA A PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 05 de Maio de 2023

Dr. Rafael Oliveira Defendi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Douglas Junior Nicolin, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Luiz Mario De Matos Jorge, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Dra. Maria Carolina Sergi Gomes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Rubia Michele Suzuki, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 09/05/2023.

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre iluminar meu caminho e guiar meus passos.

Aos meus pais, Éden e Sandra, por todo suporte, incentivo e por apoiarem meus sonhos. E a todos os familiares que torceram por mim.

Ao meu marido, Erik, por todo amor, compreensão e companheirismo.

Aos meus amigos, em especial a Ana Caroline e Sirlei pelo incentivo e acompanhamento no caminho da pesquisa.

Ao professor Rafael por todas as sugestões, ajuda, conhecimentos compartilhados e orientação.

A professora Maria Carolina por todas as contribuições e ajuda, desde o ingresso no programa de mestrado.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná e a todos os professores que contribuíram para a minha formação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa de fomento.

RESUMO

A modelagem de processos é a forma de representar os problemas reais por meio de equações e dentre as maneiras de descrever matematicamente um processo, o cálculo fracionário surge como proposta para a substituição de diferenciais de ordem inteira por ordens fracionárias. A abordagem feita neste trabalho foi a aplicação de equações diferenciais de ordem fracionária na modelagem de processos de separação desenvolvidos na área de Engenharia Química. A derivada de Caputo foi utilizada para a solução das equações propostas e, os processos analisados foram a secagem de feijão, milho e trigo para diferentes temperaturas e teor de umidade inicial, a adsorção de glicerol para purificação de biodiesel a diferentes temperaturas e a extração sólido-líquido de compostos antioxidantes do milho para diferentes proporções de solvente. Para todos os processos buscou-se comparar o modelo de ordem fracionária com os que são comumente utilizados. No processo de secagem, o modelo de ordem fracionária foi comparado com os modelos de Page e de primeira ordem. Na secagem do feijão, todas as condições analisadas indicaram um ajuste adequado para o modelo de ordem fracionária; para o milho os dados com alto teor de umidade não responderam de modo apropriado e para o trigo também houve divergências. Feita a análise de variância, executou-se a generalização do parâmetro cinético do modelo de ordem fracionária, k , utilizando uma ordem fracionária média, exclusiva de cada grão. Para o feijão, a equação encontrada foi de primeiro grau com eficiência do método de 0,9769; para o milho a equação obtida foi de segundo grau com eficiência do método de 0,9906 e para o trigo, foram equações de primeiro grau, uma para o trigo sem umidificação inicial e uma para o trigo umidificado com eficiências do método de 0,9765 e de 0,9418, respectivamente. Para a adsorção do glicerol, o modelo de ordem fracionária foi comparado com os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda e primeira ordens; o modelo de ordem fracionária exibiu um ajuste adequado com eficiências do método de 0,9603 e 0,9433 para as temperaturas de 45°C e 60°C, respectivamente, enquanto que o desempenho dos modelos tradicionais depende dos mecanismos que controlam o processo. Por fim a extração de compostos antioxidantes foi analisada e comparada com os modelos de primeira ordem e So e MacDonald; os valores da ordem da derivada para o modelo de ordem fracionária ficaram próximos a 1, sendo, portanto, o comportamento similar ao modelo de primeira ordem e com indícios de que a difusão ocorra conforme descrita pela lei de Fick da difusão.

Palavras-chave: modelos matemáticos; processos químicos; secagem; adsorção; extração por solventes.

ABSTRACT

Process modeling is a procedure to represent real problems through equations and among the ways of mathematically describing there is the fractional calculus, that comes up as a suggestion to replace integer-order differential with fractional order. The approach used in this work was the application of fractional order differential equations in the modeling of separation processes present in the Chemical Engineering area. Caputo's derivative was used to solve the proposed equations and, the processes analyzed were the drying of beans, corn and wheat for different temperatures and initial moisture content, adsorption of glycerol for biodiesel purification at different temperatures and the solid-liquid extraction of antioxidant compounds from corn for different solvent proportions. For both processes, the fractional order model was compared with those that are commonly used. In drying process, the fractional order model was compared with Page and first order models. In drying of beans all the conditions analyzed indicated an adequate fit for the fractional order model; for corn, the data with high content of moisture did not respond properly and for wheat there were also divergences. After the analysis of variance, the generalization of the kinetic parameter of the fractional order model, k , was performed using a mean fractional order, exclusive for each grain. For beans, the equation found was first degree with a method efficiency of 0.9769; for corn the equation obtained was a second degree with method efficiency of 0.9906 and for wheat, were first degree equations, one for wheat without initial humidification and with humidification with method efficiencies of 0.9765 and 0.9418, respectively. For the adsorption of glycerol, the fractional order model was compared with the pseudo-first, pseudo-second and first order models; the fractional order model exhibited an adequate fit with method efficiencies of 0.9603 and 0.9433 for temperatures of 45°C and 60°C, respectively, while the performance of traditional models depends on the mechanisms that control the process. Finally, the extraction of antioxidants compounds was analyzed and compared with the first order and So e MacDonald models; the derivative order values for the fractional order model were close to 1, therefore, the behavior is similar to the first order model and there are indications that diffusion occurs as described by Fick's law of diffusion.

Keywords: mathematical models; chemical processes; drying; adsorption; solvent extraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Curvas de secagem para diferentes valores de α do modelo de ordem fracionária.....	34
Figura 2 – Curvas de secagem para diferentes valores de k do modelo de ordem fracionária.....	35
Figura 3 – Desvio global do modelo para a secagem do feijão.....	40
Figura 4 – Superfície do modelo de ordem fracionária generalizado para o feijão....	40
Figura 5 – Curvas de secagem do milho a 40°C com o parâmetro k generalizado...	41
Figura 6 – Desvio global do modelo para a secagem do milho.....	42
Figura 7 – Superfície do modelo de ordem fracionária generalizado para o milho....	42
Figura 8 – Desvio global do modelo para a secagem do trigo.....	44
Figura 9 – Desvio global do modelo para a secagem do trigo úmido.....	44
Figura 10 – Superfície do modelo de ordem fracionária generalizado para o trigo. ..	45
Figura 11 – Curvas de cinética de adsorção do glicerol a 45°C.....	47
Figura 12 – Curvas de cinética de adsorção do glicerol a 60°C.....	48
Figura 13 – Curvas de extração de compostos antioxidantes para a proporção de solvente EtOH/H ₂ O 70/30 (v/v).....	51
Figura 14 – Curvas de extração de compostos antioxidantes para a proporção de solvente EtOH/H ₂ O 95/05 (v/v).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros ajustados das equações para o feijão.....	29
Tabela 2 – Média dos parâmetros estatísticos para o feijão.	29
Tabela 3 – Parâmetros ajustados das equações para o milho.....	30
Tabela 4 – Média dos parâmetros estatísticos para o milho.	31
Tabela 5 – Média dos parâmetros estatísticos para o milho sem umidificação.....	31
Tabela 6 – Parâmetros ajustados das equações para o trigo.	31
Tabela 7 – Média dos parâmetros estatísticos para o trigo.....	32
Tabela 8 – Média dos parâmetros estatísticos para o trigo somente com $\alpha < 1$	32
Tabela 9 – ANOVA para o feijão.	36
Tabela 10 – Teste de Tukey temperaturas do feijão.	37
Tabela 11 – Teste de Tukey umidificação do feijão.	37
Tabela 12 – ANOVA para o milho.	37
Tabela 13 – ANOVA para o trigo.....	38
Tabela 14 – Teste de Tukey umidificação do trigo.....	38
Tabela 15 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem do feijão.	39
Tabela 16 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem do milho.	41
Tabela 17 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem trigo.....	43
Tabela 18 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem do trigo úmido.	43
Tabela 19 – Parâmetros ajustados das equações para a adsorção do glicerol.	46
Tabela 20 – Parâmetros estatísticos para a adsorção do glicerol a 45°C.	46
Tabela 21 – Parâmetros estatísticos para a adsorção do glicerol a 60°C.	46
Tabela 22 – Parâmetros ajustados das equações para a extração de compostos antioxidantes.	50
Tabela 23 – Parâmetros estatísticos para a extração.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivo Geral.....	10
2.2	Objetivos Específicos	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1	Cálculo Fracionário e a Modelagem Matemática de Processos.....	10
3.2	Processo de Secagem	12
3.3	Processo de Adsorção.....	16
3.4	Processo de Extração	18
4	MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1	Equação do Modelo de Ordem Fracionária.....	21
4.2	Análise do Ajuste dos Modelos.....	24
4.3	Generalização dos Modelos	25
4.4	Dados da Secagem	25
4.4.1	Secagem do Feijão	25
4.4.2	Secagem do Milho.....	26
4.4.3	Secagem do Trigo	26
4.4.4	Teor de Umidade de Equilíbrio.....	27
4.5	Dados da Adsorção.....	27
4.6	Dados da Extração Sólido-Líquido	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1	Secagem do Feijão, Milho e Trigo.....	28
5.1.1	Análise de Sensibilidade dos Parâmetros do Modelo de Ordem Fracionária.....	34
5.1.2	ANOVA e Teste Tukey para a Secagem	36
5.1.2	Generalização do Modelo de Ordem Fracionária para o Feijão	38
5.1.3	Generalização do Modelo de Ordem Fracionária para o Milho	40
5.1.3	Generalização do Modelo de Ordem Fracionária para o Trigo.....	42
5.2	Adsorção do Glicerol	45
5.3	Extração de Compostos Antioxidantes.....	49
5.4	Considerações sobre os Processos de Secagem, Adsorção e Extração ..	53
6	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS.....	56
	APÊNDICE A – FIGURAS DOS AJUSTES DO MODELO DE PAGE, PRIMEIRA ORDEM E ORDEM FRACIONÁRIA PARA A SECAGEM	68

1 INTRODUÇÃO

A matéria é constantemente transformada para fornecer produtos à sociedade, para isso matérias-primas são submetidas a uma ou uma sequência de operações unitárias. Para que um processo funcione de maneira adequada e resulte no pretendido, deve-se conhecer os princípios e prover as condições necessárias.

Muitas são as variáveis envolvidas e que requerem controle na condução de um processo, como temperatura, pressão, concentração de reagentes entre outros, e modificar alguma dessas variáveis pode resultar em ganhos, como aumento de eficiência e diminuição do custo operacional (SHOKRY *et al.*, 2021) ou perdas para a indústria.

Busca-se, então, com a modelagem matemática representar por meio de ferramentas e técnicas matemáticas um processo real, de modo que possibilite conhecer quais as variáveis influenciam na resposta final, quais devem ser controladas (NICOLIN *et al.*, 2017) e até quais podem ser mudadas para otimizar o processo.

Os modelos matemáticos podem ser divididos em fenomenológicos e empíricos. Um modelo fenomenológico é aquele em que se considera a teoria do processo e as leis de conservação de massa, energia e movimento, possui significado físico e pode ser extrapolado. Quando o modelo se baseia em dados experimentais correlacionando as variáveis de entrada com as de saída é dito que é um modelo empírico, seu significado é matemático e é válido nas condições em que foi avaliado (FINKLER *et al.*, 2006; MONTGOMERY; RUNGER, 2021).

Esses modelos podem se apresentar na forma diferencial e os modelos de ordem fracionária descrevem os processos de maneira que seu termo transiente seja representado por uma ordem arbitrária não inteira, diferente dos modelos tradicionalmente empregados na engenharia.

Dentre os diversos processos aplicados nas indústrias de transformação pode-se citar a secagem, a adsorção e a extração sólido-líquido. Modelar os processos permite prever seu comportamento, além de auxiliar na escolha de equipamentos e condições de operações. Para estes processos abordados, há modelos comumente utilizados, porém muitas vezes, esses modelos, dependem de vários parâmetros e não se ajustam de maneira condizente aos dados experimentais, desse modo, então, esse trabalho propõe descrevê-los por meio do

cálculo fracionário, verificar seu desempenho e realizar a generalização dos modelos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar processos de separação de secagem, adsorção e extração por meio de modelos matemáticos de ordem fracionária.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Modelar os processos de secagem, adsorção e extração sólido-líquido por meio de cálculo de ordem fracionária.
- b) Ajustar o modelo de ordem fracionária e demais modelos comumente utilizados aos dados experimentais dos processos de separação avaliados.
- c) Avaliar a resposta do modelo de ordem fracionária em comparação aos modelos tradicionalmente empregados.
- d) Propor a generalização de equações de ordem fracionária para a secagem.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os tópicos abaixo tratam sobre a origem do cálculo fracionário, suas aplicações, além de uma breve explicação sobre os processos abordados neste trabalho.

3.1 Cálculo Fracionário e a Modelagem Matemática de Processos

Todos os estudos acerca do cálculo diferencial e integral de ordem não inteira, ou cálculo fracionário, surgiu de uma correspondência de 30 de setembro de 1695 entre o marquês de l'Hôpital (1661-1704) e Leibniz (1646-1716), em que l'Hôpital questiona o segundo sobre o significado de uma derivada de ordem meio (CAMARGO, 2009). Desde então, muitos nomes da matemática fizeram suas contribuições sobre esse assunto, permitindo que diversas pesquisas e aplicações desse ramo do cálculo pudessem ser empregadas em diversas áreas, como

biologia, estatística, fenômenos de difusão, problemas de engenharia, entre outros (CARVALHO; OTTONI, 2018).

Dentre as derivadas fracionárias, ressalta-se a derivada de Riemann-Liouville e a derivada de Caputo, em que a primeira é a derivada de ordem inteira de uma integral de ordem arbitrária, enquanto a segunda (Equação 1) (CAPUTO, 1967) é a integral de ordem arbitrária de uma derivada de ordem inteira (TEODORO; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2018).

$$D_t^\alpha X(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha - m)} \int_0^t \frac{X^{(m)}(\tau)}{(t - \tau)^{\alpha+1-m}} d\tau \quad (1)$$

Com $m - 1 < \alpha < m$.

Pode-se entender que os modelos matemáticos são uma forma de descrever o que acontece nos fenômenos reais. Dados experimentais acerca do fenômeno são levantados e, então, propõe-se uma formulação matemática que tem por objetivo antever como uma variável de saída se comporta frente a variações dos demais fatores além de constatar se aquilo que está sendo observado está bem representado pelo modelo proposto (BANWARTH-KUHN; SINDI, 2020).

No campo da biologia modelam-se tópicos por meio de abordagens do cálculo fracionário, como por exemplo a modelagem epidemiológica (HOAN *et al.*, 2020) em que os autores concluem que o modelo de ordem fracionária proposto foi efetivo e serve para uma gama de aplicações dentro da área. Outra aplicação é no estudo da dinâmica de transmissão de doenças humanas como a COVID-19, ocasionada por vírus (THABET *et al.*, 2020), onde efetuou-se análises teóricas, práticas e simulações para avaliar o comportamento do espalhamento do vírus. E, também, o estudo de doenças de plantas como a infecção de pinheiros por um verme microscópico (YUSUF *et al.*, 2021) em que se nota que a abordagem por meio da derivada de Caputo promove um comportamento biologicamente mais viável sobre essa doença.

Na área de controle de processos, Yang *et al.* (2018) abordaram o controle proporcional integral derivativo - PID de ordem fracionária, visto que este se mostra mais adequado quando se tem uma variação ampla de condições de operação. Mishra, Kumar e Rana (2015) apresentaram um controle PID que também utiliza técnicas de cálculo fracionário para o processo de destilação, que por ser um

processo caracterizado pela dinâmica não linear e incerta os controles tradicionais não respondem de maneira satisfatória, e os resultados obtidos ao se descrever pela abordagem de modelos de ordem fracionária se mostrou uma tentativa acertada.

Os processos estudados na engenharia química são modelados com o intuito de prever a dinâmica desses, transformar de escala laboratorial para escala industrial e/ou otimizar o processo por meio de suas condições operacionais e design de equipamentos (RODRIGUES; MINCEVA, 2005).

O cálculo fracionário foi utilizado por alguns autores no estudo desses processos e demonstrou resultados satisfatórios. Para o processo de secagem, Nicolin *et al.* (2017) e Matias *et al.* (2018) utilizaram-se da ferramenta da derivada de Caputo para o ajuste aos dados da secagem de grãos de soja e essa ferramenta resultou em ajustes melhores que modelos de ordem inteira, e Erenturk, Kose e Erenturk (2019) descreveram o processo de secagem de berinjelas onde o modelo de ordem fracionária também se mostrou melhor em comparação com demais.

Ao fazer uma análise cientométrica em bases de dados percebe-se o quanto a modelagem por cálculo fracionário pode ser expandida e aperfeiçoada para os processos na área de engenharia química. Em setembro de 2022, na base de dados Science Direct ao procurar por cálculo fracionário, a busca retornou 1966 ocorrências, ao refinar para aqueles que utilizam a derivada de Caputo esse número caiu para 90 e quando se procurou por secagem, adsorção e extração nenhuma ocorrência foi encontrada. Fez-se, também, uma busca na base de dados Wiley Online Library e os números para cálculo fracionário foram 1836, com derivada de Caputo 435 e para os processos específicos retornou somente um artigo para a secagem.

3.2 Processo de Secagem

A secagem de um sólido consiste na remoção de água, ou outro líquido, até que o teor de umidade seja adequado para o armazenamento desse sólido, sendo que nesse processo ocorrem simultaneamente os fenômenos de transferência de calor e massa (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007). São dois mecanismos distintos que atuam nesse processo: a transferência de calor, responsável por transformar em vapor a água presente no sólido e o transporte de água do interior

desse material para a superfície de modo que esse vapor úmido seja arrastado por um gás (SABAREZ, 2020).

No início, o teor de umidade é alto e a água da superfície do sólido que está em contato com o ar evapora. Se a transferência de massa do interior do sólido para a superfície ocorrer de maneira rápida, de modo que a superfície permaneça úmida, a taxa de secagem é constante. Todavia, quanto mais seco o sólido se torna, mais o processo é controlado por resistências internas e o teor de umidade se reduz até atingir a umidade de equilíbrio (DORAN, 2013).

As condições externas como temperatura, umidade e velocidade do ar, área superficial e pressão afetam a remoção de vapor da superfície do sólido, enquanto as condições internas, como o tipo de material e teor de umidade influenciam no movimento interno da água (MUJUMDAR, 2006). Por ser uma das operações que mais demandam energia e pela qualidade do material seco estar relacionada a como a secagem é conduzida, é de suma importância conhecer quais são os parâmetros envolvidos e como estes influenciam no processo.

O processo de secagem é empregado em diversos segmentos industriais, entre eles a produção e comércio de grãos (MÄKINEN; VILKKO, 2020). Altos teores de umidade deixam o grão exposto a perigos biológicos e a degradação física e química, logo a secagem prolonga a vida de prateleira do material e mantém sua qualidade (FELLOWS, 2006). Os grãos secos, como os de feijão, milho e trigo utilizados neste trabalho, representam um mercado em crescimento, pois suas fontes de nutrientes, como carboidratos e proteínas, ocupam um importante espaço na alimentação humana e animal (NADEEM *et al.*, 2021; SHEWRY; HEY, 2015).

A modelagem matemática da secagem é uma forma de prever o comportamento do processo através de equações, sendo também possível a determinação das condições ótimas de operação (KENENI; HVOSLEF-EIDE; MARCHETTI, 2019). Os modelos são classificados como fenomenológicos, semiempíricos e empíricos, sendo essas duas últimas categorias as mais empregadas para a descrição da cinética de secagem (ONWUDE *et al.*, 2016). A taxa de secagem, MR , pode ser representada como se segue na Equação 2.

$$MR = \frac{X(t) - X_e}{X_0 - X_e} \quad (2)$$

Em que X_0 , X_e e $X(t)$ são, respectivamente, os teores de umidade inicial, de equilíbrio e em um dado tempo t . Um número considerável de modelos descreve o processo de secagem, entre eles Lewis, Henderson e Pabis, Logarítmico, Dois Termos e Page (RASHID *et al.*, 2020). O modelo de Lewis (Equação 3) é um dos modelos mais simples, uma vez que possui somente uma constante, esse modelo despreza a resistência ao movimento da água do interior para a superfície do sólido e para a secagem de sementes de uva (ROBERTS; KIDD; PADILLA-ZAKOUR, 2008), secagem de alfarroba (KOMOLAFE *et al.*, 2019) e secagem de massa fina oriental (KUMAR *et al.*, 2021) foi o modelo que melhor se ajustou.

$$MR = e^{-kt} \quad (3)$$

Onde k é a constante de secagem. O modelo Henderson e Pabis (Equação 4), também conhecido como modelo exponencial biparamétrico, relaciona-se com a segunda lei de Fick e possui uma variável adimensional, a , que se refere a forma do material. Esse modelo, demonstrou melhor ajuste quando comparado com outros modelos na secagem de folhas de endro (DIKMEN *et al.*, 2018).

$$MR = a e^{-kt} \quad (4)$$

O modelo Logarítmico (Equação 5) consiste na inserção de uma constante ao modelo de Henderson e Pabis e para a secagem de manjeriço doce foi o modelo que exibiu melhor ajuste (DIKMEN *et al.*, 2018) e para a secagem de folhas de tomilho o ajuste aos dados experimentos apresentou resultado adequado (TURAN; FIRATLIGIL, 2019).

$$MR = a e^{-kt} + c \quad (5)$$

Já o modelo de Dois Termos (Equação 6) é uma parte de séries infinitas de exponencias negativas advindas de uma solução geral da equação da difusão e assume que a difusividade é constante (ZHANG *et al.*, 2016); foi o modelo com

ajuste mais adequado para a secagem da salsa (DIKMEN *et al.*, 2018) e para a secagem de banana (BRAGA; RUIZ; AQUINO, 2021).

$$MR = a e^{-k_1 t} + c e^{-k_2 t} \quad (6)$$

Em que a e c são constantes adimensionais empíricas e k_1 e k_2 são as constantes de secagem. Por fim, o modelo de Page (Equação 7) (PAGE, 1949) trata-se de uma modificação empírica do modelo de Lewis, e para a maioria das condições analisadas forneceu um ajuste satisfatório para a cinética de secagem da casca de abacate (RAZOLA-DÍAZ *et al.*, 2023) e para a secagem de semente de pitaya foi o modelo que demonstrou melhor ajuste (SANTANA *et al.*, 2022).

$$MR = e^{-kt^n} \quad (7)$$

Aqui, n é uma constante adimensional do modelo. Os modelos utilizados para efeito de comparação com o modelo de ordem fracionária proposto neste trabalho são o modelo de Page (Equação 7) e o modelo de primeira ordem, na sua forma diferencial (Equação 8) e resolvida (Equação 9).

$$\frac{dX(t)}{dt} = -k(X(t) - X_e) \quad (8)$$

$$X(t) = (X_0 - X_e)e^{-kt} + X_e \quad (9)$$

$X(t)$ é o teor de umidade em determinado tempo, X_0 é o teor de umidade inicial e X_e é o teor de umidade de equilíbrio. Para a Equação 7 determinam-se os parâmetros k e n e para a Equação 9 o parâmetro k .

3.3 Processo de Adsorção

A adsorção é um processo de separação em que componentes de uma fase fluida, os adsorvatos, são transferidos para uma superfície sólida, o adsorvente. Os átomos e moléculas da superfície do adsorvente possuem energia residual devido às forças desbalanceadas e quando as substâncias fluidas colidem com a superfície sólida são atraídas por ela e permanecem no sólido (HU; XU, 2020).

Trata-se de um processo que é regido pela transferência de massa e características da superfície do adsorvente, sendo possível após a realização de experimentos descrever o equilíbrio, termodinâmica, cinética e condições de operação do processo (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2021), sendo que é o conhecimento desses fatores que possibilita a aplicação da adsorção.

Fatores como temperatura, pH e a superfície específica do adsorvente influenciam o processo de adsorção. A temperatura exerce impacto uma vez que altera as relações de equilíbrio, pois modifica a agitação das moléculas e as forças de atração e repulsão (MARIN *et al.*, 2015). Conforme discutido em Sahu e Singh (2019) o pH determina a carga superficial do adsorvente além de provocar a ionização ou dissociação das moléculas do adsorvato. Assim, por se tratar de um fenômeno de superfície as particularidades dessa estão diretamente ligadas com a capacidade de adsorver.

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), esse processo tem aplicação ambiental, sendo amplamente empregado em tratamento de água e águas residuárias. A adsorção é também usada na etapa de purificação do biodiesel, necessária para que o biocombustível seja adequado para uso (SANDOUQA; AL-SHANNAG; AL-HAMAMRE, 2019).

Materiais advindos de fontes renováveis, baratas e biodegradáveis como resíduos agrícolas e industriais podem e são utilizados como biossorventes. Dentre esses materiais pode-se citar restos de cortiça, cavacos de madeira, folhas de plantas, bagaço de cana-de-açúcar e diversos tipos de farelos (ADEWUYI, 2020; YAASHIKAA *et al.*, 2021), como os oriundos da semente de maracujá, que foi o biossorvente empregado nos experimentos para a modelagem.

Entende-se por cinética de adsorção a medida da adsorção em relação ao tempo (SAHA; GRAPPE, 2017) e para descrever essa cinética são usados modelos como os de Weber e Morris, Elovich, pseudoprimeira e pseudossegunda ordem,

sendo que os modelos podem proporcionar informações sobre as vias de adsorção e mecanismos (SAHOO; PRELOT, 2020). Weber e Morris (1963) propuseram um modelo considerando a difusão intrapartícula, tal modelo é expresso na Equação 10.

$$q(t) = k_d t^{0.5} + C \quad (10)$$

Em que, $q(t)$ é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}) k_d é a taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) e C é a constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}). O modelo cinético de Elovich assume que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea (FERREIRA *et al.*, 2019) e a Equação 11 apresenta o modelo.

$$q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (11)$$

Aqui, α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β a constante de dessorção (g mg^{-1}). O modelo de pseudoprimeira ordem descreve que a taxa de variação de adsorção é diretamente proporcional à diferença de quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida ao longo do tempo (SAHOO, PRELOT, 2020). As Equações 12 e 13 são a forma diferencial e resolvida para a condição inicial de $q(0) = 0$, respectivamente.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k(q_e - q(t)) \quad (12)$$

$$q(t) = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (13)$$

q_e representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), $q(t)$ a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) e k é a constante da taxa de equilíbrio no modelo de pseudoprimeira ordem. Já o modelo de pseudossegunda ordem (Equação 14) propõe uma proporcionalidade de segunda ordem entre a taxa de adsorção e a diferença entre as quantidades adsorvidas, além de admitir que a etapa limitante da velocidade é a quimissorção (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2021).

$$q(t) = \frac{tkq_e^2}{1 + kq_e t} \quad (14)$$

Em que, k que é a constante da taxa de equilíbrio no modelo de pseudossegunda ordem. O modelo de ordem fracionária foi comparado com os modelos de pseudoprimeira (Equação 13), pseudossegunda (Equação 14) e primeira ordem (Equação 13), ressalta-se que o modelo de primeira ordem possui a mesma forma do pseudoprimeira ordem, todavia nesse último a quantidade adsorvida no equilíbrio é um parâmetro a ser determinado, enquanto para o de primeira ordem esse valor foi adotado como o último valor experimental.

3.4 Processo de Extração

Há algumas formas de se extrair compostos de uma matriz, como por exemplo a extração por solvente, destilação, prensagem e sublimação (ZHANG; LIN; YE, 2018). A extração por solvente é um método amplamente empregado e é utilizado para separar componentes específicos de certos produtos, como por exemplo, compostos bioativos de alimentos.

O processo de extração sólido-líquido consiste na remoção de um componente desejado, o soluto, empregando um líquido capaz de dissolver o soluto, o solvente. A transferência de massa ocorre em etapas: inicialmente ocorre a dissolução do soluto no solvente, seguida pela penetração da solução do interior da partícula para a superfície e a dispersão da solução no solvente (FELLOWS, 2006).

Para a escolha do solvente, existem algumas características que quando consideradas propiciam uma extração adequada, tais como seletividade, estabilidade química do solvente além dos aspectos químicos do soluto (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

O tempo de extração é um fator importante para o correto desenvolvimento do processo, visto que esse deve ser suficiente para que o solvente dissolva o soluto em quantidade significativa e que se atinja o equilíbrio. Alguns fatores influenciam o tempo requerido para a extração, como a temperatura na qual ocorre, uma vez que altas temperaturas aumentam a taxa com que o soluto se dissolve. Porém, pode ocorrer danos aos componentes ou extração de componentes diversos, e a

superfície específica do sólido, em que um aumento na mesma aumenta a taxa de extração até certos limites (FELLOWS, 2006; HAZLI *et al.*, 2018).

A extração de compostos bioativos é de grande interesse uma vez que estes possuem efeitos anti-hipertensivos, antioxidantes e anti-inflamatórios (MUFARI *et al.*, 2021). Cereais e leguminosas são fontes de compostos com essas propriedades e como exemplo pode-se citar o milho, que foi avaliado neste trabalho, que contém em sua composição compostos com atividade antioxidante, como carotenoides, tocoferóis e compostos fenólicos (ARANHA *et al.*, 2021).

Para descrever a cinética de extração existem alguns modelos como hiperbólico, difusão parabólica, lei de potência (ROSTAMI; GHARIBZAHEDI, 2017), primeira ordem e So e MacDonald (SO; MACDONALD, 1986). O modelo hiperbólico, também conhecido como modelo de Peleg quando aplicado à engenharia de alimentos (AGU *et al.*, 2020), é descrito conforme a Equação 15.

$$C(t) = C_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 t} \quad (15)$$

Em que K_1 é a constante de taxa do modelo, K_2 é a constante de capacidade do modelo, $C(t)$ é a concentração de soluto no solvente a qualquer tempo (g L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de soluto na amostra que geralmente é igual a zero. Outra forma de representar o modelo de Peleg é levando em consideração a taxa de extração no início, C_1 (min^{-1}), e a constante de rendimento de extração máxima, C_2 , a Equação 16 fornece, então, o rendimento.

$$\bar{y} = \frac{C_1 t}{1 + C_2 t} \quad (16)$$

O modelo de difusão parabólica propõe que o mecanismo de extração envolve duas etapas, a primeira corresponde a transferência dos compostos da superfície sólida para o solvente e a segunda etapa é o processo de difusão dos compostos do interior para a superfície (ARANHA *et al.*, 2021), matematicamente o modelo é descrito pela Equação 17.

$$y = y_0 + y_1 t^{1/2} \quad (17)$$

Onde y_0 trata-se do rendimento inicial e y_1 corresponde ao coeficiente de difusão. O modelo de lei de potência é um modelo empírico bastante utilizado na descrição do processo de extração (XI; LUO, 2015) e é apresentado na Equação 18.

$$y = Bt^n \quad (18)$$

B refere-se a constante relacionada à taxa de extração e n é o expoente da lei de potência (<1). O modelo de primeira ordem (Equação 19) é mostrado abaixo na sua forma diferencial.

$$\frac{dC(t)}{dt} = k(C_s - C(t)) \quad (19)$$

Em que $C(t)$ é a concentração no solvente em determinado tempo, C_s é a concentração de saturação, k constante de taxa de extração em (min^{-1}). O modelo de So e MacDonald considera que a extração ocorra em duas fases, que são chamadas de fase de lavagem e difusão, a primeira considera que o componente é extraído da superfície da matriz sólida pela simples passagem do solvente e a segunda fase é referente à extração por difusão (TODA; SAWADA; RODRIGUES, 2016). A Equação 20 representa o modelo.

$$C(t) = C_e^w(1 - e^{-k_w t}) + C_e^d(1 - e^{-k_d t}) \quad (20)$$

$C(t)$ é a concentração no solvente em determinado tempo, C_e^w e C_e^d corresponde à concentração na condição de equilíbrio nas fases de lavagem e difusão, respectivamente e k_w e k_d são as constantes nas etapas de lavagem e difusão em (min^{-1}). O modelo de ordem fracionária proposto para a extração foi comparado com o de primeira ordem (Equação 19) e So e MacDonald (Equação 20).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção, a modelagem matemática que foi empregada, as ferramentas estatísticas utilizadas e o levantamento de dados são descritos.

4.1 Equação do Modelo de Ordem Fracionária

Inicialmente, pode-se descrever grande parte dos processos em engenharia química como um modelo de primeira ordem (FRANCO, 2021), que se trata de um balanço onde há o termo de acúmulo (transiente), a força motriz do processo e uma constante.

As etapas aqui descritas são válidas para todos os processos abordados no trabalho, mas para efeito de ilustração usou-se as constantes e nomenclaturas da secagem no desenvolvimento do modelo. A derivada de ordem fracionária é escrita conforme Equação 21 para a secagem, Equação 22 para a adsorção e Equação 23 para a extração sólido-líquido.

$$\frac{d^\alpha X(t)}{dt^\alpha} = -k(X(t) - X_e) \quad (21)$$

$$\frac{d^\alpha q(t)}{dt^\alpha} = -k(q(t) - q_e) \quad (22)$$

$$\frac{d^\alpha C(t)}{dt^\alpha} = -k(C(t) - C_s) \quad (23)$$

Em que X representa o teor de umidade, X_e é o respectivo teor de umidade de equilíbrio, q a quantidade adsorvida, q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, C concentração no solvente e C_s a concentração de saturação. Para resolver as derivadas de ordem fracionária, pode-se utilizar a abordagem de Caputo (Equação 1) que possibilita a aplicação de transformada de Laplace (Equação 24) (MATIAS *et al.*, 2018).

$$\mathcal{L}\left[\frac{d^\alpha X(t)}{dt^\alpha}\right](s) = \mathcal{L}[-k(X(t) - X_e)](s) \quad (24)$$

Se $\alpha > 0$, $m - 1 < \alpha < m$ com ($m \in \mathbb{N}$) as seguintes relações, Equações 25 e 26, são válidas (OLIVEIRA, 2010).

$$\mathcal{L}[D_t^\alpha X(t)] = s^\alpha F(s) - \sum_{m=0}^{m-1} s^{\alpha-m-1} X^{(m)}(0) \quad (25)$$

No caso em que $0 < \alpha \leq 1$ tem-se

$$\mathcal{L}[D_t^\alpha X(t)] = s^\alpha F(s) - s^{\alpha-1} X(0) \quad (26)$$

Portanto, como $X(0) = X_0$, que é a unidade inicial, chega-se à Equação 27.

$$s^\alpha F(s) - X_0 \cdot s^{\alpha-1} = \mathcal{L}[-k(X(t) - X_e)](s) \quad (27)$$

Após aplicar a transformada de Laplace do lado direito da Equação 27 e rearranjar as variáveis, obtém-se a Equação 28.

$$F(s) = X_0 \frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha + K]} + k \frac{X_e}{s[s^\alpha + K]} \quad (28)$$

Pela Equação 29,

$$\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{s^{\alpha-1}}{[s^\alpha + K]}\right) = E_\alpha(-kt^\alpha) \quad (29)$$

Em que E_α é a representação da equação de Mittag-Leffler, apresentada na Equação 30.

$$E_{\alpha}(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(x^{\alpha})^i}{\Gamma(\alpha i + 1)} \quad (30)$$

O último termo da Equação 27 pode ser decomposto em frações parciais e então aplica-se a transformada inversa de Laplace (Equação 31) o que resulta na Equação 32.

$$\mathcal{L}^{-1}[F(s)] = \mathcal{L}^{-1}\left(X_0 \frac{s^{\alpha-1}}{[s^{\alpha} + K]}\right) + \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{X_e}{s}\right) - \mathcal{L}^{-1}\left(X_e \frac{s^{\alpha-1}}{[s^{\alpha} + K]}\right) \quad (31)$$

$$X(t) = (X_0 - X_e)E_{\alpha}(-kt^{\alpha}) + X_e \quad (32)$$

Substitui-se na Equação 32 o termo definido na Equação 30, de modo que a equação resultante (Equação 31) é o modelo a ser ajustado nesse trabalho, similar ao empregado por Nicolin *et al.* (2017) e Matias *et al.* (2018).

$$X(t) = (X_0 - X_e) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-kt^{\alpha})^i}{\Gamma(\alpha i + 1)} + X_e \quad (31)$$

A determinação dos parâmetros α e k da Equação 31 foi realizada utilizando o software MATLAB (Versão R2021a, 2021), cujos valores encontrados são os que minimizam a função objetivo (ϕ) (Equação 32).

$$\phi = \sum (X_{exp} - X_{calc})^2 \quad (32)$$

Em que X_{exp} são os dados obtidos por meio de dados experimentais e X_{calc} são os calculados por meio dos modelos. Os modelos de ordem fracionária para a adsorção e extração ficaram conforme apresentado nas Equações 33 e 34 na sequência.

$$q(t) = (q_0 - q_e) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-kt^\alpha)^i}{\Gamma(\alpha i + 1)} + q_e \quad (33)$$

$$C(t) = (C_0 - C_s) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-kt^\alpha)^i}{\Gamma(\alpha i + 1)} + C_s \quad (34)$$

Para a secagem o desempenho da Equação 31 foi comparada com o modelo de Page (Equação 7) e de primeira ordem (Equação 9); para a adsorção comparou-se a Equação 33 com os modelos de pseudoprimeira (Equação 13), pseudossegunda (Equação 14) e primeira ordem (Equação 13) e para a extração sólido-líquido a Equação 34 foi avaliada em comparação com o modelo de primeira ordem (Equação 19) e So e MacDonald (Equação 20).

4.2 Análise do Ajuste dos Modelos

Os modelos em estudo foram analisados estatisticamente, visando a validação desses, com base nos seguintes parâmetros: qui-quadrado reduzido (χ^2), erro quadrático médio (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), raiz do erro quadrático médio normalizada (NRMSE) e eficiência do modelo (EF), respectivamente representados pelas Equações 35 a 39.

$$\chi^2 = \frac{\sum (X_{sexp} - X_{scal})^2}{N_0 - N_c} \quad (35)$$

$$MSE = \frac{1}{N_0} \sum (X_{sexp} - X_{scal})^2 \quad (36)$$

$$RMSE = \left(\frac{1}{N_0} \sum (X_{sexp} - X_{scal})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

$$NRMSE = \frac{RMSE}{X_{smax} - X_{smin}} \quad (38)$$

$$EF = \frac{\sum(X_{sexp} - \bar{X}_{sexp})^2 - \sum(X_{scal} - X_{sexp})^2}{\sum(X_{sexp} - \bar{X}_{sexp})^2} \quad (39)$$

N_0 corresponde ao número de observações, N_c ao número de constantes do modelo, \bar{X}_{sexp} ao teor de umidade em base seca médio, X_{smax} e X_{smin} ao teor de umidade em base seca máxima e mínima, respectivamente. Para as Equações 35, 36, 37 e 38 quanto mais perto de zero a resposta melhor o ajuste, enquanto que para a Equação 39 deseja-se que esse valor seja o mais próximo de 1,0 (MEISAMI-ASL *et al.*, 2010).

4.3 Generalização dos Modelos

Para generalizar os modelos de ordem fracionária inicialmente realizou-se a análise de variâncias (ANOVA), em que buscou-se identificar se haveria diferenças significativas entre os tipos de tratamentos, temperatura e tempo de umidificação.

O método estatístico de análise de variância tem por objetivo verificar se os fatores produzem mudanças na variável de interesse por meio de testes de igualdades de médias, sendo que após essa análise têm-se apenas duas conclusões possíveis: o fator avaliado não produz mudanças significativas na variável de interesse (aceita-se a hipótese nula) ou esse fator possui influência sobre a variável (rejeita-se a hipótese nula a favor da hipótese alternativa) (FONSECA; MARTINS, 2011).

Para realizar a ANOVA, alguns pressupostos devem ser satisfeitos, as variâncias dos resíduos precisam ser homogêneas, os erros devem ser aleatórios e seguir distribuição normal. A homogeneidade foi verificada por meio do teste de Bartlett (BARTLETT, 1937) e a normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk (SHAPIRO; WILK, 1965).

4.4 Dados da Secagem

4.4.1 Secagem do Feijão

Os dados experimentais foram obtidos por Nascimento e Defendi (2020). De acordo com esse estudo, as sementes de feijão foram submetidas à secagem nas temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C, em duplicata, em uma estufa convencional de laboratório. Para cada temperatura uma condição inicial de umidade estava associada, sendo: sem umidificação inicial, com umidificação por 30 segundos e por dois minutos.

Para a determinação dos teores de umidade, uma camada fina contendo 100,0 g de feijão foi posicionada na estufa por um período de 120 minutos, a cada 5 minutos realizou-se pesagem. Ao final dos 120 minutos a amostra permaneceu por 24 horas na estufa para secagem completa, permitindo a obtenção dos teores de umidade em cada condição.

4.4.2 Secagem do Milho

Para os grãos de milho, os dados experimentais foram obtidos por Aranha (2021). Nesse trabalho, os grãos foram secos em uma estufa convencional de laboratório nas temperaturas de 40°C, 55°C e 70°C, em duplicata e com 11 minutos de umidificação e sem umidificação.

Uma camada fina contendo 100,0 g de milho foi posta na estufa por período de 90 minutos, a cada 5 minutos realizou-se pesagem. Ao final desse período a amostra permaneceu por 24 horas na estufa para secagem completa, permitindo a obtenção dos teores de umidade em cada condição.

4.4.3 Secagem do Trigo

Os dados experimentais para o trigo foram obtidos por Corrêa *et al.* (2021). Para tanto, as sementes de trigo foram secas em uma estufa convencional de laboratório nas temperaturas de 40°C, 55°C e 70°C, em duplicata e com 3 minutos de umidificação e sem umidificação.

Foi colocada na estufa uma camada fina de 100,0 g de trigo por um período de 90 minutos com verificação de massa a cada 5 minutos. Finalizado esse período a amostra ficou por 24 horas na estufa para secagem completa, de modo a obter os teores de umidade em cada condição.

4.4.4 Teor de Umidade de Equilíbrio

As equações para determinação do teor de umidade de equilíbrio foram consideradas com base nos trabalhos de Nascimento e Defendi (2020), Aranha (2021) e Corrêa *et al.* (2021). Para tanto, utilizou-se 10 cadinhos, para cada grão essa etapa foi realizada separadamente, com amostras em monocamada. A pesagem da amostra foi feita em temperatura ambiente e permaneceu na estufa por 9 dias. Com aumento de temperatura diário seguindo a sequência de 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 105°C, e a cada dia quantificou-se a massa da amostra. Conduziu-se os experimentos sob condições semelhantes de teor de umidade absoluta do ar, sendo assim a umidade de equilíbrio é função somente da temperatura.

4.5 Dados da Adsorção

Os dados experimentais utilizados para avaliação da cinética de adsorção do glicerol foram obtidos por Paschoal *et al.* (2023) em que uma das propostas era avaliar a aplicabilidade do farelo de semente de maracujá como bioissorvente para remover glicerol livre do biodiesel.

Com o bioissorvente preparado e caracterizado realizou-se o levantamento de dados para a avaliação da cinética de adsorção; as temperaturas analisadas foram de 45°C e 60°C para tempos de contato de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. Utilizou-se 25 mL de biodiesel e concentração de adsorvente de 40 g L⁻¹ mantido sob agitação em *shaker* a 150 rpm. Após cada tempo de contato estabelecido, retirou-se o Erlenmeyer correspondente e separou-se o farelo de semente de maracujá do biodiesel por filtração em funil com papel filtro.

O teor de glicerol foi determinado por titulação seguindo uma metodologia adaptada do método oficial da American Oil Chemists Society (AOCS) (DANTAS, 2006).

4.6 Dados da Extração Sólido-Líquido

A obtenção dos dados experimentais da extração sólido-líquido foi realizada por Aranha *et al.* (2021) em que os autores propuseram ajustar modelos cinéticos de extração de compostos bioativos de sementes de milho.

Utilizou-se o sistema de solvente hidroalcolico etanol/água 70/30 (v/v). As sementes de milho, sem secagem, foram moídas e diluiu-se 1,000 g de amostra em 100,0 mL de cada sistema de solvente.

As extrações foram realizadas em um *shaker* a 180 rpm e avaliada nos tempos de 1, 4 e 24 horas. Após o final de cada tempo filtrou-se o extrato em balões volumétricos de 100,0 mL e executou-se a determinação de atividade antioxidante por meio do método de sequestro do radical livre DPPH.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas páginas em sequência aborda-se os resultados encontrados após os ajustes, o comportamento do modelo de ordem fracionária frente aos modelos comumente empregados nos processos e a generalização deste modelo.

5.1 Secagem do Feijão, Milho e Trigo

Nas tabelas seguintes os parâmetros das equações de Page, de primeira ordem e de ordem fracionária são expostos, bem como os valores dos parâmetros estatísticos χ^2 , MSE, RMSE, NRMSE e EF. Estes valores foram obtidos por meio de programação no software MATLAB. As Tabelas 1 e 2 são referentes ao feijão e os gráficos correspondentes podem ser encontrados no Apêndice A.

Tabela 1 – Parâmetros ajustados das equações para o feijão.

Temperatura (°C)	Teor Umidade Inicial (%)	Tempo Umidificação	Page		Primeira Ordem	Ordem Fracionária	
			k	n	k	α	k
40,0	22,7	30 segundos	9,303E-03	0,8623	5,078E-03	0,8787	8,513E-03
40,0	17,9	30 segundos	1,067E-02	0,8593	5,781E-03	0,8784	9,687E-03
40,0	14,5	Sem umidificação	3,955E-03	0,8978	2,500E-03	0,9048	3,736E-03
40,0	14,6	Sem umidificação	3,359E-03	0,9207	2,344E-03	0,9252	3,222E-03
40,0	22,4	2 minutos	1,278E-02	0,7768	4,783E-03	0,8017	1,118E-02
40,0	19,0	2 minutos	1,625E-02	0,8376	8,047E-03	0,8674	1,429E-02
60,0	18,2	30 segundos	2,247E-02	0,7386	7,266E-03	0,7800	1,879E-02
60,0	17,9	30 segundos	2,530E-02	0,6778	6,250E-03	0,7209	2,084E-02
60,0	16,5	Sem umidificação	8,565E-03	0,8013	3,594E-03	0,8188	7,660E-03
60,0	17,3	Sem umidificação	6,348E-03	0,8418	3,125E-03	0,8545	5,810E-03
60,0	18,7	2 minutos	4,545E-02	0,6162	8,805E-03	0,6809	3,564E-02
60,0	17,7	2 minutos	1,694E-02	0,7899	6,797E-03	0,8215	1,467E-02
80,0	23,8	30 segundos	3,890E-02	0,6662	9,375E-03	0,7283	3,078E-02
80,0	16,7	30 segundos	3,846E-02	0,6955	1,055E-02	0,7610	3,022E-02
80,0	14,3	Sem umidificação	1,896E-02	0,7776	7,266E-03	0,8156	1,605E-02
80,0	14,3	Sem umidificação	1,366E-02	0,8281	6,484E-03	0,8554	1,201E-02
80,0	19,1	2 minutos	2,605E-02	0,7384	8,490E-03	0,7863	2,145E-02
80,0	18,4	2 minutos	3,174E-02	0,7120	9,239E-03	0,7682	2,553E-02

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 2 – Média dos parâmetros estatísticos para o feijão.

	Page	Primeira Ordem	Ordem Fracionária
X²	3,782E-06	2,876E-05	3,008E-06
MSE	3,479E-06	2,761E-05	2,767E-06
RMSE	1,621E-03	4,352E-03	1,455E-03
NRMSE	2,356E-02	5,893E-02	2,149E-02
EF	9,930E-01	9,519E-01	9,942E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

Nota-se pelos valores dos parâmetros estatísticos que o modelo de ordem fracionária teve o melhor ajuste quando comparado com o modelo de Page e o de primeira ordem, sendo que este último foi o mais discrepante dos três. A Tabela 3 traz os ajustes para a secagem do milho.

Tabela 3 – Parâmetros ajustados das equações para o milho.

Temperatura (°C)	Teor Umidade Inicial (%)	Tempo Umidificação	Page		Primeira Ordem	Ordem Fracionária	
			k	n	k	α	k
40,0	8,8	Sem umidificação	3,451E-02	0,8097	1,633E-02	0,8592	2,920E-02
40,0	9,3	Sem umidificação	3,697E-02	0,6196	7,891E-03	0,6663	3,038E-02
40,0	25,8	11 minutos	3,170E-03	1,1602	6,172E-03	1,0241	6,135E-03
40,0	23,8	11 minutos	4,223E-03	1,0147	4,509E-03	1,0918	4,488E-03
55,0	9,3	Sem umidificação	2,374E-02	0,6048	4,766E-03	0,6332	2,018E-02
55,0	9,3	Sem umidificação	2,441E-02	0,5949	4,609E-03	0,6245	2,065E-02
55,0	24,2	11 minutos	1,080E-02	1,3050	3,227E-02	1,0564	3,229E-02
55,0	23,1	11 minutos	1,172E-02	1,1459	2,055E-02	1,0364	2,055E-02
70,0	8,9	Sem umidificação	2,817E-02	0,6290	6,172E-03	0,6658	2,360E-02
70,0	9,3	Sem umidificação	2,167E-02	0,6551	5,234E-03	0,6857	1,840E-02
70,0	23,6	11 minutos	4,327E-02	0,7696	1,766E-02	0,8289	3,585E-02
70,0	23,0	11 minutos	1,389E-02	1,0941	1,994E-02	1,0647	1,996E-02

Fonte: Autoria própria (2022).

Observa-se que os experimentos submetidos a 11 minutos de umidificação prévia, com exceção do dado obtido a 70°C e teor de umidade inicial de 23,6%, resultaram em valores de α para o modelo de ordem fracionária maiores que um. Desta forma, a abordagem empregada neste trabalho não é válida para os dados umidificados, pois $0 < \alpha \leq 1$, sendo possível constatar nestes casos, pelo valor de k, que o modelo de ordem fracionária se aproxima do modelo de primeira ordem.

Nota-se que as duas réplicas do milho a 40°C e 11 minutos de umidificação (Figura A.11) seguem uma tendência linear, ou seja, o período com taxa de secagem constante. Uma vez que a constante k pode ser afetada por variações de temperatura e umidade do ar, além do formato do grão e umidade inicial deste (VERMA *et al.*, 1985) o modelo de primeira ordem tende a falhar quando a taxa de secagem não é constante. Neste caso, os modelos empíricos exponenciais se sobressaem, como relatado em Kashaninejad *et al.* (2007) em que não se observou nenhum período de taxa de secagem constante para o pistache e os modelos de Lewis, Henderson e Pabis e Page demonstraram bons ajustes.

As Tabelas 4 e 5 expõem os parâmetros estatísticos, em que a primeira se refere a todas as condições enquanto que a segunda traz somente os resultados para os dados sem umidificação.

Tabela 4 – Média dos parâmetros estatísticos para o milho.

	Page	Primeira Ordem	Ordem Fracionária
X²	4,652E-06	1,857E-05	1,252E-05
MSE	4,163E-06	1,760E-05	1,120E-05
RMSE	1,188E-03	2,990E-03	2,178E-03
NRMSE	2,060E-02	6,315E-02	2,733E-02
EF	9,929E-01	9,342E-01	9,902E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 5 – Média dos parâmetros estatísticos para o milho sem umidificação.

	Page	Primeira Ordem	Ordem Fracionária
X²	1,075E-07	1,659E-06	1,048E-07
MSE	9,613E-08	1,571E-06	9,375E-08
RMSE	3,019E-04	1,166E-03	2,987E-04
NRMSE	2,625E-02	9,222E-02	2,606E-02
EF	9,901E-01	8,844E-01	9,902E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

Ressalta-se que quando todas as condições são analisadas o modelo de Page é o que mostra um ajuste mais satisfatório. Todavia quando apenas os dados com baixo teor de umidade inicial são considerados, o modelo de ordem fracionária se sobressai aos demais e são as condições em que não se observa um decaimento linear da taxa de secagem. A Tabela 6 mostra os ajustes para o trigo.

Tabela 6 – Parâmetros ajustados das equações para o trigo.

Temperatura (°C)	Teor Inicial (%)	Umidade Umidificação	Tempo	Page		Primeira Ordem	Ordem Fracionária	
				k	n	k	α	k
40,0	12,6	Sem umidificação		1,237E-02	0,8427	6,484E-03	0,8619	1,121E-02
40,0	13,4	Sem umidificação		3,053E-02	0,7221	9,922E-03	0,7673	2,555E-02
40,0	27,0	3 minutos		2,874E-02	0,9863	2,734E-02	0,9786	2,986E-02
40,0	25,5	3 minutos		1,341E-03	2,0348	4,836E-02	1,1265	4,838E-02
55,0	14,9	Sem umidificação		4,788E-02	0,5801	8,750E-03	0,6340	3,885E-02
55,0	14,0	Sem umidificação		1,064E-01	0,5456	1,836E-02	0,6493	7,984E-02
55,0	31,2	3 minutos		6,236E-03	1,1566	1,172E-02	1,2169	1,171E-02
55,0	30,6	3 minutos		2,645E-02	0,9335	2,053E-02	0,9429	2,593E-02
70,0	14	Sem umidificação		4,647E-02	0,6780	1,289E-02	0,7425	3,711E-02
70,0	27,9	3 minutos		7,346E-02	0,6737	2,117E-02	0,7672	5,598E-02
70,0	27,5	3 minutos		1,120E-01	0,6947	4,031E-02	0,8182	8,335E-02

Fonte: Autoria própria (2022).

Ao analisar a Tabela 6 verifica-se a existência de dois valores de α maiores que um, e tal como observado para o milho, são para condições de umidificação prévia, e nota-se que os valores da constante k são semelhantes no modelo de

primeira ordem e de ordem fracionária. Pode-se observar que ocorreu para uma dessas situações (Figura A.19), o período de taxa constante de secagem, ou seja quando a resistência à transferência de massa está na parte externa do material, e o decaimento para esse período da secagem é linear, sendo assim o modelo de primeira ordem tende a também se ajustar adequadamente. Mas para os casos em que se atinge o período de secagem decrescente (Figuras A.16, A.17, A.18 e A.20), período este em que a difusão de água no interior do material se torna o determinante para a secagem, os modelos de Page e ordem fracionária se ajustam de modo mais adequado (MARTINS *et al.*, 2020).

Nas Tabelas 7 e 8 os resultados dos parâmetros estatísticos são exibidos, sendo que a Tabela 7 corresponde a todas as condições e na Tabela 8 há a exclusão das condições em que o α obtido foi maior que um para o modelo de ordem fracionária.

Tabela 7 – Média dos parâmetros estatísticos para o trigo.

	Page	Primeira Ordem	Ordem Fracionária
X²	1,561E-04	2,484E-04	2,022E-04
MSE	1,397E-04	2,354E-04	1,809E-04
RMSE	7,235E-03	1,091E-02	7,675E-03
NRMSE	4,359E-02	8,222E-02	4,438E-02
EF	9,692E-01	9,023E-01	9,645E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 8 – Média dos parâmetros estatísticos para o trigo somente com $\alpha < 1$.

	Page	Primeira Ordem	Ordem Fracionária
X²	4,330E-05	1,024E-04	3,410E-05
MSE	3,874E-05	9,705E-05	3,051E-05
RMSE	4,647E-03	8,102E-03	4,147E-03
NRMSE	3,618E-02	7,878E-02	3,253E-02
EF	9,826E-01	9,101E-01	9,862E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

Tal como o ocorrido com o milho, ao excluir os dados que apresentam valor de α fora do intervalo proposto na abordagem desse trabalho, o modelo de ordem fracionária destaca-se como aquele com melhor ajuste, enquanto considerar todos os experimentos faz com que o modelo de Page seja melhor.

Com base no exposto acima, percebe-se que os dados úmidos do milho e do trigo apresentaram proximidade com o modelo de primeira ordem, pois tendem a

seguir um perfil linear, o que é característico do período de taxa constante de secagem, e isso se dá pela superfície do sólido manter-se úmida durante a secagem não dependendo majoritariamente da difusão. Entretanto, quando não há uma prévia umidificação desses grãos, o perfil observado é de taxa decrescente de secagem e para esses casos o modelo de Page e de ordem fracionária demonstram um ajuste mais adequado. E, sabe-se que, a colheita desses grãos ocorre quando estes não apresentam altos teores de umidade, apresentando, assim, período de taxa de secagem decrescente (SENAR, 2018; MARDANEH *et al.*, 2021).

De modo geral, infere-se que o modelo de ordem fracionária é o que melhor descreve a secagem do feijão para as três temperaturas envolvidas e também foi o melhor modelo para a secagem dos grãos de milho com teores de umidade menor e para o trigo após adaptações. O modelo de primeira ordem é o mais falho para ambos os grãos.

O modelo de ordem fracionária se ajustar de forma mais adequada que o modelo de Page é um resultado considerável, visto que este último apresenta bons resultados para diferentes condições de secagem. Em Sadaka (2022) o modelo de Page foi comparado com os modelos de Newton, logarítmico e Henderson e Pabis para a secagem do arroz e foi o que apresentou melhor ajuste e em Kaleta *et al.* (2013), para a secagem de maçã, dentre os modelos da literatura o melhor ajuste também foi por meio do modelo de Page.

Para a secagem do trigo esses resultados são expressivos, visto que, conforme relatado em Rafiee, Keyhani e Jafari (2008) o modelo de Page ajustou-se muito bem aos dados para a secagem do trigo e foi possível a generalização dos parâmetros k e n do modelo.

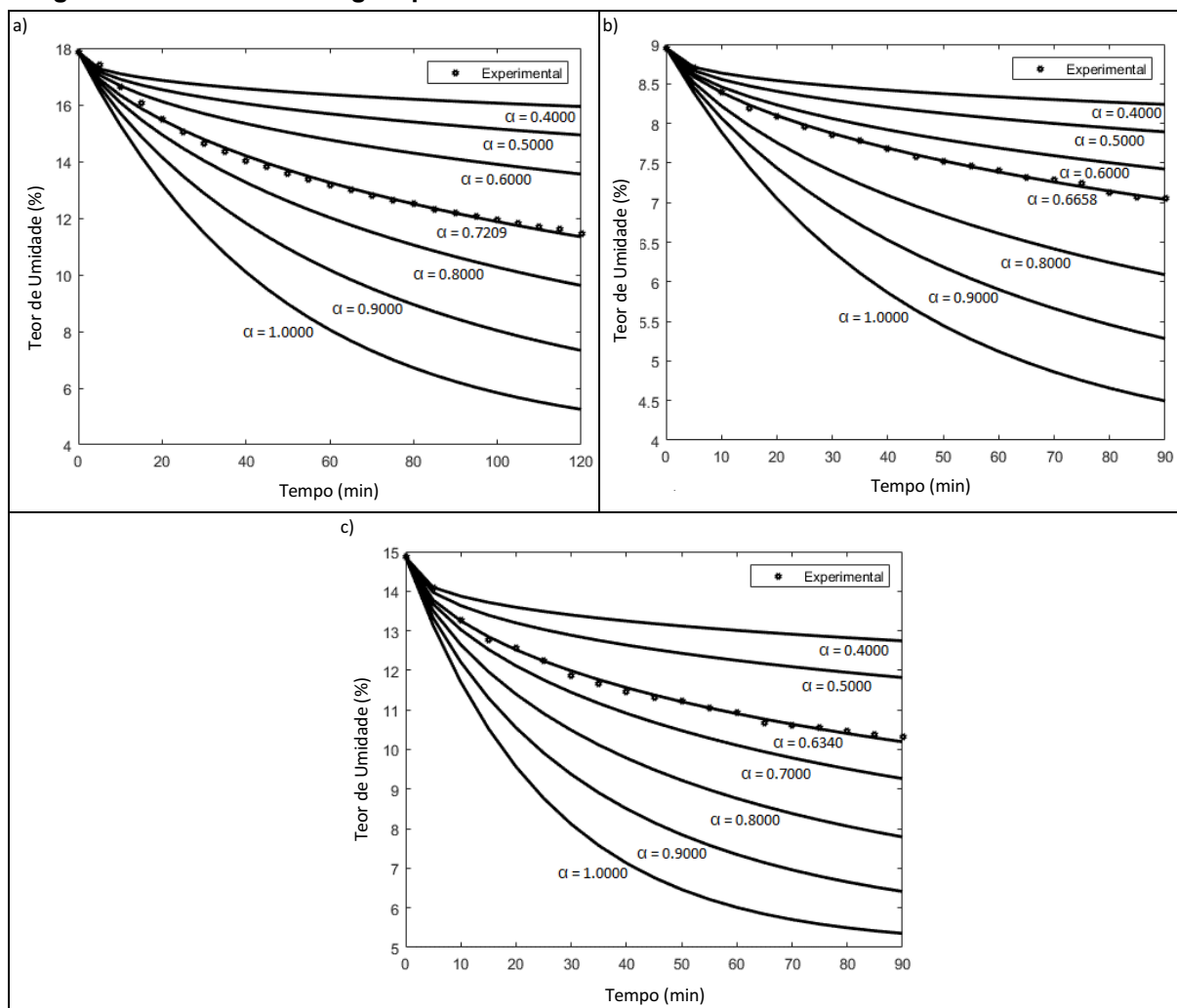
O modelo de Page fornece bons ajustes para a secagem do milho tanto de maneira convencional como utilizando energia solar. Conforme estudo de Chekol *et al.* (2021), comparando com os modelos de Newton, logarítmico, Henderson e dois termos o de Page foi o que apresentou melhor ajuste para secagem direta do sol e para secagem com ar aquecido pela energia do sol.

Sabe-se que a composição e estrutura do feijão é totalmente diferente do milho, de modo que a locomoção, armazenamento, entrada e saída de água se dão por maneiras distintas (MIANO; AUGUSTO, 2017), e embora o milho e o trigo sejam classificados como cereais, ainda assim apresentam diferenças em suas estruturas e composições (WEI *et al.*, 2019).

5.1.1 Análise de Sensibilidade dos Parâmetros do Modelo de Ordem Fracionária

As Figuras 1 e 2 na sequência mostram qual a influência dos valores de α e k , respectivamente, na resposta final para cada grão em uma dada condição.

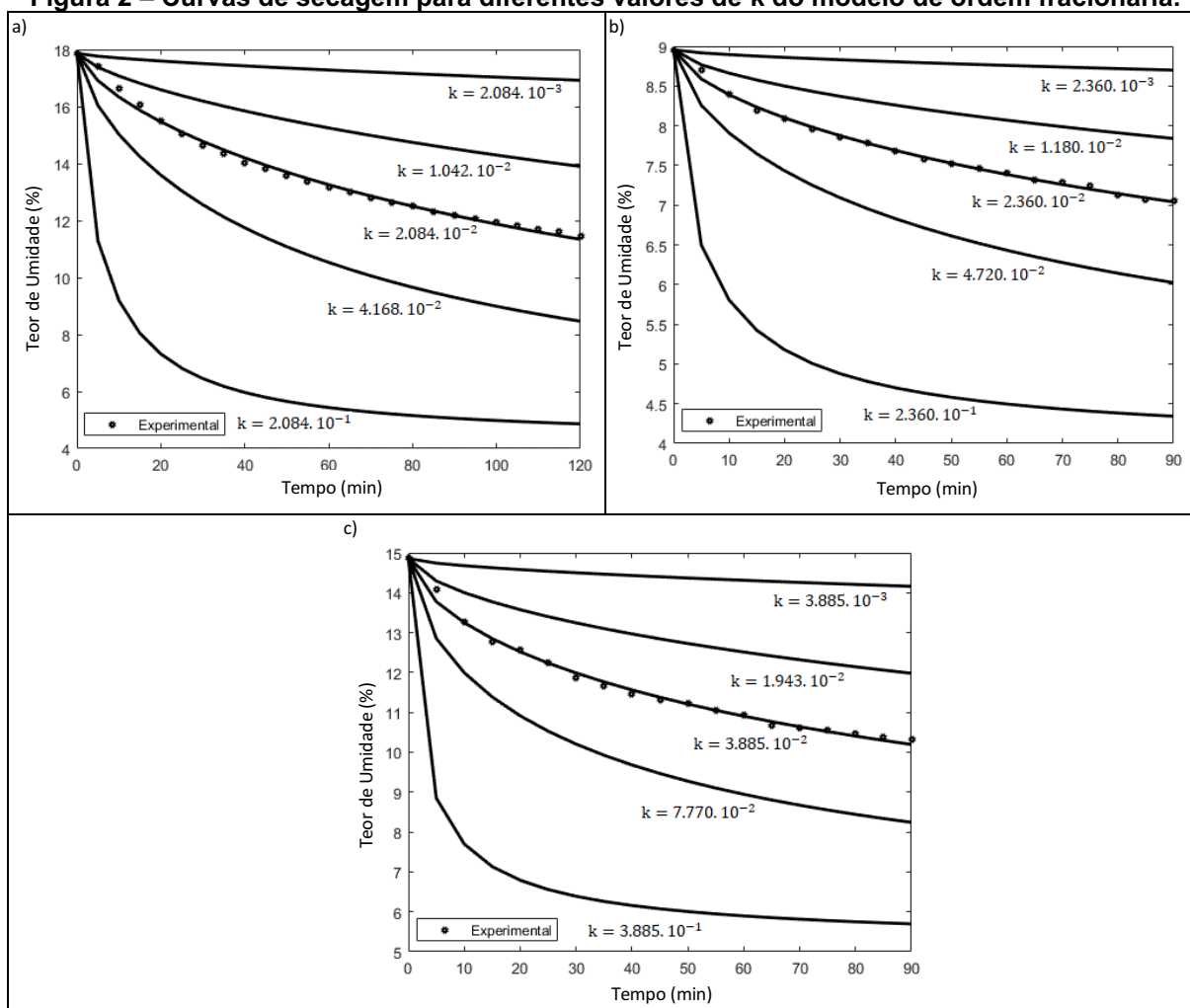
Figura 1 – Curvas de secagem para diferentes valores de α do modelo de ordem fracionária.



Fonte: Autoria própria (2022).

(a) Feijão a 60°C e 2 minutos de umidificação; (b) Milho a 70°C e sem umidificação; (c) Trigo a 55°C e sem umidificação.

Figura 2 – Curvas de secagem para diferentes valores de k do modelo de ordem fracionária.



Fonte: Autoria própria (2022).

(a) Feijão a 60°C e 2 minutos de umidificação; (b) Milho a 70°C e sem umidificação; (c) Trigo a 55°C e sem umidificação.

Conforme α aumenta o decaimento do teor de umidade se torna mais pronunciado. Observa-se na Figura 1(a) que quando α assume o valor de 1 o teor de umidade obtido para 120 minutos é menor que 6%, enquanto que para α obtido pelo ajuste, menor que 1, esse valor é ligeiramente menor que 12%. O mesmo comportamento pode ser observado para a constante cinética k , em que quanto maior este valor a redução no teor de umidade ocorre de modo mais rápido, ou seja, ambos os parâmetros são sensíveis.

Estudos baseados na lei de Fick da difusão mostram que quando α é menor que 1 o processo é conhecido por subdifusão e significa que a difusão é mais lenta que a determinada pela lei de Fick; quando α é maior que 1 caracteriza-se um processo de superdifusão e a difusão é mais rápida que a prevista pela lei de Fick

(METZLER; KLAFTER, 2000; KANG *et al.*, 2016). Apesar do modelo aqui ser de parâmetros concentrados, há indícios de que a difusão controla o processo de secagem e que a ordem da derivada é menor que 1.

5.1.2 ANOVA e Teste Tukey para a Secagem

Para realizar a ANOVA, as variâncias dos resíduos precisam ser homogêneas, os erros devem ser aleatórios e seguir distribuição normal, assumindo um nível de significância de 5%. Esses pressupostos são satisfeitos, para a homogeneidade das variâncias e distribuição normal, quando valor-p dos testes de Bartlett e de Shapiro-Wilk são maiores que 0,05. Para o feijão, avaliou-se tanto a influência da temperatura quanto dos tempos de umidificação.

O teste de Bartlett resultou em valor-p 0,5471 para a temperatura e 0,6144 para o tempo de umidificação, o que implica que as variâncias são homogêneas. O teste Shapiro-Wilk mostrou que os resíduos seguem distribuição normal, pois o valor-p foi de 0,8897.

Cumpridos esses pressupostos construiu-se a tabela ANOVA (Tabela 9) com nível de significância de 5%. Nesta tabela, Tipo se refere às temperaturas que foram avaliadas, Método são os tempos de umidificação e a variável de estudo foram os valores do parâmetro α apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3 para o feijão, em que GL significa graus de liberdade, SQ soma dos quadrados e QM quadrados médios.

Tabela 9 – ANOVA para o feijão.

	GL	SQ	QM	F valor	valor-p
Tipo (Temperatura)	2	0,03503	0,017515	9,784	0,00553
Método (Umidificação)	2	0,02134	0,010669	5,959	0,02247
Tipo:Método	4	0,00346	0,000866	0,483	0,74797
Resíduos	9	0,01611	0,00179		

Fonte: Autoria própria (2022).

Esse resultado pode ser avaliado de duas maneiras, por meio do valor de F e de p. Para aceitar a hipótese nula, o valor de F obtido aqui deve ser menor que F tabelado ou analisa-se o valor-p. Como os valores-p obtidos para a temperatura e para o tempo de umidificação são menores que 0,05, conclui-se que os efeitos de tratamento diferem entre si.

Para identificar quais são as médias que diferem, seguiu-se para a execução do teste de Tukey, cujos resultados são mostrados nas Tabelas 10 e 11 abaixo.

Tabela 10 – Teste de Tukey temperaturas do feijão.

Fator	Média	
80°C	0,7858	b
60°C	0,7794	b
40°C	0,8760	a

Fonte: Aatoria própria (2022).

Tabela 11 – Teste de Tukey umidificação do feijão.

Fator	Média	
Sem umidificação	0,8624	a
30 segundos	0,7912	b
2 minutos	0,7877	b

Fonte: Aatoria própria (2022).

Letras iguais significam que não há diferença significativa entre as médias dos tratamentos, logo nota-se que há diferença significativa na temperatura de 40°C e para os dados que não foram submetidos à umidificação prévia.

Procedeu-se de forma semelhante para o milho, porém só com os dados sem umidificação e dessa forma os tratamentos são as temperaturas. Os p-valores do teste de Bartlett e de Shapiro-Wilk foram 0,07531 e 0,3888, respectivamente. A Tabela 12 apresenta a ANOVA para o milho.

Tabela 12 – ANOVA para o milho.

	GL	SQ	MQ	F valor	valor-p
Tratamento	2	1,846E-02	9,228E-03	1,4699	0,3589
Resíduos	3	1,884E-02	6,278E-03		

Fonte: Aatoria própria (2022).

Como o valor-p é maior que 0,05 os efeitos de tratamento não diferem entre si, logo os valores de α não possuem influência da temperatura. Por fim, executou-se os mesmos testes para a construção da ANOVA do trigo, cujos resultados são apresentados na Tabela 13. Considerando temperatura e tempo de umidificação o teste de Bartlett resultou em 0,2368 para a temperatura e 0,8969 para o tempo de umidificação, e para o teste de Shapiro-Wilk o valor-p foi de 0,8121.

Tabela 13 – ANOVA para o trigo.

	GL	SQ	QM	F valor	valor-p
Tipo (Temperatura)	2	0,026012	0,013006	6,618	0,07942
Método (Umidação)	1	0,059032	0,059032	30,039	0,01195
Tipo:Método	2	0,021066	0,010533	5,360	0,10225
Resíduos	3	0,005896	0,001965		

Fonte: Autoria própria (2022).

Analisando o valor-p da tabela acima, conclui-se que os efeitos de tratamento não diferem entre si quanto à temperatura, mas diferem com relação ao tempo de umidação, pois o valor-p < 0,05. Na Tabela 14 é apresentado o teste de Tukey para a umidação.

Tabela 14 – Teste de Tukey umidação do trigo.

Fator	Média	
3 minutos	0,8767	a
Sem umidação	0,7310	b

Fonte: Autoria própria (2022).

Depreende-se com esses resultados que a ordem da derivada fracionária, α , sofre poucas alterações com a temperatura, sendo mais influenciado pelo teor de umidade inicial. Propôs-se a generalização do modelo com um α médio considerando todas as temperaturas e cada grão analisado separadamente.

5.1.2 Generalização do Modelo de Ordem Fracionária para o Feijão

Mesmo com diferença significativa entre as médias de α para a temperatura propõe-se considerar uma média para as três temperaturas, todavia somente para os grãos úmidos, de modo que a generalização do parâmetro k possa ser feita somente em função da temperatura. Para tanto, assumiu-se um valor médio para α igual a 0,7894.

Buscou-se descrever o parâmetro k por meio de uma equação polinomial, ajustou-se então equações de primeiro, segundo e terceiro grau, sendo os resultados apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem do feijão.

	Primeiro Grau	Segundo Grau	Terceiro Grau
X²	1,326E-05	1,480E-05	2,760E-05
MSE	1,129E-05	1,246E-05	2,283E-05
RMSE	3,292E-03	3,389E-03	4,374E-03
NRMSE	4,312E-02	4,464E-02	5,905E-02
EF	9,769E-01	9,737E-01	9,473E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

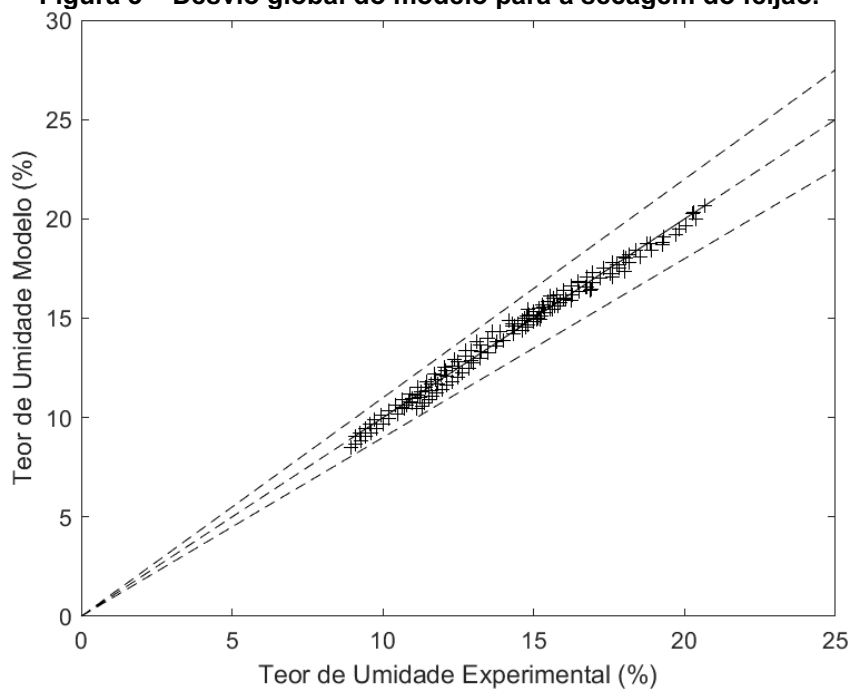
De acordo com a Tabela 15 uma equação do primeiro grau foi a que demonstrou melhor ajuste. Assim, a Equação 40 representa a generalização do parâmetro k.

$$k_{\text{feijão}} = 4,473 \cdot 10^{-3} + 2,355 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (40)$$

Esse procedimento permite deixar o modelo como função apenas de uma variável, o que é uma vantagem frente ao modelo de Page, visto que nesse modelo é necessário a generalização dos dois termos, k e n, conforme relatado em Defendi *et al.* (2015) em que há a generalização destes dois parâmetros para a secagem da soja e o acréscimo de parâmetros nas equações ao se considerar o teor de umidade inicial.

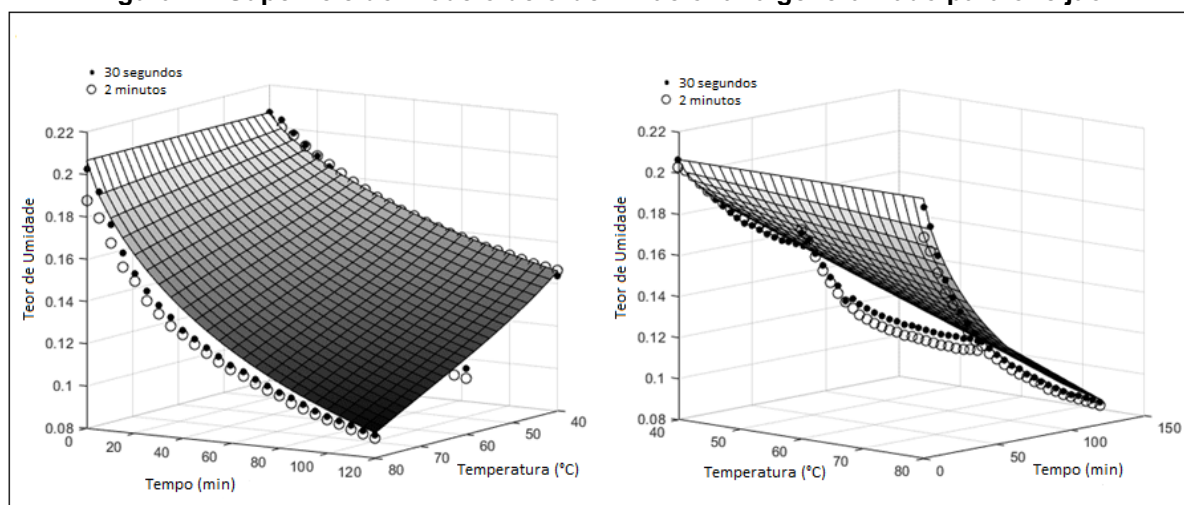
Os teores de umidade do modelo e experimental são representados na Figura 3 com desvio global máximo menor que 10%, e a Figura 4 traz a superfície generalizada em que os pontos correspondem aos dados experimentais e a superfície é o predito pelo modelo. Em ambas as figuras pode ser observado o adequado ajuste do modelo de ordem fracionária e generalização do parâmetro k.

Figura 3 – Desvio global do modelo para a secagem do feijão.



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 4 – Superfície do modelo de ordem fracionária generalizado para o feijão.



Fonte: Autoria própria (2022).

5.1.3 Generalização do Modelo de Ordem Fracionária para o Milho

Para o milho, somente os dados com menores teores de umidade foram utilizados para a generalização, uma vez que aqueles com maior teor (11 minutos de umidificação) resultaram em α maior que 1. Adotou-se um valor médio para α igual a 0,6891 e generalizou-se o parâmetro k . Os valores dos parâmetros estatísticos para as equações do primeiro e segundo grau são apresentados na Tabela 16.

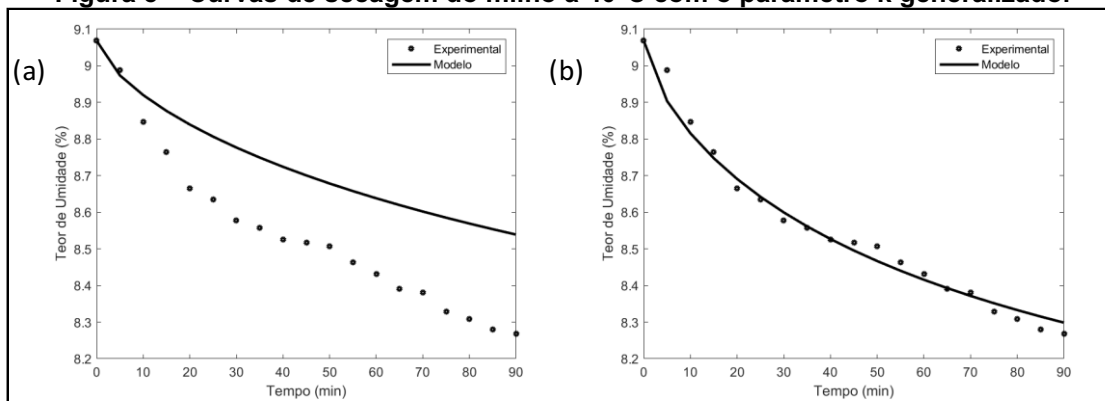
Tabela 16 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem do milho.

	Primeiro Grau	Segundo Grau
X²	2,380E-06	9,938E-08
MSE	2,129E-06	8,369E-08
RMSE	1,343E-03	2,887E-04
NRMSE	1,376E-01	2,568E-02
EF	6,584E-01	9,906E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

A equação de segundo grau apresentou o melhor ajuste. Ao analisar a EF, por exemplo, nota-se que a equação de primeiro grau, diferente do que ocorreu para o feijão, não foi satisfatória. Graficamente percebe-se que foi na temperatura de 40°C que a equação de primeiro grau não respondeu de modo apropriado, como apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Curvas de secagem do milho a 40°C com o parâmetro k generalizado.



Nota: (a) Equação do primeiro grau; (b) Equação do segundo grau.

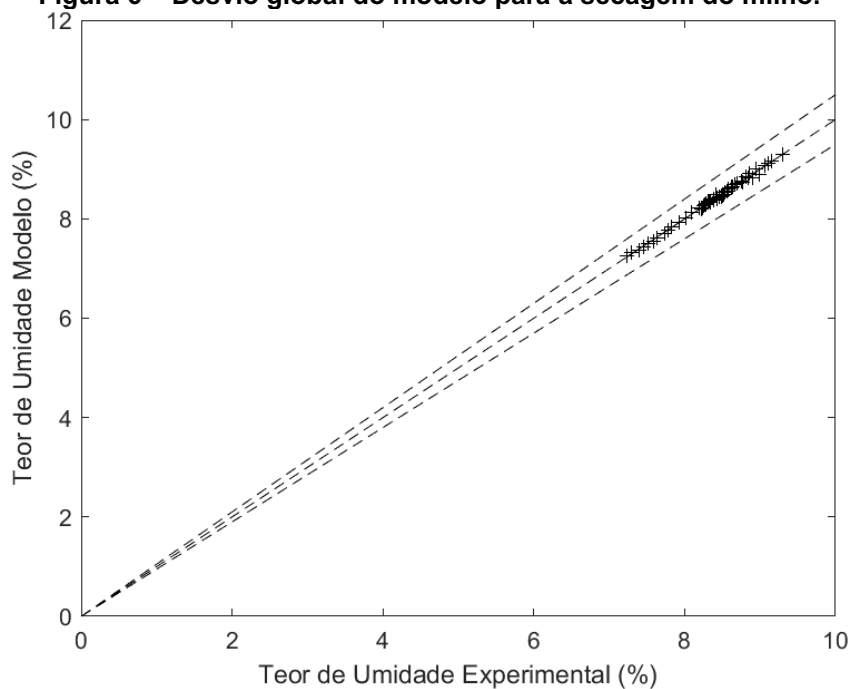
Fonte: Autoria própria (2022).

O parâmetro k para o milho pode ser obtido por meio da Equação 41.

$$k_{\text{milho}} = 2,248 \cdot 10^{-1} - 6,972 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,775 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (41)$$

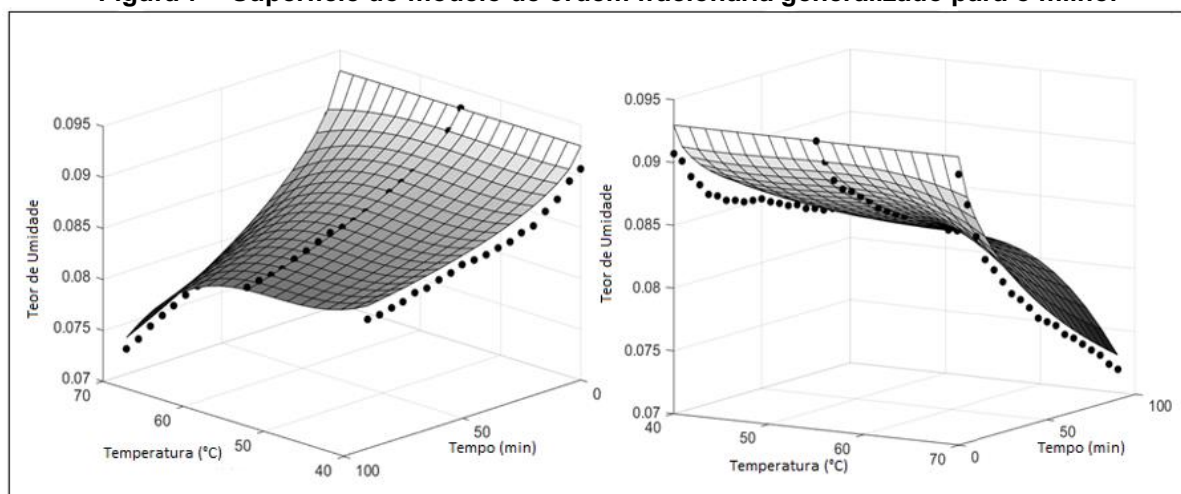
A Figura 6 mostra os teores de umidade do modelo e experimental com desvio global máximo menor que 5%, evidenciando o adequado ajuste do modelo enquanto a Figura 7 traz a superfície da generalização do modelo de ordem fracionária.

Figura 6 – Desvio global do modelo para a secagem do milho.



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 7 – Superfície do modelo de ordem fracionária generalizado para o milho.



Fonte: Autoria própria (2022).

5.1.3 Generalização do Modelo de Ordem Fracionária para o Trigo.

Uma vez que foi identificado que houve diferença entre as médias para as condições de umidificação, optou-se por generalizar uma equação para os dados sem umidificação e outra para os dados úmidos, de modo que estas equações dependam só da temperatura.

Para os dados sem umidificar o valor de α médio é 0,7310 e para os dados úmidos é 0,8767. Nas Tabelas 17 e 18 são dispostos os parâmetros estatísticos das equações de primeiro e segundo grau para o trigo sem umidificação e úmido respectivamente.

Tabela 17 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem trigo.

	Primeiro Grau	Segundo Grau
X²	4,389E-06	1,002E-05
MSE	3,927E-06	8,436E-06
RMSE	1,857E-03	2,776E-03
NRMSE	4,167E-02	6,101E-02
EF	9,765E-01	9,543E-01

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 18 – Parâmetros estatísticos das equações para generalização do modelo de secagem do trigo úmido.

	Primeiro Grau	Segundo Grau
X²	2,223E-04	2,871E-04
MSE	1,989E-04	2,418E-04
RMSE	1,395E-02	1,543E-02
NRMSE	7,308E-02	8,114E-02
EF	9,418E-01	9,285E-01

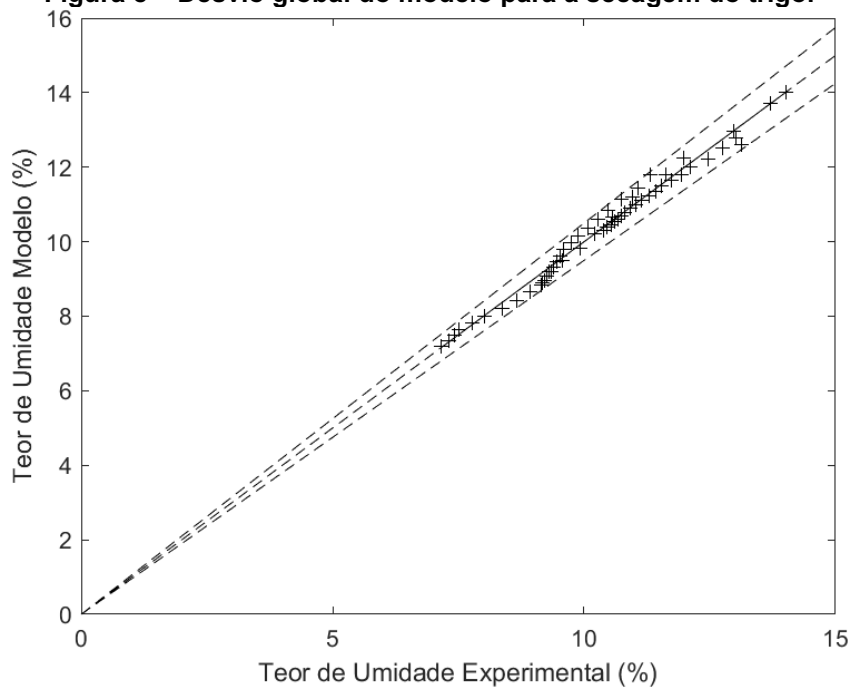
Fonte: Autoria própria (2022).

A equação do primeiro grau foi a que melhor se ajustou para ambas as conjunturas. As equações 42 e 43 trazem o modo de determinar k para o trigo sem umidificar e úmido, respectivamente.

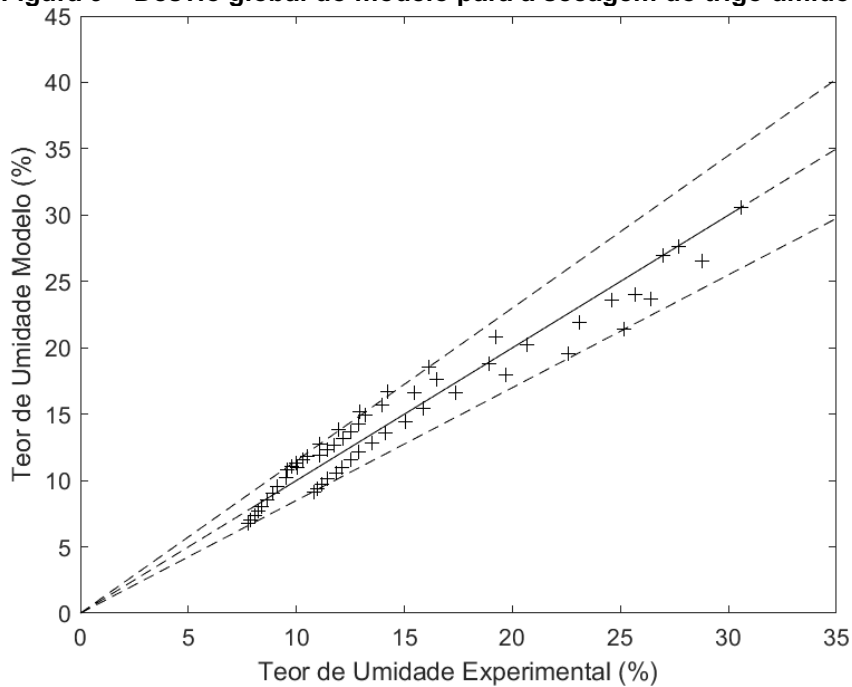
$$k_{trigo} = 6,863 \cdot 10^{-3} + 4,663 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (42)$$

$$k_{trigo,úmido} = 3,463 \cdot 10^{-2} + 1,101 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (43)$$

A Figura 8 traz os teores de umidade do modelo e experimental com desvio global máximo menor que 5% para o trigo, a Figura 9 apresenta o desvio global máximo de 15% para o trigo úmido e a Figura 10 mostra as superfícies da generalização do modelo de ordem fracionária para o trigo e o trigo úmido.

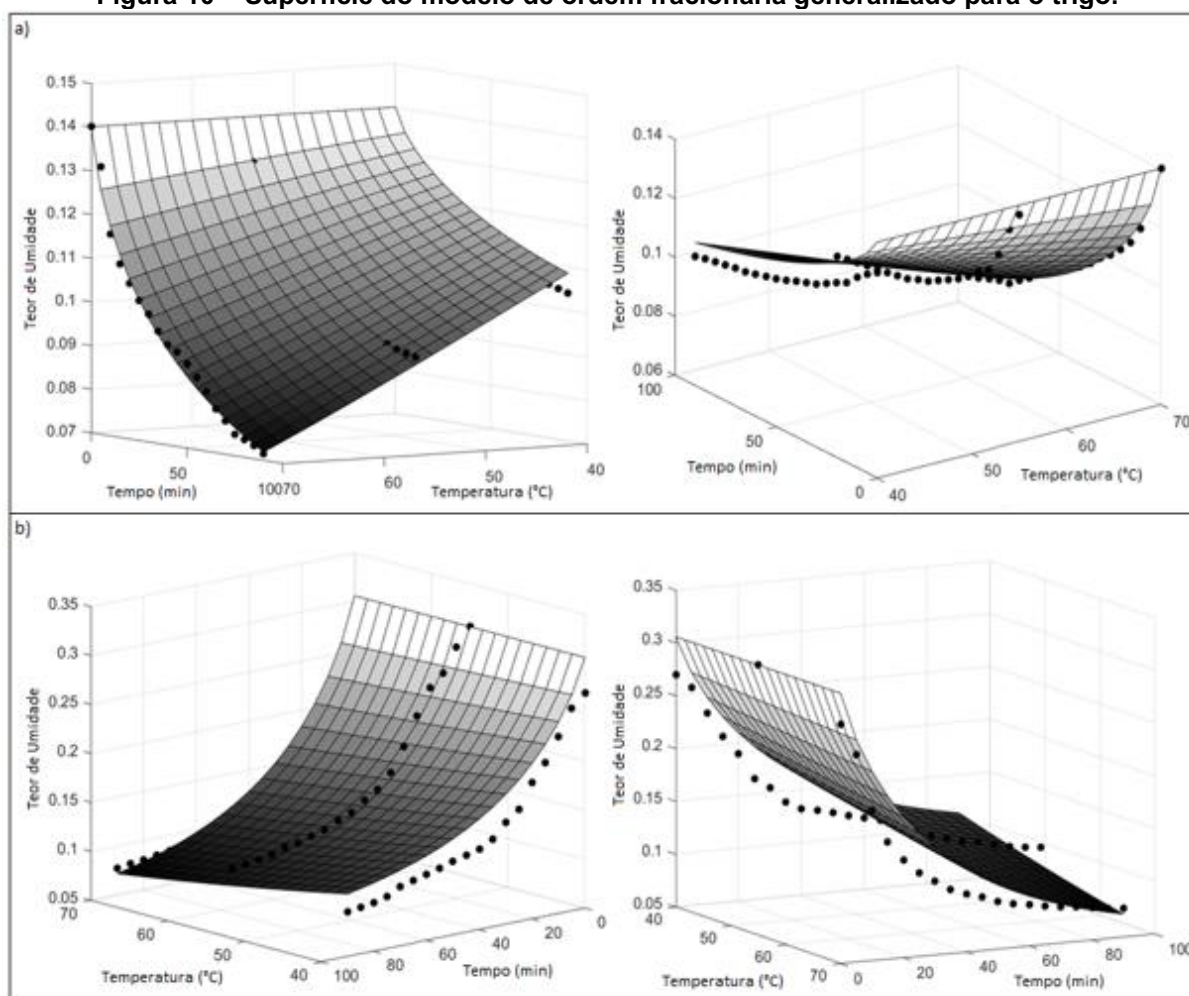
Figura 8 – Desvio global do modelo para a secagem do trigo.

Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 9 – Desvio global do modelo para a secagem do trigo úmido.

Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 10 – Superfície do modelo de ordem fracionária generalizado para o trigo.



Nota: (a) Trigo sem umidificação prévia; (b) Trigo úmido.

Fonte: Autoria própria (2022).

Observa-se que o trigo sem umidificação apresentou um ajuste melhor que o umidificado, pois pela Figura 9 o desvio de 5% foi conveniente enquanto pela Figura 10 foi necessário um desvio de 15%. Uma possível explicação para tal comportamento é a proximidade do trigo úmido com um modelo de derivada de primeira ordem, ou seja, a maior quantidade de água na superfície do trigo úmido faz com que os períodos de taxa de secagem constantes sejam predominantes. De qualquer modo, o modelo de ordem fracionária e a generalização do parâmetro k demonstrou resultados adequados evidenciando que estes modelos possam ser empregados para projetos de equipamentos e simulação e otimização de processos.

5.2 Adsorção do Glicerol

Nas Tabelas 19, 20 e 21 são expostos os parâmetros ajustados para as equações de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, primeira ordem e ordem fracionária, como também os valores dos parâmetros estatísticos χ^2 , MSE, RMSE, NRMSE e EF.

Tabela 19 – Parâmetros ajustados das equações para a adsorção do glicerol.

Modelo	Temperatura (°C)	Parâmetros	Valores	Referências
Pseudoprimeira Ordem	45,0	qe k	5,1759 0,1566	PASCHOAL (2021)
	60,0	qe k	4,0217 0,2855	PASCHOAL (2021)
Pseudossegunda Ordem	45,0	qe k	5,5111 0,04816	PASCHOAL (2021)
	60,0	qe k	4,2629 0,1062	PASCHOAL (2021)
Primeira Ordem	45,0	k	0,1101	Autoria própria (2022)
	60,0	k	0,1988	
Ordem Fracionária	45,0	α k	0,6202 0,2799	Autoria própria (2022)
	60,0	α k	0,7708 0,2416	Autoria própria (2022)

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 20 – Parâmetros estatísticos para a adsorção do glicerol a 45°C.

	Pseudoprimeira Ordem	Pseudossegunda Ordem	Primeira Ordem	Ordem Fracionária
X^2	0,6320	0,3229	0,7350	0,1520
MSE	0,4740	0,2421	0,6431	0,1140
RMSE	0,6885	0,4921	0,8019	0,3376
NRMSE	0,1218	8,707E-02	0,1419	5,973E-02
EF	0,8349	0,9156	0,7759	0,9603

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 21 – Parâmetros estatísticos para a adsorção do glicerol a 60°C.

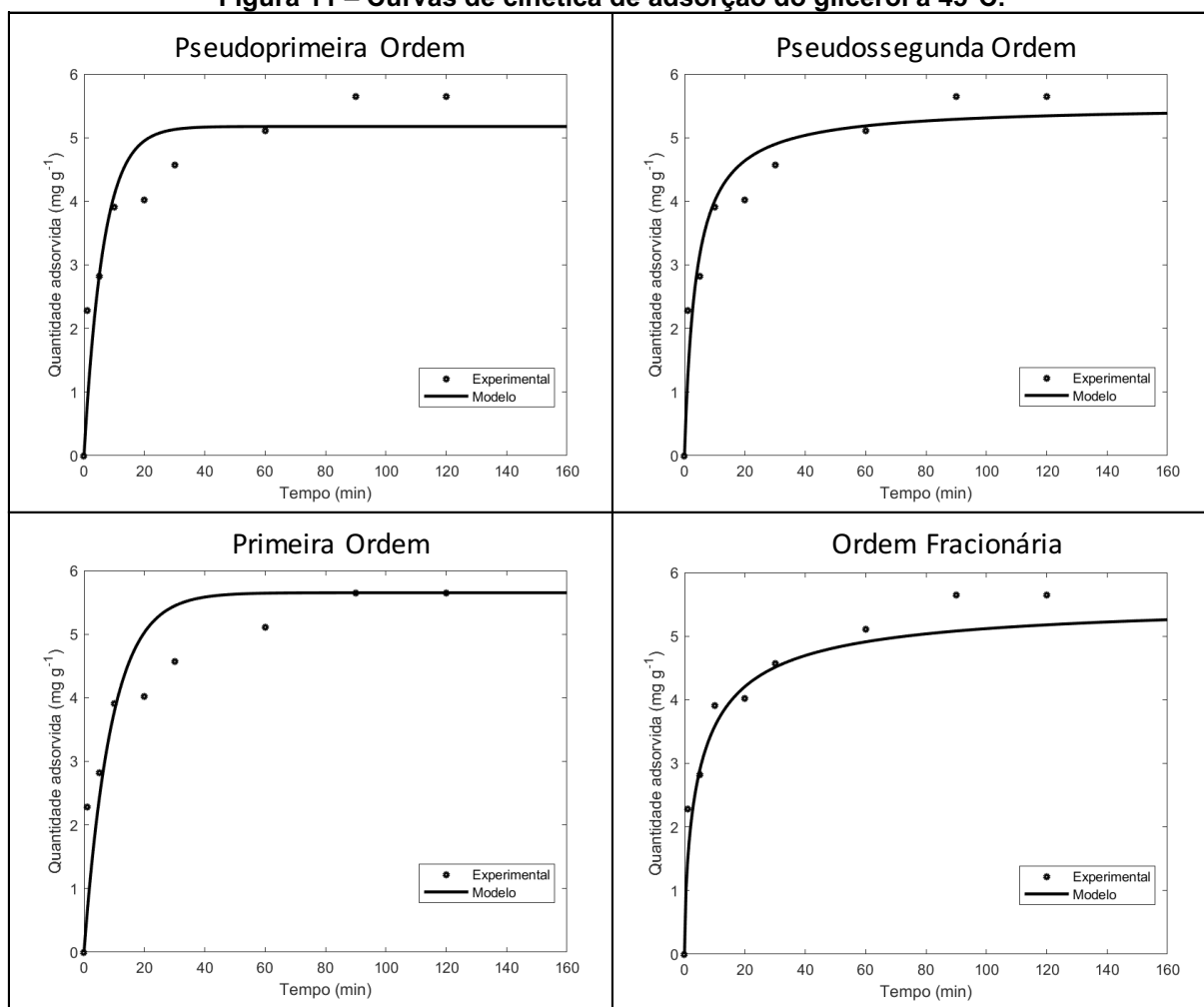
	Pseudoprimeira Ordem	Pseudossegunda Ordem	Primeira Ordem	Ordem Fracionária
X^2	0,2107	6,425E-02	0,2857	0,1430
MSE	0,1580	4,819E-02	0,2500	0,1073
RMSE	0,3975	0,2195	0,5000	0,3275
NRMSE	9,144E-02	5,049E-02	0,1150	7,534E-02
EF	0,9165	0,9745	0,8679	0,9433

Fonte: Autoria própria (2022).

Nota-se que o modelo de ordem fracionária foi o que exibiu melhor ajuste para a temperatura de 45°C, para a temperatura de 60°C o modelo de

pseudossegunda ordem se ajustou mais adequadamente, todavia para o período inicial de adsorção o modelo de ordem fracionária exibiu um bom ajuste, sendo importante para a determinação da constante cinética. Nas Figuras 11 e 12 na sequência são apresentados os gráficos da cinética de adsorção.

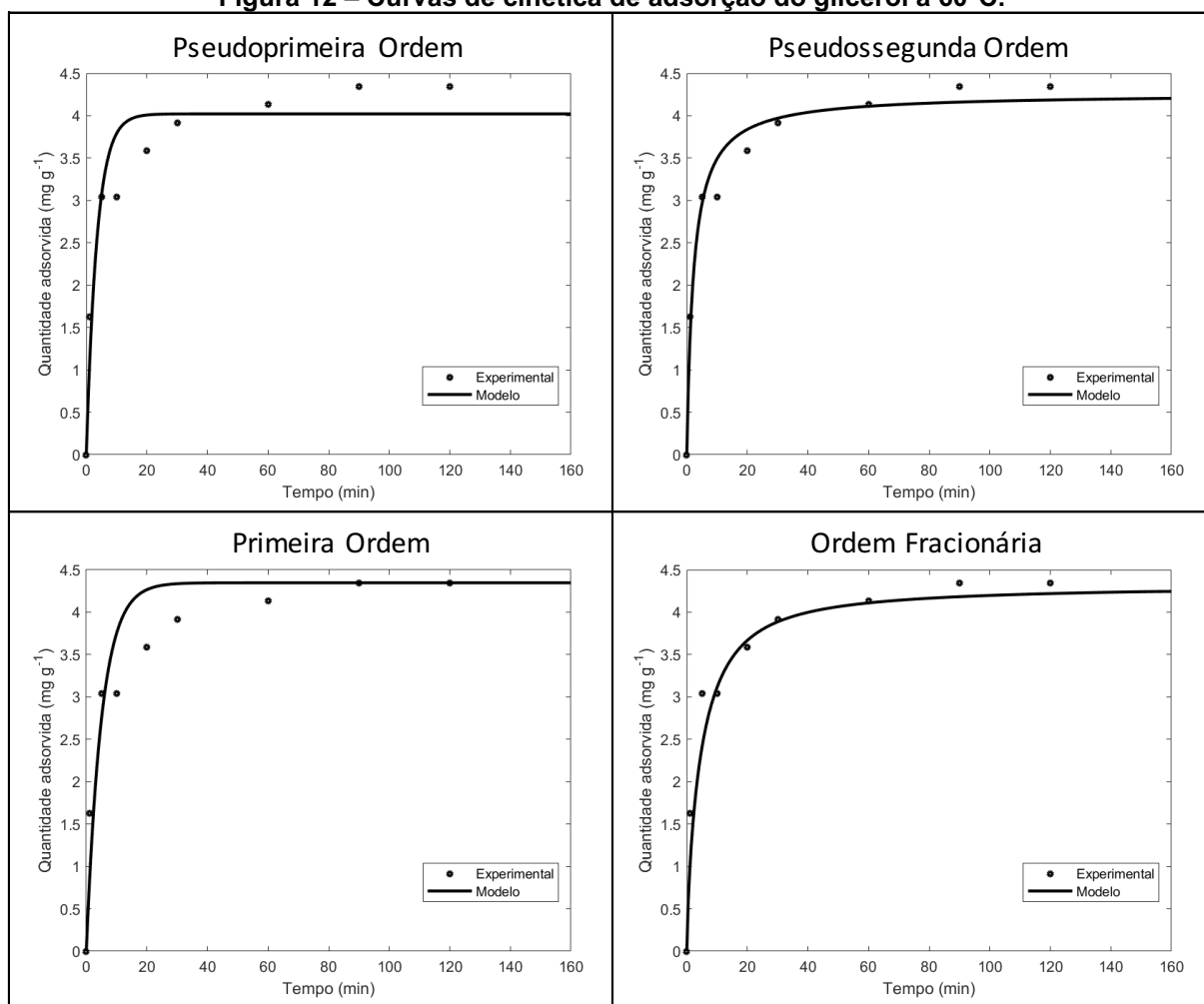
Figura 11 – Curvas de cinética de adsorção do glicerol a 45°C.



Nota: As curvas dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem foram feitas com os dados de Paschoal (2021).

Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 12 – Curvas de cinética de adsorção do glicerol a 60°C.



Nota: As curvas dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem foram feitas com os dados de Paschoal. (2021).

Fonte: Autoria própria (2022).

Os modelos clássicos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem são empregados para uma ampla gama de sistemas de adsorção. O modelo de pseudoprimeira ordem tende a se adequar ao estágio inicial de adsorção enquanto o modelo de pseudossegunda ordem prevê o comportamento em todo período de adsorção (SAHOO; PRELOT, 2020; REVELLAME *et al.*, 2020).

O modelo de pseudossegunda ordem segue como um dos modelos mais utilizados para descrever a cinética de adsorção (SIMONIN, 2016; REGAZZONI, 2019), porém para alguns sistemas outros modelos se ajustam de modo mais adequado. Os autores Largitte e Pasquier (2016) analisaram 10 modelos cinéticos para a adsorção do chumbo em carbono ativado de casca de coco e o modelo que demonstrou melhor ajuste foi o de Elovich.

A quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e , do modelo de pseudoprimeira ordem somente é precisamente determinada quando o processo de adsorção segue uma cinética de primeira ordem (SAHOO; PRELOT, 2020), e por mais que nos momentos iniciais o modelo de pseudoprimeira ordem mostre um bom ajuste, nas duas temperaturas analisadas neste trabalho, para o período total de adsorção, não exibiu um ajuste satisfatório quando comparado com os demais modelos.

Para o modelo de primeira ordem e ordem fracionária propôs-se utilizar o último valor como valor de equilíbrio, uma vez que esse se manteve constante a partir de 90 minutos de adsorção, sendo de 5,6518 mg g⁻¹ para 45°C e de 4,3475 mg g⁻¹ para 60°C.

Os valores dos testes estatísticos do modelo de ordem fracionária, sendo os mais próximos do modelo de pseudossegunda ordem, funcionam como um indicativo que o modelo de ordem fracionária, com os valores de α de 0,6202 para 45°C e 0,7708 para 60°C, pode ser empregado para descrever o processo de adsorção de modo satisfatório.

De modo geral, um aumento na temperatura altera a viscosidade do meio e aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato nos poros do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Neste caso estudado, o aumento na temperatura ocasionou uma diminuição na quantidade adsorvida, mesmo comportamento foi observado por Li *et al.* (2019) para a adsorção de glicerina utilizando uma resina com grupos amina, na qual uma menor temperatura resultou em melhor desempenho no processo de adsorção.

5.3 Extração de Compostos Antioxidantes

Na Tabela 22 os parâmetros ajustados para as equações de primeira ordem, So e MacDonald e ordem fracionária são exibidos e na Tabela 23 os valores dos parâmetros estatísticos χ^2 , MSE, RMSE, NRMSE e EF para as proporções de EtOH/H₂O de 70/30 e 95/05 (v/v), respectivamente.

Tabela 22 – Parâmetros ajustados das equações para a extração de compostos antioxidantes.

Modelo	Proporção EtOH/H ₂ O (v/v)	Parâmetros	Valores	Referências
Primeira Ordem	70/30	k	2,242E-02	ARANHA <i>et al.</i> (2021)
	95/05	k	2,900E-03	
So e MacDonald	70/30	C _e ^w	7,500E-06	ARANHA <i>et al.</i> (2021)
		C _e ^d	2,760E-07	
		k _w	2,240E-02	
		k _d	2,230E-02	
So e MacDonald	95/05	C _e ^w	2,330E-06	ARANHA <i>et al.</i> (2021)
		C _e ^d	2,690E-06	
		k _w	3,890E-03	
		k _d	2,190E-03	
Ordem Fracionária	70/30	α	0,9100	Autoria própria (2023)
		k	3,100E-02	
	95/05	α	0,9604	Autoria própria (2023)
		k	3,603E-03	

Fonte: Autoria própria (2023).

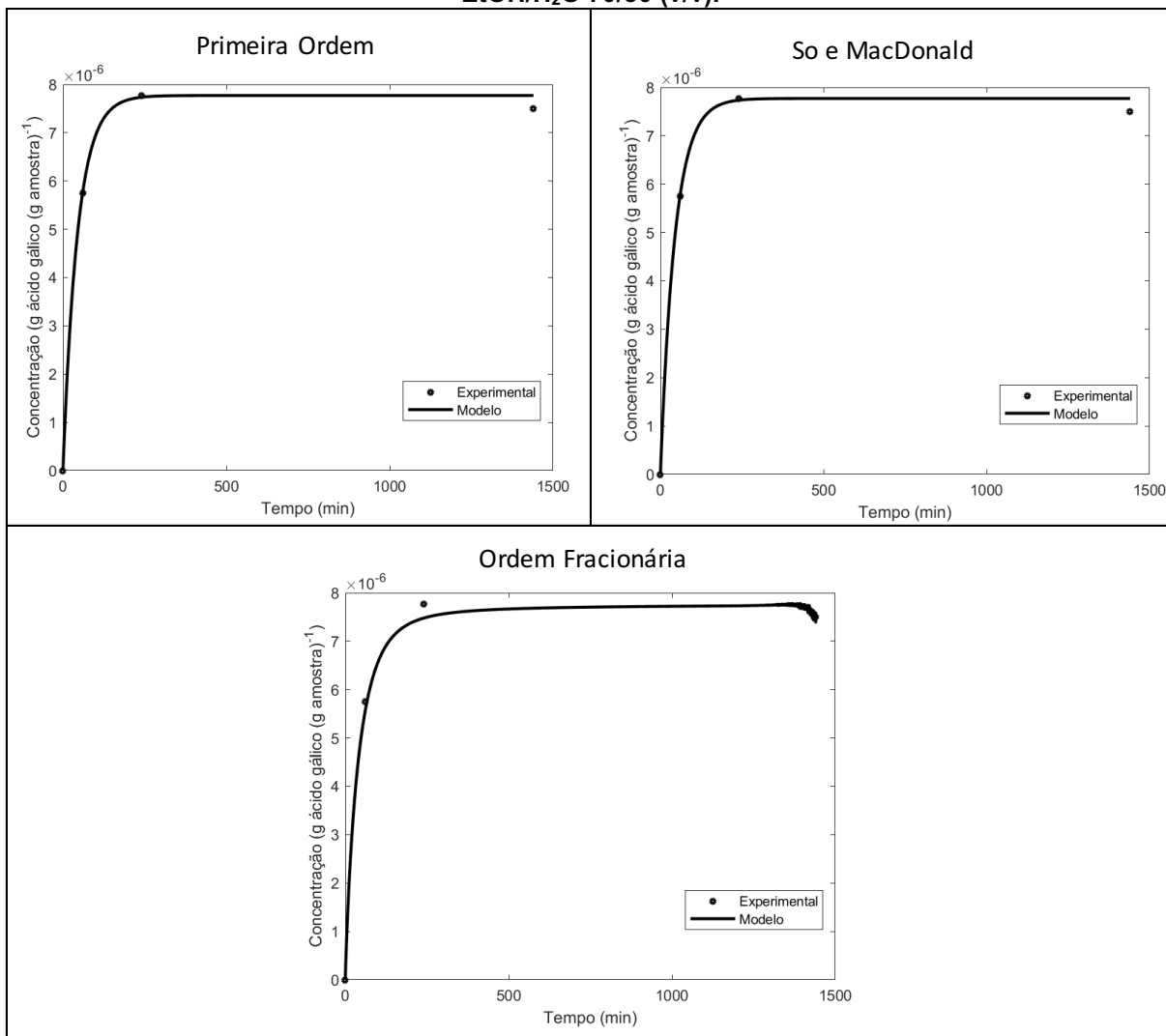
Tabela 23 – Parâmetros estatísticos para a extração.

Modelo	Proporção EtOH/H ₂ O (v/v)	χ ²	MSE	RMSE	NRMSE	EF	Referências
Primeira Ordem	70/30	2,590E-06	1,940E-06	1,400E-03	1,790E-02	0,9980	ARANHA <i>et al.</i> (2021)
	95/05	5,820E-06	4,370E-06	2,100E-03	4,160E-02	0,9870	
So e MacDonald	70/30	3,880E-14	1,940E-14	1,390E-07	1,790E-02	0,9980	ARANHA <i>et al.</i> (2021)
	95/05	5,540E-14	2,770E-14	1,660E-07	3,320E-02	0,9920	
Ordem Fracionária	70/30	1,285E-13	6,426E-14	2,535E-07	3,262E-02	0,9934	Autoria própria (2023)
	95/05	8,188E-14	4,094E-14	2,023E-07	4,033E-02	0,9882	

Fonte: Autoria própria (2023).

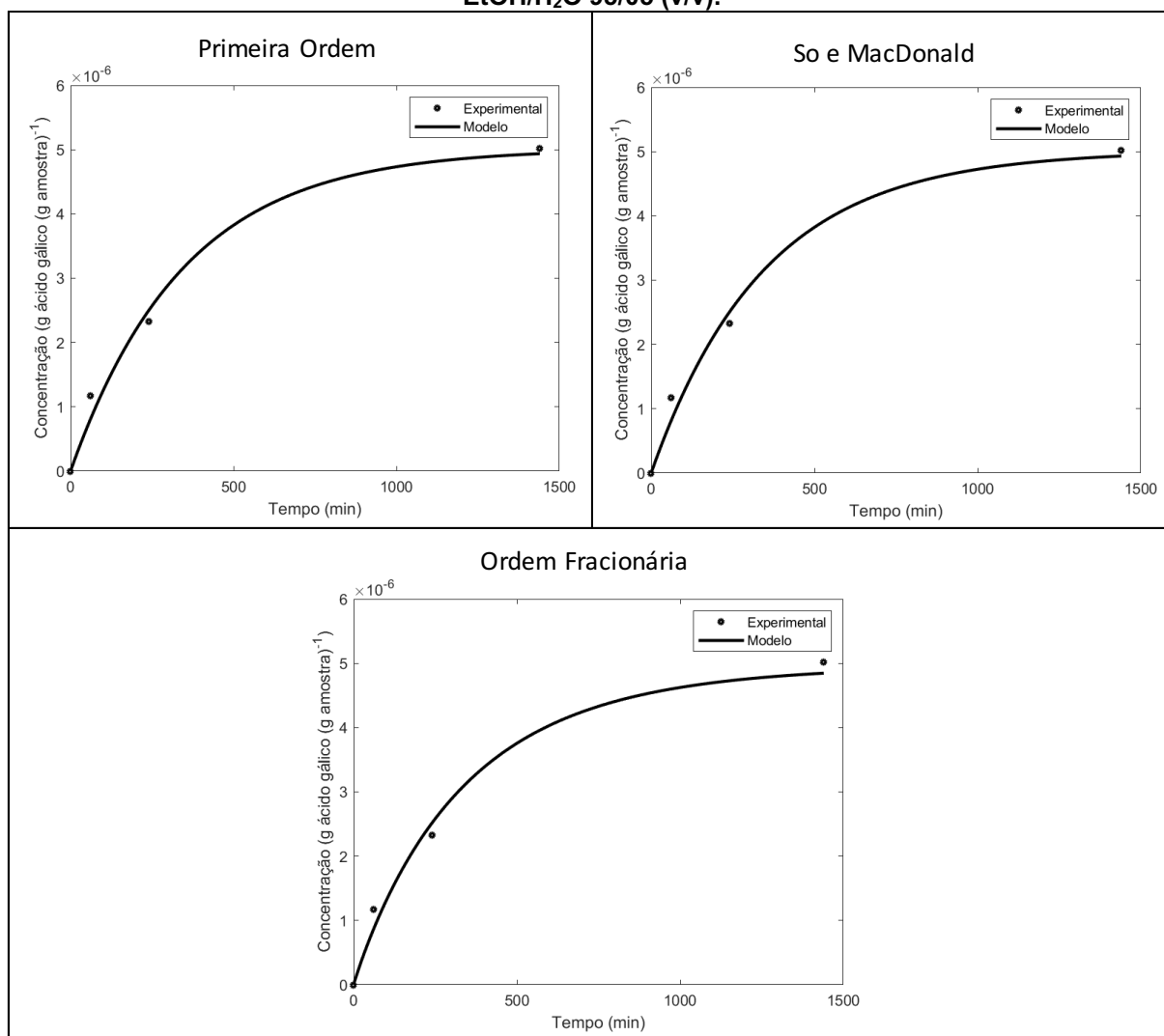
Nota-se pela Tabela 22 que a ordem da derivada no modelo de ordem fracionária aproxima-se de 1, ou seja, tende a se comportar como um modelo de primeira ordem. Na Tabela 23 verifica-se uma similaridade entre o desempenho dos modelos de primeira ordem e So e MacDonald para a proporção de solventes 70/30 (v/v) e, ainda, observa-se que o modelo de ordem fracionária teve o menor desempenho dos três para a ambas as proporções. As Figuras 13 e 14 representam os gráficos dos ajustes matemáticos.

Figura 13 – Curvas de extração de compostos antioxidantes para a proporção de solvente EtOH/H₂O 70/30 (v/v).



Nota: As curvas dos modelos de primeira ordem e So e MacDonald foram feitas com os dados de Aranha *et al.* (2021).
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 14 – Curvas de extração de compostos antioxidantes para a proporção de solvente EtOH/H₂O 95/05 (v/v).



**Nota: As curvas dos modelos de primeira ordem e So e MacDonald foram feitas com os dados de Aranha *et al.* (2021).
Fonte: Autoria própria (2023).**

O tipo de solvente utilizado para a extração de compostos bioativos possui impacto na eficiência da extração por causa da polaridade dos compostos e do solvente utilizado (DO *et al.*, 2013; ARANHA *et al.*, 2021) e por meio das Figuras 13 e 14 é possível verificar o comportamento distinto da cinética de extração.

No estudo de Wanyo *et al.* (2016) constatou-se que conforme a polaridade do solvente diminuía, no trabalho em questão água, etanol e acetona, a atividade antioxidante dos extratos de farelo de arroz, casca de arroz e casca de arroz moída também diminuía. Já em Ngo *et al.* (2017) a maior atividade antioxidante para extração de raiz de *Salacia chinensis* foi obtida quando se utilizou uma solução 50% de acetona, porém outros estudos com esse mesmo cultivar tiveram a maior

atividade antioxidante com outro solvente e os autores explicam que isso é devido à atividade antioxidante estar relacionada com demais grupos bioativos presentes na matriz.

Do modelo de So e MacDonald tem-se que os coeficientes k_w e k_d representam, respectivamente, a etapa de extração rápida (fase de lavagem) e a etapa de extração lenta (fase de difusão) e o fato de k_w ser maior que k_d indica que é a fase de lavagem que controla a extração, ou seja, o soluto na superfície é facilmente extraído pela passagem do solvente, não tendo a difusão papel fundamental (NAN *et al.*, 2018; ARANHA *et al.*, 2021). Ao analisar o modelo de ordem fracionária, a proximidade do parâmetro α da unidade demonstra que a difusão não é a limitante do processo.

Diferentes modelos matemáticos podem ser usados na simulação da cinética de extração; como os baseados na lei de Fick da difusão, os que adaptam a lei de velocidade da reação, tal qual o modelo de primeira ordem e modelos empíricos, como o de So e MacDonald aplicado nesse trabalho (XI; YAN; HE, 2014; CHAN; YUSOFF; NGOH, 2013; SO; MACDONALD, 1986).

Tanto que em alguns estudos para a avaliação da cinética de extração por solvente de mesmos constituintes utilizou-se diferentes modelos e os resultados obtidos foram satisfatórios. Como em Xi, Yan & He (2014) que utilizaram o modelo de So e MacDonald para a extração de compostos antioxidantes e cafeína de chá verde frente ao modelo derivado da segunda lei de Fick empregado por Ziaedini, Jafari & Zakeri (2010) para a extração desses mesmos compostos dessa mesma matriz, a diferença foi o tipo de solvente utilizado, sendo uma combinação de etanol e água no primeiro e somente água no segundo.

Segundo Oreopoulou *et al.* (2020), os dois modelos escolhidos para a modelagem cinética de extração por solvente de compostos fenólicos de orégano podem ser aplicados adequadamente, o modelo de Peleg (PELEG, 1988) e o modelo de difusão em dois passos. Em Ohale *et al.* (2022), o modelo de pseudossegunda ordem foi o que exibiu melhores valores de parâmetros estatísticos frente aos modelos de função hiperbólica, modelo de Elovich e pseudoprimeira ordem para a extração de óleo de semente de manga.

5.4 Considerações sobre os Processos de Secagem, Adsorção e Extração

Após analisar o desempenho do modelo de ordem fracionária para os três processos estudados nesse trabalho pode-se levantar algumas considerações.

Para a secagem, salvo alguns pontos de superfície com alto teor de umidade, e para a adsorção os valores de α foram menores que 1 representando um possível indicativo de que os processos são limitados pela difusão e que esta ocorre de modo mais lento do que o previsto pela lei de Fick.

Para a secagem, ainda, nota-se para os períodos de taxa decrescente de secagem, período observado para os dados do feijão e para aqueles sem umidificação do milho e do trigo, que o modelo de ordem fracionária, tal como o de Page, ajusta-se de maneira adequada ao processo, sendo que o de primeira ordem comporta-se de maneira satisfatória somente quando o período é de taxa constante de secagem, porém o que se observa, geralmente, na secagem de grãos é o período de taxa decrescente.

Já a extração demonstrou uma proximidade com a cinética de primeira ordem, pelos valores de α próximos de 1, tal fato pode ser atribuído ao fato de o milho utilizado como fonte de antioxidantes estar triturado. Dessa maneira, a difusão foi facilitada, o que não se pode afirmar para a secagem visto que os grãos se encontravam inteiros.

Para a secagem dos três grãos apresentados a generalização foi possível e resultou em equações polinomiais. A generalização para o processo de adsorção seria possível após ensaios em diferentes temperaturas para a obtenção de dados de equilíbrio e para a extração também não se realizou a generalização, pois as condições variáveis, diferente da secagem, não se encaixam como valores em uma equação.

6 CONCLUSÕES

Esse trabalho teve por objetivo modelar os processos de secagem de feijão, milho e trigo, de adsorção do glicerol e de extração sólido-líquido de compostos antioxidantes do farelo de milho por meio de derivada de ordem não inteira, utilizando para tanto a derivada de Caputo.

Para a secagem observou-se que para os três grãos analisados o modelo de ordem fracionária ajustou-se adequadamente. Com relação ao feijão, todas as

condições analisadas tiveram um bom desempenho com $\alpha < 1$; para o milho, aqueles que passaram por 11 minutos de umidificação prévia não se adaptaram ao proposto nesse trabalho $0 < \alpha \leq 1$. Já para o trigo, tanto alguns pontos com umidificação também não se ajustaram adequadamente. Associa-se tal comportamento ao fato de a superfície do material estar saturada, sendo, dessa forma, a convecção o fenômeno que controla o processo.

Desconsiderando os dados sem umidificação para o feijão, a generalização do parâmetro k indicou que esse pode ser obtido por meio de uma equação de primeiro grau. Já com o milho os dados considerados para a generalização foram os sem umidificação e o resultado foi uma equação do segundo grau. E para o trigo, obteve-se uma equação de primeiro grau para o grão sem umidificar e uma também de primeiro grau para o trigo úmido. Assumindo uma ordem média para cada grão, foi possível fazer a generalização de somente um parâmetro e esse função apenas de uma variável, nesse caso a temperatura.

Para a adsorção do glicerol, os valores de α foram menores que 1 e o ajuste foi adequado independente da temperatura, ou seja, diferente dos modelos tradicionais em que mecanismo que controla o processo vai determinar se o ajuste do modelo foi satisfatório.

Tais resultados demonstraram que o modelo de ordem fracionária pode ser usado de modo satisfatório para descrever a secagem e a adsorção. Com relação a extração de compostos antioxidantes, os valores de α foram menores que 1 porém aproximaram-se demasiadamente da ordem inteira, fazendo com que assim, os modelos de primeira ordem e ordem fracionária fossem similares, tal qual o modelo de So e MacDonald. E deste último, constatou-se a fase de lavagem é predominante, logo ocorre uma remoção rápida do soluto para o solvente, não sendo a difusão o mecanismo determinante no processo.

REFERÊNCIAS

- ADEWUYI, A. Chemically modified biosorbents and their role in the removal of emerging pharmaceutical waste in the water system. **Water**, v. 12, 2020. DOI: 10.3390/w12061551. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/6/1551>. Acesso em: 30 jun. 2022.
- AGU, C. M. *et al.* Extraction modeling, kinetics, and thermodynamics of solvent extraction of Irvingia gabonensis kernel oil, for possible industrial application. **Engineering Reports**, 2020. DOI: 10.1002/eng2.12306. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/eng2.12306>. Acesso em: 22 mai. 2023.
- ARANHA, A. C. R. **Avaliação da preservação da atividade antioxidante de sementes de milho submetidas à secagem contínua e intermitente**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.
- ARANHA, A. C. R. *et al.* Modelling of bioactive components extraction from corn seeds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 175, p. 339-347, 2021. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.09.021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876221003890>. Acesso em: 18 mai. 2022.
- BANWARTH-KUHN, M.; SINDI, S. How and why to build a mathematical model: a case study using prion aggregation. **Journal of Biological Chemistry**, v. 295(15), p. 5022-5035, 2020. DOI: 10.1074/jbc.REV119.009851. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32005659/>. Acesso em: 11 abr. 2022.
- BARTLETT, M. S. Properties of sufficiency and statistical tests. **Proceedings of the Royal Society**, v. 160, p. 268-282, 1937. DOI: 10.1098/rspa.1937.0109. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1937.0109>. Acesso em: 20 jun. 2022
- BRAGA, R. C. P.; RUIZ, S. P.; AQUINO, D. S. de. Drying kinetics and the effect of blanching pretreatment in the physical characteristics of the dehydrated banana. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 15, n. 2, p. 3628-3647, 2021. DOI: 10.3895/rbta.v15n2.13607. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/rbta/article/view/13607>. Acesso em: 16 mai. 2023.
- CAMARGO, R. de F. **Cálculo fracionário e aplicações**. 2009. Tese (Doutorado em Matemática) – Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- CAPUTO, M. Linear models of dissipation whose Q is almost frequency independent – II. **Geophysical Journal International**, v. 13, p. 529-539, 1967. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-246x.1967.tb02303.x>. Acesso em: 11 abr. 2022

CARVALHO, M. D. de; OTTONI, J. E. Introdução ao cálculo fracionário com aplicações. **Revista de Matemática de Ouro Preto**, v.1, p. 50-77, 2018.

CHAN, C. H.; YUSOFF, R.; NGOH, G. C. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. **Chemical Engineering Research and Design**. 2013. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.10.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876213003973>. Acesso em: 06 fev. 2023.

CHEKOL, E. T. *et al.* Experimental investigation of suitable thin layer drying curve to solar maize dryer assisted for biomass back-up heater. **Materials Today: Proceedings**. v. 46., p. 7389-7395, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.1123. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/349346717_Experimental_investigation_of_suitable_thin_layer_drying_curve_to_solar_maize_dryer_assisted_for_biomass_back-up_heater. Acesso em: 01 jun. 2022.

CORRÊA, V. H. *et al.* Modelagem da cinética de secagem intermitente de sementes de trigo. In: SEMINÁRIO DE EXTENSÃO E INOVAÇÃO E SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, XI e XXVI, 2021, Guarapuava. **Artigo**, p. 1-6. Disponível em: <https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2021>. Acesso em: 04 set. 2022.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DEFENDI, R. O. *et al.* Assessment of the initial moisture content on soybean drying kinetics and transport properties. **Drying Technology: An International Journal**. 2015. DOI: 10.1080/07373937.2015.1055496. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373937.2015.1055496?journalCode=ldrt20>. Acesso em: 02 mai. 2022.

DIKMEN, E. *et al.* Mathematical modelling of drying characteristics of medical plants in vacuum heat pump dryer. **International Journal of Ambient Energy**, 2018. DOI: 10.1080/01430750.2017.1423383. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01430750.2017.1423383?journalCode=taen20>. Acesso em: 16 mai. 2023.

DO, Q. D. *et al.* Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoids content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*. **Journal of Food and Drug Analysis**. 2013. DOI: 10.1016/j.jfda.2013.11.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1021949813001348>. Acesso em: 20 mar. 2023.

DORAN, P. M. Chapter 11 – Unit Operations. In: **Bioprocess engineering principles**. 2 ed. p. 445-595. 2013. DOI: 10.1016/B978-0-12-220851-5.00011-3.

ERENTURK, K.; KOSE, B.; ERENTURK, S. Fractional order calculus approach for drying modeling of eggplants. **Food Science and Technology International**, p. 1-9,

2019. DOI: doi/10.1177/1082013219895852. Disponível em: Fractional order calculus approach for drying modeling of eggplants - Koksal Erenturk, Bircan Kose, Saliha Erenturk, 2020 (sagepub.com). Acesso em: 04 nov. 2021.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.

FERREIRA, A. S *et al.* Equilibrium and kinetic modeling of adsorption: evaluating the performance of an adsorbent in softening water for irrigation and animal consumption. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 6, 0. 1752-1766, 2019. DOI: 10.21577/1984-6835.20190123. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v11n6a08.pdf>. Acesso em: 19 mai. 2023.

FINKLER, T. F. *et al.* Comparison between phenomenological and empirical models for polymerization processes control. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 39, p. 1119 – 1124, 2006. DOI: 10.3182/20060402-4-BR-2902.01119. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474667016354842>. Acesso em: 28 ago. 2022.

FONSECA, J. S. da; MARTINS, G. de A. **Curso de Estatística**. 6 ed. São Paulo: Editora Atlas S.A., 2011.

FRANCO, I. C. Modelagem e simulação: processos químicos. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 07, n. 04, 2021. DOI: 10.18540/jcecvl7iss4ppfrancoic2021-01. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/13097>. Acesso em: 04 jun. 2022.

GONZÁLEZ-LÓPEZ, M. E. *et al.* A critical overview of adsorption models linearization: methodological and statistical inconsistencies. **Separation & Purification Reviews**, 2021. DOI: 10.1080/15422119.2021.1951757. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15422119.2021.1951757>. Acesso em: 27 jun. 2022.

HAZLI, U. H. A. M. *et al.* Solid-liquid extraction of bioactive compounds with antioxidant potential from *Alternanthera sesillis* (red) and identification of the polyphenols using UHPLC-QqQ-MS/MS, **Food Research International**, 2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.08.094. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996918307099>. Acesso em: 08 set. 2022.

HOAN, L. V. C. *et al.* A new fractional-order compartmental disease model. **Alexandria Engineering Journal**, v. 59, p. 3187-3196, 2020. DOI: 10.1016/j.aej.2020.07.040. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016820303641>. Acesso em: 18 mar. 2022.

HU, H.; XU, K. Physicochemical technologies for HRP and risk control. **High-Risk Pollutants in Wastewater**. cap. 8, p. 169-207, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128164488000083>. Acesso em: 27 abr. 2022.

KALETA, A. *et al.* Evaluation of drying models of apple (var. Ligol) dried in a fluidized bed dryer. **Energy Conversion and Management**, v. 67, p. 179-183, 2013. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.11.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890412004475>. Acesso em: 06 mai. 2022.

KANG, J. *et al.* Numerical modeling and experimental validation of anomalous time and space subdiffusion for gas transport in porous coal matrix. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 100, p. 747-757, 2016. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.04.110. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0017931016304884>. Acesso em: 21 out. 2022.

KASHANINEJAD, M. *et al.* Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 98-108, 2007. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877405006424>. Acesso em: 07 set. 2022.

KENENI, Y. G.; HVOSLEF-EIDE, A. K.; MARCHETTI, J. M. Mathematical modelling of the drying kinetics of *Jatropha curcas* L. seeds. **Industrial Crops & Products**, v. 132, p. 12-20, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.02.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669019301049?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mai. 2023.

KOMOLAFE, C. A. *et al.* Modelling of moisture diffusivity during solar drying of locust beans with thermal storage material under forced and natural convection mode. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 15, 2019. DOI: 10.1016/j.csite.2019.100542. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214157X19303235?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mai. 2023.

KUMAR, M. *et al.* Thermal performance and kinetic analysis of vermicelli drying inside a greenhouse for sustainable development. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 44, 2021. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101082. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213138821000928?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mai. 2023.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p.495-504, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876216000691>. Acesso em: 12 dez. 2022.

LI, R. *et al.* Study on the adsorption behavior of glycerin from fatty acid methyl esters by a tertiary amine-type anion exchange resin. **Journal of Chromatography A**, v. 1586, p. 62-71, 2019. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.11.079. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021967318315048>. Acesso em: 05 dez. 2022.

MÄKINEN, V.; VILKKO, M. The modelling and simulation of a drying process in a poultry by-product processing plant. **IFAC PapersOnLine**, v. 53-2, p. 16858-16865, 2020. DOI: 10.1016/j.ifacol.2020.12.1194. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405896320315895>. Acesso em: 21 mar. 2022.

MARDANEH, E. *et al.* A decision support system for grain harvesting, storage, and distribution logistics. **Knowledge-Based Systems**, v. 223, 2021. DOI: 10.1016/j.knosys.2021.107037. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950705121003002>. Acesso em: 19 set. 2022.

MARIN, P. *et al.* Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g. **ENGEVISTA**, v. 17, p. 59-68, 2015. Disponível em: <https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/9006>. Acesso em: 27 jun. 2022.

MARTINS, F. P. *et al.* Drying: a review. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 4, 2020. DOI: 10.18540/jcecvl6iss4pp0600-0607i. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/11743>. Acesso em: 28 ago. 2022.

MATIAS, G. de S. *et al.* The fractional calculus in studies on drying: a new kinetic semi-empirical model for drying. **Journal of Food Process Engineering**. e12955, 2018. DOI: 10.1111/jfpe.12955. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfpe.12955>. Acesso em: 04 nov. 2021.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. 7 ed. Cidade do México: McGraw-Hill Interamericana, 2007.

MEISAMI-ASL, E. *et al.* Determination of suitable thin layer drying curve model for apple slices (variety-Golab). **Plant Omics Journal**, p. 103-108, 2010. Disponível em: https://www.pomics.com/meisami_3_3_2010_103_108.pdf. Acesso em: 03 mai. 2022.

METZLER, R.; KLAFTER, J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. **Physics Reports**, v. 339, p. 1-77, 2000. DOI: 10.1016/S0370-1573(00)00070-3. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0370157300000703?via%3Di> hub. Acesso em: 21 out. 2022.

MIANO, A. C.; AUGUSTO, P. E. D. The hydration of grains: a critical review from description of phenomena to process improvements. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 00, 2017. DOI: 10.1111/1541-4337.12328.

Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1541-4337.12328>. Acesso em: 27 jun. 2022.

MISHRA, P.; KUMAR, V.; RANA, K. P. S. A fractional order fuzzy PID controller for binary distillation column control. **Expert Systems with Applications**, v. 42, p.8533-8549, 2015. DOI: 10.1016/j.eswa.2015.07.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957417415004686>. Acesso em: 02 mai. 2022.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e probabilidade para engenheiros**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.

MUFARI, J. R. *et al.* Bioactive compounds extraction from malted quinoa using water-ethanol mixtures under subcritical conditions. **LWT**, v. 138, 2021. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.110574. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/347081305_Bioactive_compounds_extraction_from_malted_quinoa_using_water-ethanol_mixtures_under_subcritical_conditions. Acesso em: 10 set. 2022.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 3 ed. CRC Press. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420017618>.

NADEEM, M. A. *et al.* Common bean as a potential crop for future food security: an overview of past, current and future contributions in genomics, transcriptomics, transgenics and proteomics. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**. p. 758-786, 2021. DOI: 10.1080/13102818.2021.1920462. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/13102818.2021.1920462>. Acesso em: 14 mai. 2022.

NAN, G. *et al.* Solid-liquid extraction of daidzein and genistein from soybean: kinetic modeling of influential factors. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**. 2018. DOI: 10.1080/10826068.2018.1525565. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10826068.2018.1525565>. Acesso em: 20 mar. 2023.

NASCIMENTO, F. M; DEFENDI, R. O. Análise da preservação da atividade antioxidante de feijão submetido ao processo de secagem intermitente. SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, XXIV, 2019, Pato Branco, **Artigo**. Disponível em: <https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2019>. Acesso em: 04 set. 2022.

NASCIMENTO, R. F. do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGO, T. V. *et al.* Impacto f diferente extraction solvents on bioactive compounds and antioxidant capacity from the root of *Salacia chinensis* L. **Journal of Food Quality**. 2017. DOI: 10.1155/2017/9305047. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jfq/2017/9305047/>. Acesso em: 20 mar. 2023.

NICOLIN, D. J. *et al.* Mathematical modeling of soybean drying by a fractional-order kinetic model. **Journal of Food Process Engineering**, e12655, 2017. DOI: 10.1111/jfpe.12655. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfpe.12655>. Acesso em: 04 nov. 2021.

OHALE, P. E. *et al.* Solvent extraction of oil from three cultivars of Nigerian mango seed kernel: process modeling, GA – optimization, nonlinear kinetics and comparative characterization. **Applied Food Research**, v. 2, 100227, 2022. DOI: 10.1016/j.afres.2022.100227. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772502222001822>. Acesso em: 08 fev. 2022.

OLIVEIRA, H. S. **Introdução ao cálculo de ordem arbitrária**. 2010. Dissertação (Mestrado em Matemática) - Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ONWUDE, D. I. *et al.* Modeling the thin-layer drying of fruits and vegetables: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, 2016. DOI: 10.1111/1541-4337.12196. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1541-4337.12196>. Acesso em: 16 mai. 2023.

OREOPOULOU, A. *et al.* Hydro-alcoholic extraction kinetics of phenolics from oregano: optimization of the extraction parameters. **Food and Bioprocess Processing**, v. 123, p. 378-389, 2020. DOI: 10.1016/j.fbp.2020.07.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096030852030479X>. Acesso em: 08 fev. 2023.

OROIAN, M.; ESCRICHE, I. Antioxidants: characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v. 74, p. 10-36, 2015. DOI: 10.1016/j.foodres.2015.04.018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996915001817>. Acesso em: 06 set. 2022.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. M. S. Thesis – Purdue University, West Lafayette, 1949. Disponível em: <https://docs.lib.purdue.edu/dissertations/AAI1300089/>. Acesso em: 21 out. 2021.

PASCHOAL, S. M. **Estudo da purificação de biodiesel utilizando membranas poliméricas e farelo de semente de maracujá como biossorvente**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.

PASCHOAL, S. M. *et al.* Application of passion fruit seed meal in alternative biodiesel purification process: study of glycerol adsorption mechanism and incorporation into polymeric membrane. **Biofuels**, 2023. DOI: 10.1080/17597269.2023.2194117. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17597269.2023.2194117>. Acesso em: 29 mar. 2023.

PELEG, M. An empirical model for description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, 1988. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>. Acesso em: 08 fev. 2023.

RAFIEE, S.; KEYHANI, A.; JAFARI, A. Modeling effective moisture diffusivity of wheat (Tajan) during air drying. **International Journal of Food Properties**, p. 223-232, 2008. DOI: 10.1080/10942910701291858. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10942910701291858>. Acesso em: 30 mai. 2022

RASHID, M. T. *et al.* Modeling the drying of ultrasound and glucose pretreated Sweet potatoes: the impact on phytochemical and function groups. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 68, 2020. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105226. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417720305885>. Acesso em: 21 mar. 2022.

RAZOLA-DÍAZ, M. del C. *et al.* Mathematical modeling of drying kinetics of avocado peels and its influence on flavan-3-ols content and antioxidant activity. **LWT**, v. 176, 2023. DOI: 10.1016/j.lwt.2023.114552. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643823001317?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mai. 2023.

REGAZZONI, A. E. Adsorption kinetics at solid/aqueous solution interfaces: on the boundaries of the pseudo-second order rate equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124093. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775719310854>. Acesso: 12 dez. 2022.

REVELLAME, E. D. *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: a review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, 2020. DOI: 10.1016/j.clet.2020.100032. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266679082030032X>. Acesso em: 07 dez. 2022.

ROBERTS, J. S.; KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 460-465, 2008. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.05.030. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877408002549>. Acesso em: 16 mai. 2023.

RODRIGUES, A. E.; MINCEVA, M. Modelling and simulation in Chemical engineering: tools for process innovation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 29, p. 1167-1183, 2005. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2005.02.029. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0098135405000098>. Acesso em: 21 mar. 2022.

ROSTAMI, H.; GHARIBZAHEDI, S. M. T. Mathematical modeling of mucilage extraction kinetic from the waste hydrolysates of fruiting bodies of zizyphus jujuba mill. **Journal of Food Processing and Preservation**, 2017. DOI: 10.1111/jfpp.13064. Disponível em: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jfpp.13064>. Acesso em: 10 set. 2022.

SABAREZ, H. Advanced drying technologies of relevance in the food industry. **Innovative Food Processing Technologies**, p. 64-81, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.23042-4. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/340922222_Advanced_Drying_Technologies_of_Relevance_in_the_Food_Industry. Acesso em: 21 mar. 2022.

SADAKA, S. Impact of grain layer thickness on rough rice drying kinetics parameters. **Case Studies in Thermal Engineering**, 2022. DOI: 10.1016/j.csite.2022.102026. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214157X22002726#!>. Acesso em: 06 mai. 2022.

SAHA, D.; GRAPPE, H. A. Adsorption properties of activated carbon fibers. **Activated Carbon Fiber and Textiles**, p. 143-165, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-08-100660-3.00005-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081006603000055?via%3Dihub>. Acesso em: 19 mai. 2023.

SAHOO, T. R.; PRELOT, B. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In: AGUILERA, D. R. *et al.* **Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants**, p. 161-222, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128184899000074>. Acesso em: 08 nov. 2022.

SAHU, O.; SINGH, N. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. In: ISLAM, S. U.; BUTOLA, B.S. **The impact and prospects of green chemistry for textile technology**. Woodhead Publishing, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081024911000137>. Acesso em: 27 jun. 2022.

SANDOUQA, A.; AL-SHANNAG, M.; AL-HAMAMRE, Z. Biodiesel purification using biomass-based adsorbent manufacture from delignified olive cake residues. **Renewable Energy**, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2019.11.009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960148119316842>. Acesso em: 28 abr 2022.

SANTANA, F. C. de O. *et al.* Effect of separation methods on the drying kinetics of organic pitaya (*Hylocereus undatus* [Haw.] Britton & Rose) seed. **LWT**, v. 153, 2022. DOI: 10.1016/j.lwt.2021.112353. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643821015061?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mai. 2023.

SENAR. Serviço Nacional de Aprendizagem Rural. **Grãos: armazenamento de milho, soja, feijão e café**. Brasília: Senar, 2018.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, p. 591-611, 1965. DOI: 10.1093/biomet/52.3-4.591. Disponível em: <https://academic.oup.com/biomet/article-abstract/52/3-4/591/336553>. Acesso em: 20 jun. 2022.

SHEWRY, P. R.; HEY, S. J. The contribution of wheat to human diet and health. **Food and Energy Security**, p. 178-202, 2015. DOI: 10.1002/fes3.64. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/fes3.64>. Acesso em: 20 jun. 2022.

SHOKRY, A. *et al.* A machine learning-based methodology for multi-parametric solution of Chemical processes operation optimization under uncertainty. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131632. Disponível em: <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/360198?show=full>. Acesso em: 27 jun. 2022.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.04.079. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894716305290>. Acesso em: 12 dez. 2022.

SO, G. C.; MACDONALD, D. G. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, 1986. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.5450640112>. Acesso em: 06 fev. 2023.

TEODORO, G. S.; OLIVEIRA, D. S.; OLIVEIRA, E. C. de. Sobre derivadas fracionárias. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, p. e2307, 2018. DOI: 10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0213. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbef/a/nJX896V8qkcWGH3GZ4z48pJ/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 20 out. 2021.

THABET, S.T. M. *et al.* Study of transmission dynamics of COVID-19 mathematical model under ABC fractional order derivative. **Results in Physics**, v. 19, 103507, 2020. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103507. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379720319598>. Acesso em: 18 mai. 2022.

TURAN, O. Y.; FIRATLIGIL, F. E. Modelling and characteristics of thin layer convective air-drying of thyme (*Thymus vulgaris*) leaves. **Czech Journal of Food Science**, v. 37, 2019. DOI: 10.17221/243/2017-CJFS. Disponível em: http://cjfs.agriculturejournals.cz/artkey/cjf-201902-0007_modelling-and-characteristics-of-thin-layer-convective-air-drying-of-thyme-thymus-vulgaris-leaves.php. Acesso em: 16 mai. 2023.

VERMA, L. R. *et al.* Effects of drying air parameters on rice drying models. **Transactions of the ASAE**, v. 28, p. 296-301, 1985. DOI: 10.13031/2013.32245. Disponível em: <https://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=32245>. Acesso em: 09 jun. 2022.

WANYO, P. *et al.* Bioactive compounds and antioxidant properties of different solvent extracts derived from Thai rice by-products. **Applied Biological Chemistry**. 2016. DOI: 10.1007/s13765-016-0173-8. Disponível em: <https://appliedbiolchem.springeropen.com/articles/10.1007/s13765-016-0173-8>. Acesso em: 20 mar. 2023.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Divison**, v. 89, p. 31-39, 1963. Disponível em: <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/JSEDAI.0000430>. Acesso em: 10 set. 2022.

WEI, S. *et al.* Simulation and experimental studies of heat and mass transfer in corn kernel during hot air drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 117, p. 360-372, 2019. DOI: 10.1016/j.fbp.2019.08.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960308519305036>. Acesso em: 31 mai. 2022.

XI, J.; YAN, L.; HE, L. Pressure-dependent kinetic modeling of solid-liquid extraction of the major green tea constituents. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 155-159, 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.06.043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586614003918>. Acesso em: 06 fev. 2023.

XI, J.; LUO, S. Pressure-enhanced solid-liquid extraction of rutin from Chinese scholar-tree flower: kinetic modeling of influential factors. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 809-816, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.11.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586615303300?via%3Di> hub. Acesso em: 22 mai. 2023.

YAASHIKAA, P. R. *et al.* Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: a review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. **Journal of Hazardous Materials**, v. 420, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126596. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389421015612>. Acesso em: 30 jun. 2022.

YANG, B. *et al.* Adaptive fractional-order PID control of PMSG-based wind energy conversion system for MPPT using linear observers. **International Transactions on Electrical Energy Systems**, e2697, 2018. DOI: 10.1002/etep.2697. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/etep.2697>. Acesso em: 29 abr. 2022.

YUSUF, A. *et al.* Mathematical modeling of pine wilt disease with Caputo fractional operator. **Chaos, Solitons and Fractals**, v. 143, 110569, 2021. DOI: 10.1016/j.chaos.2020.110569. Disponível em:

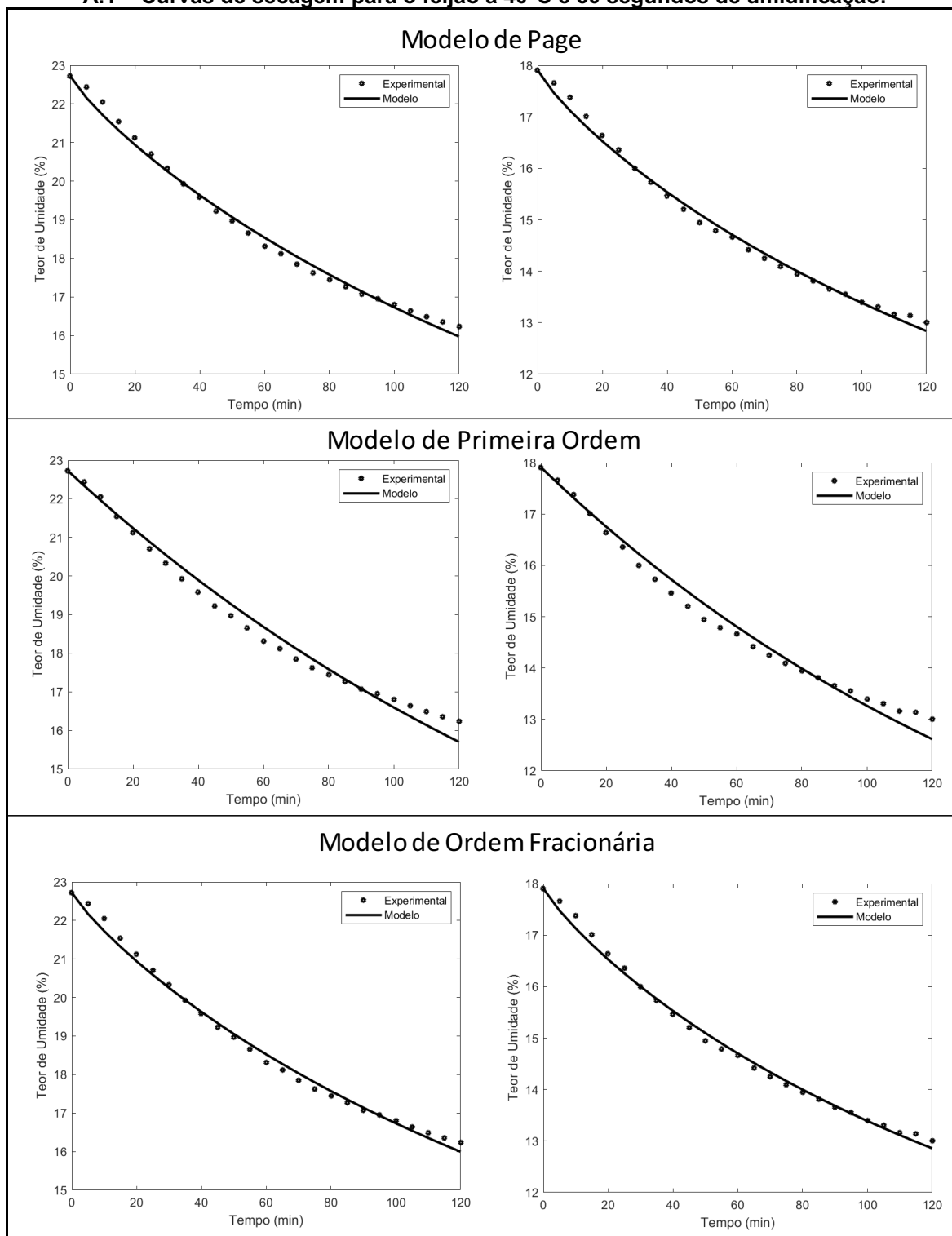
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960077920309607>. Acesso em: 18 mar. 2022.

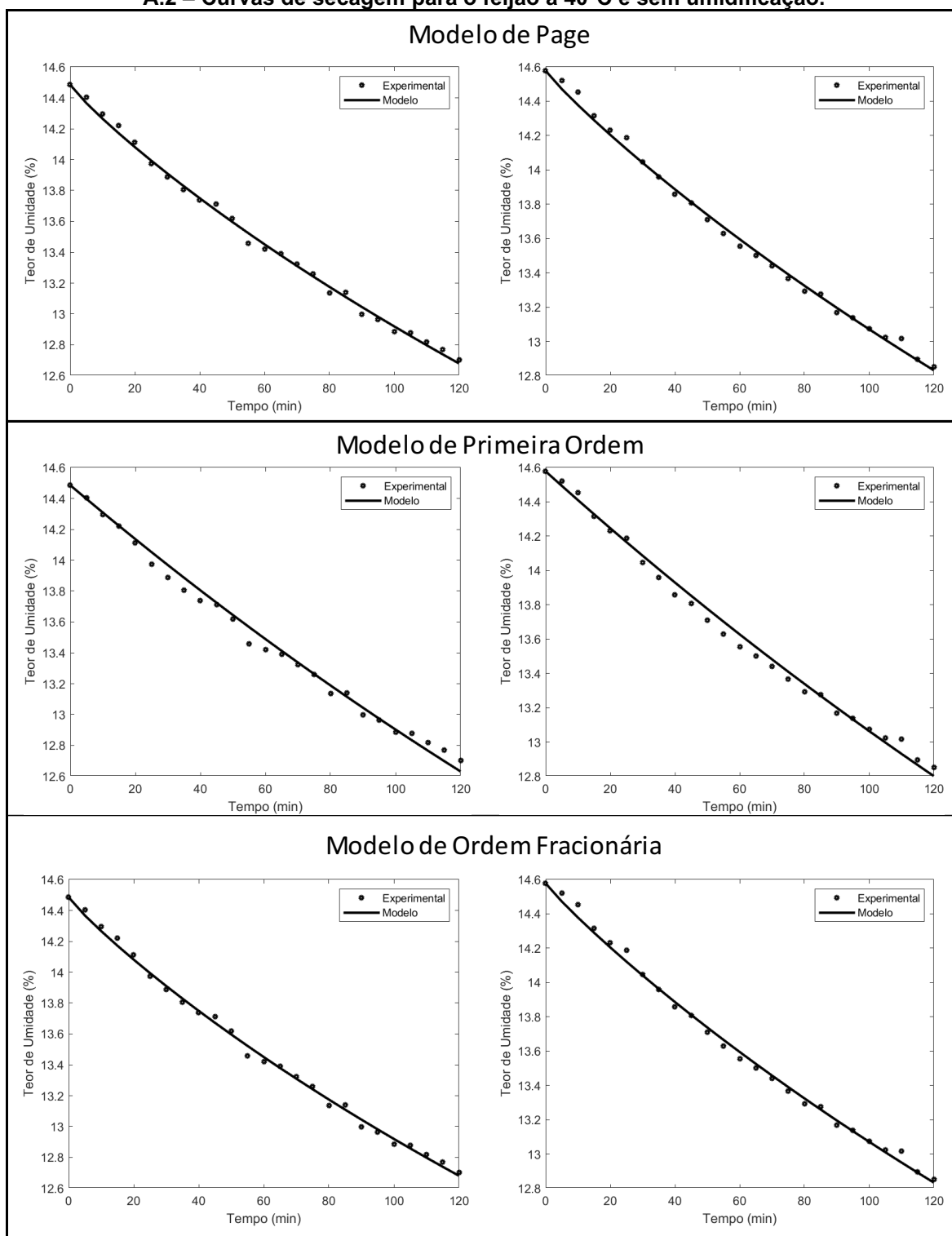
ZHANG, Q. A. *et al.* Mathematical modeling of debittered apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernels during thin-layer drying. **CyTA – Journal of Food**, v. 14, n. 4, p. 509-517, 2016. DOI: 10.1080/19476337.2015.1136843. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19476337.2015.1136843>. Acesso em: 16 mai. 2023.

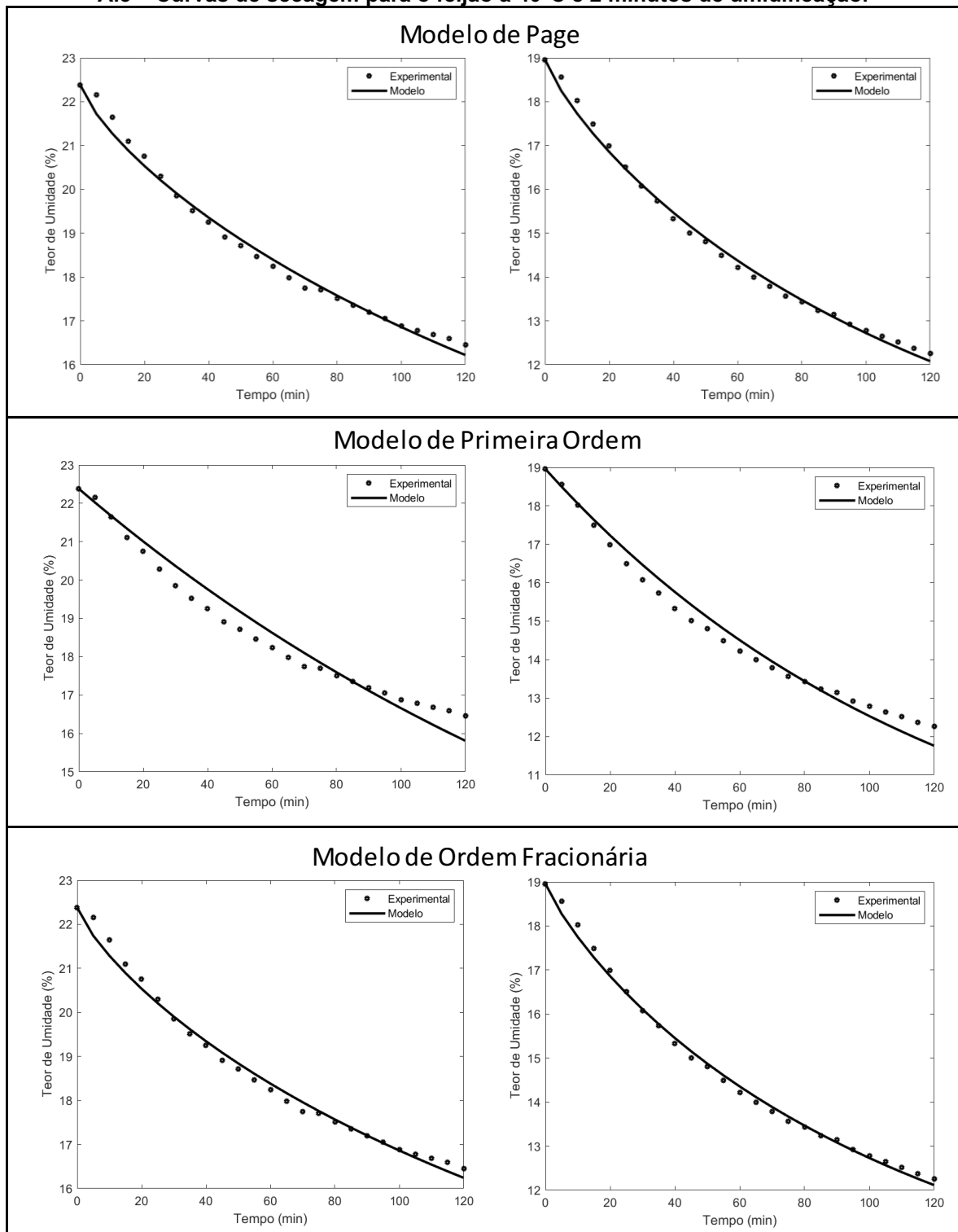
ZHANG, Q. W.; LIN, L. G; YE, W. C. Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review. **Chinese Medicine**, 2018. DOI: 10.1186/s13020-018-0177-x. Disponível em: <https://cmjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13020-018-0177-x>. Acesso em: 08 set. 2022.

ZIAEDINI, A.; JAFARI, A.; ZAKERI, A. Extraction of antioxidants and caffeine from green tea (*Camelia sinensis*) leaves: kinetics and modeling. **Food Science and Technology International**, 2010. DOI: 10.1177/1082013210367567. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21339166/>. Acesso em: 08 fev. 2023.

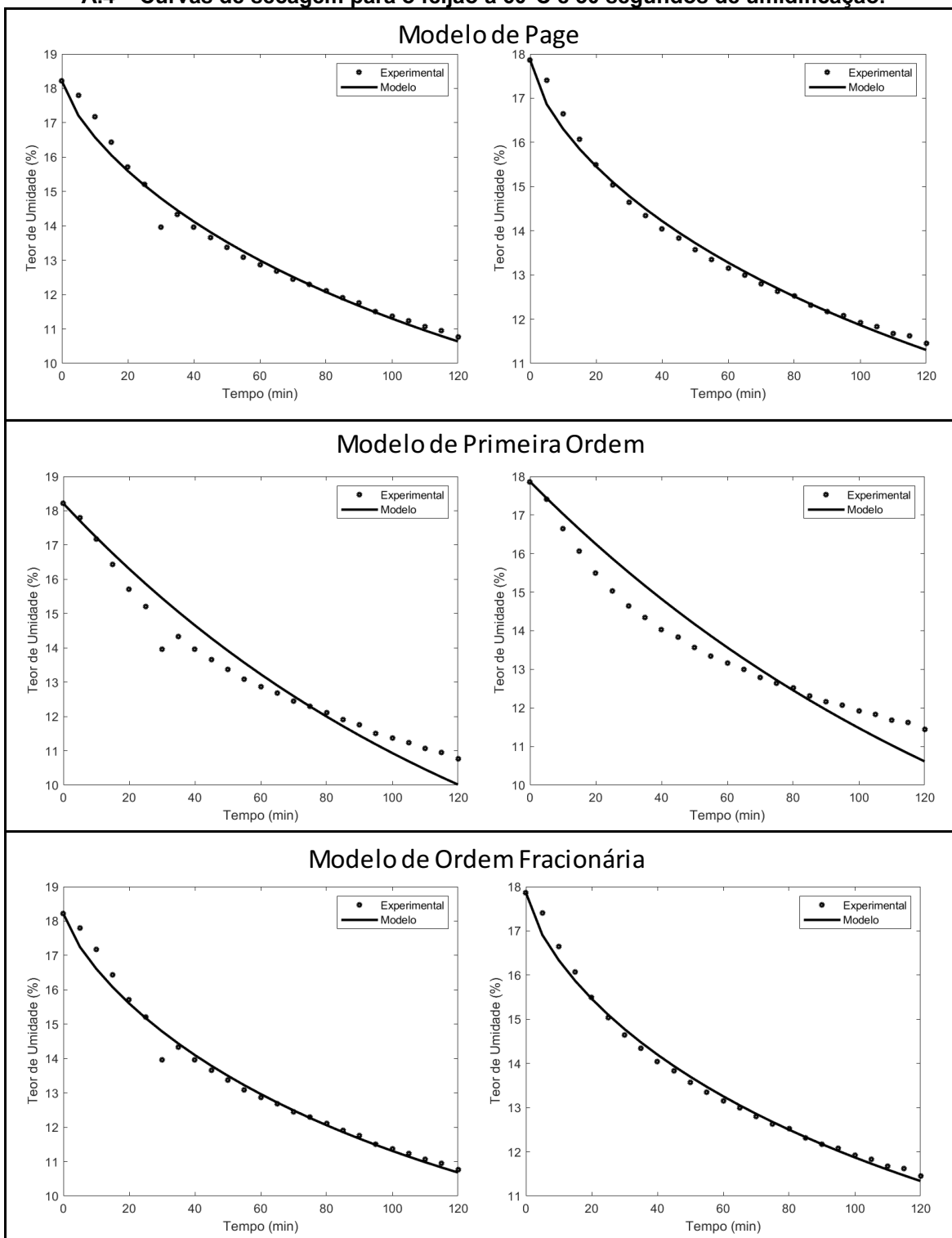
**APÊNDICE A – FIGURAS DOS AJUSTES DO MODELO DE PAGE, PRIMEIRA
ORDEM E ORDEM FRACIONÁRIA PARA A SECAGEM**

A.1 – Curvas de secagem para o feijão a 40°C e 30 segundos de umidificação.

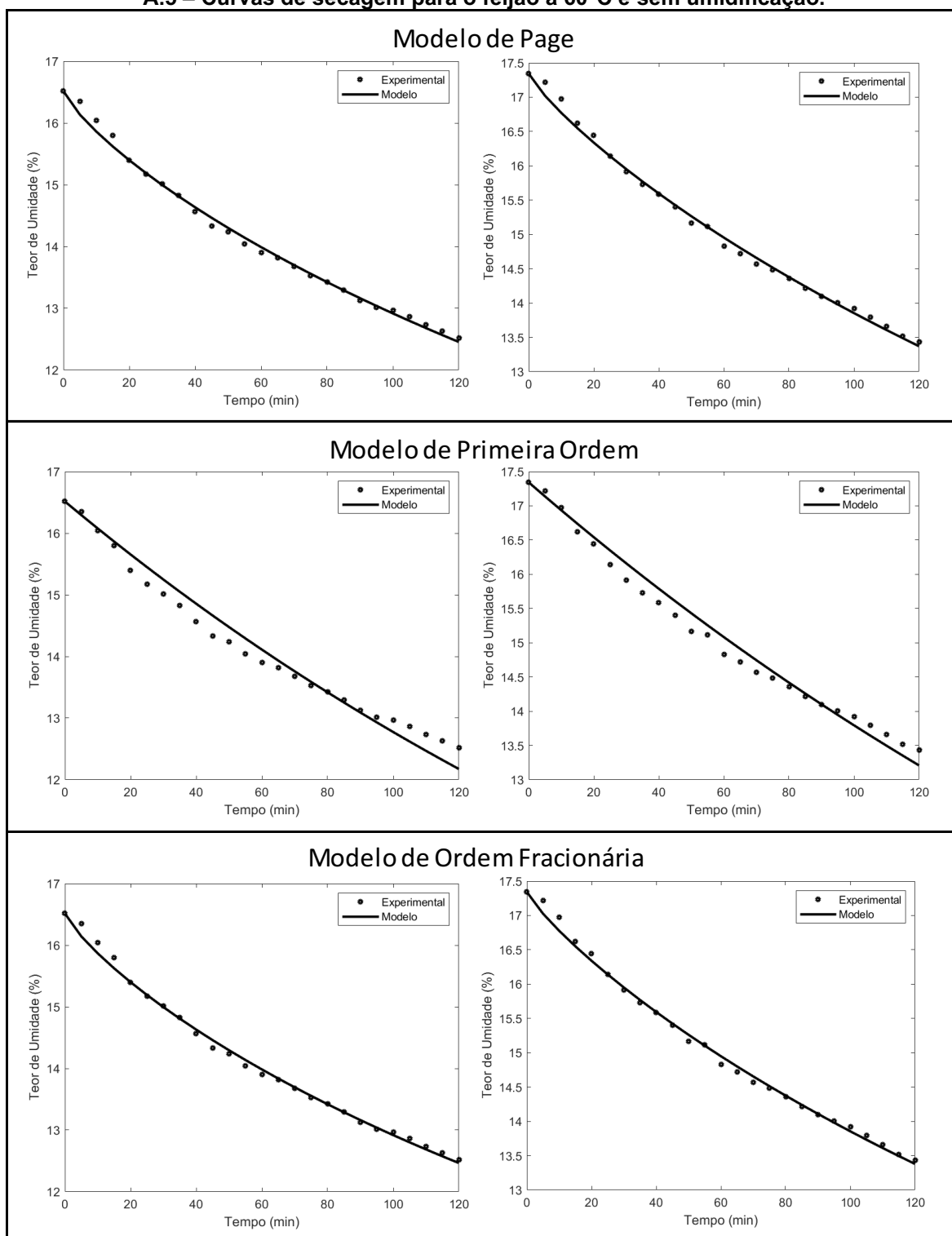
A.2 – Curvas de secagem para o feijão a 40°C e sem umidificação.

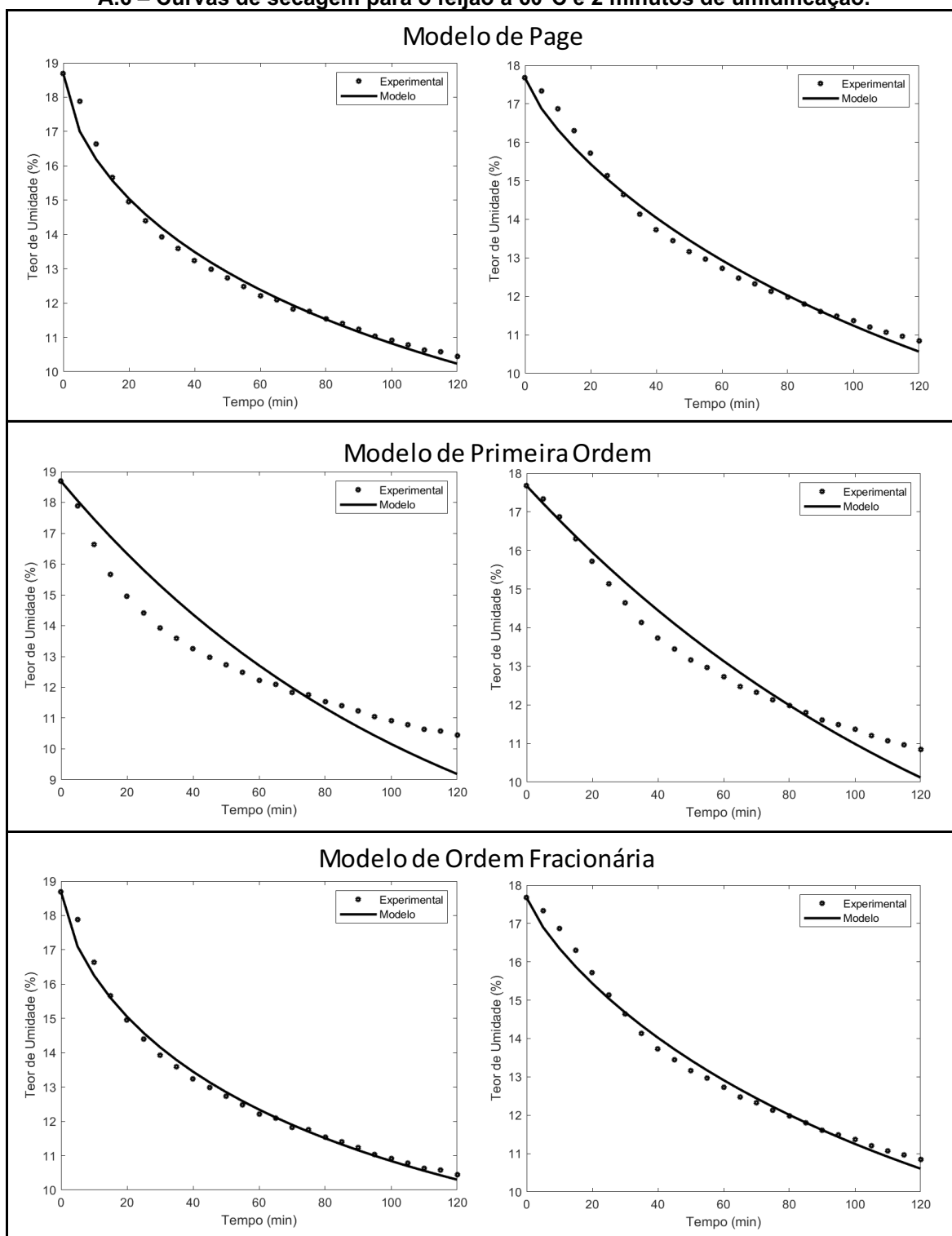
A.3 – Curvas de secagem para o feijão a 40°C e 2 minutos de umidificação.

A.4 – Curvas de secagem para o feijão a 60°C e 30 segundos de umidificação.

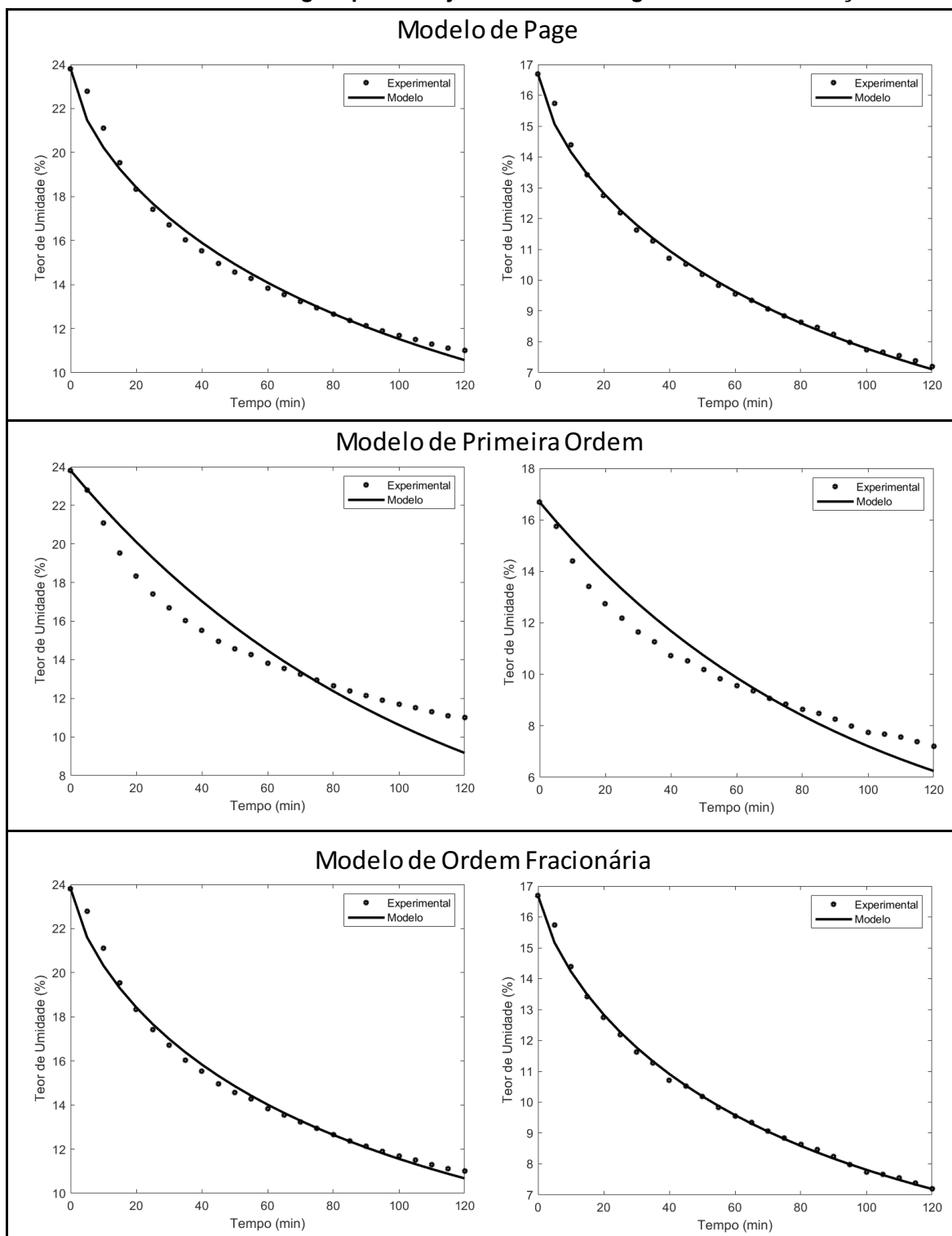


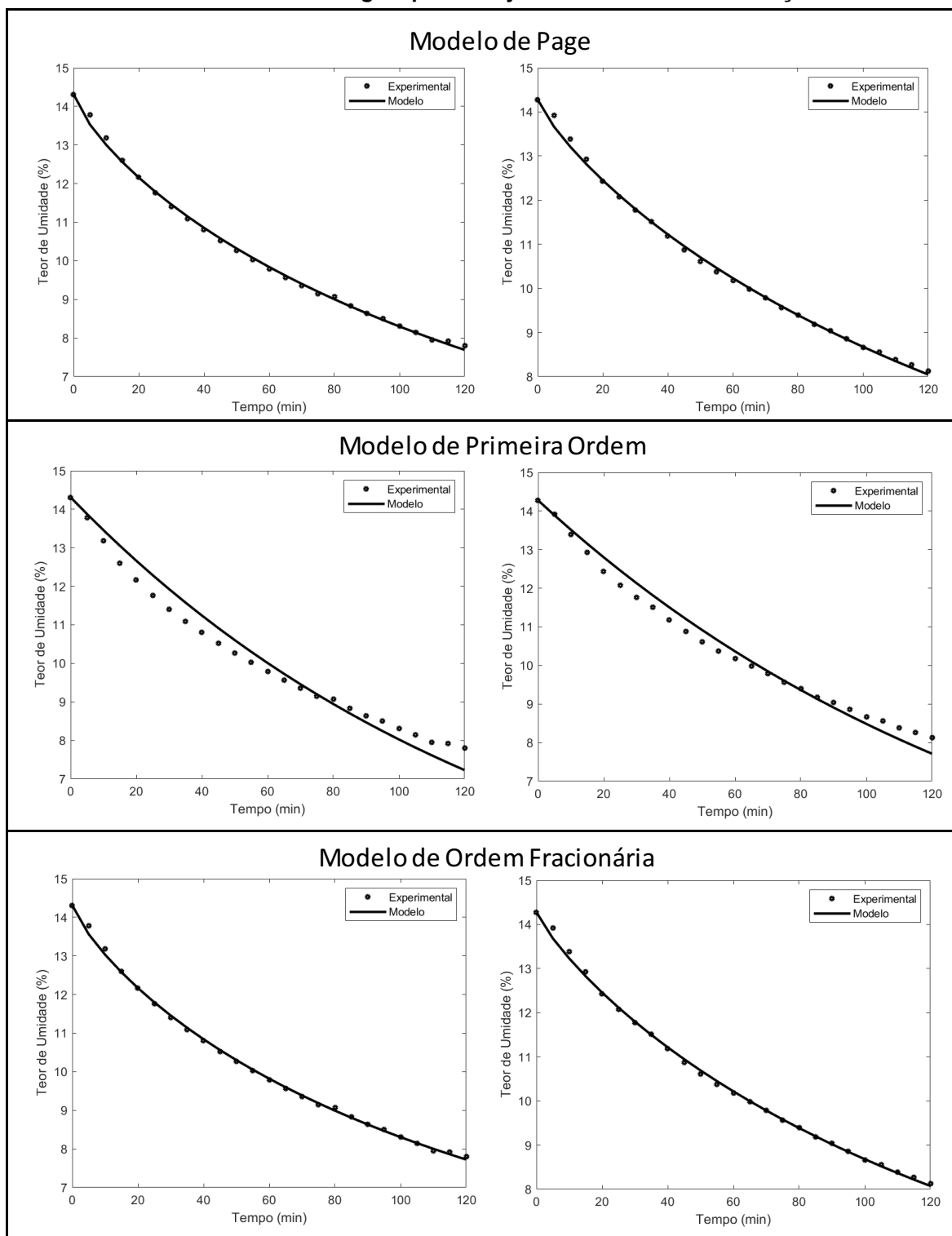
A.5 – Curvas de secagem para o feijão a 60°C e sem umidificação.

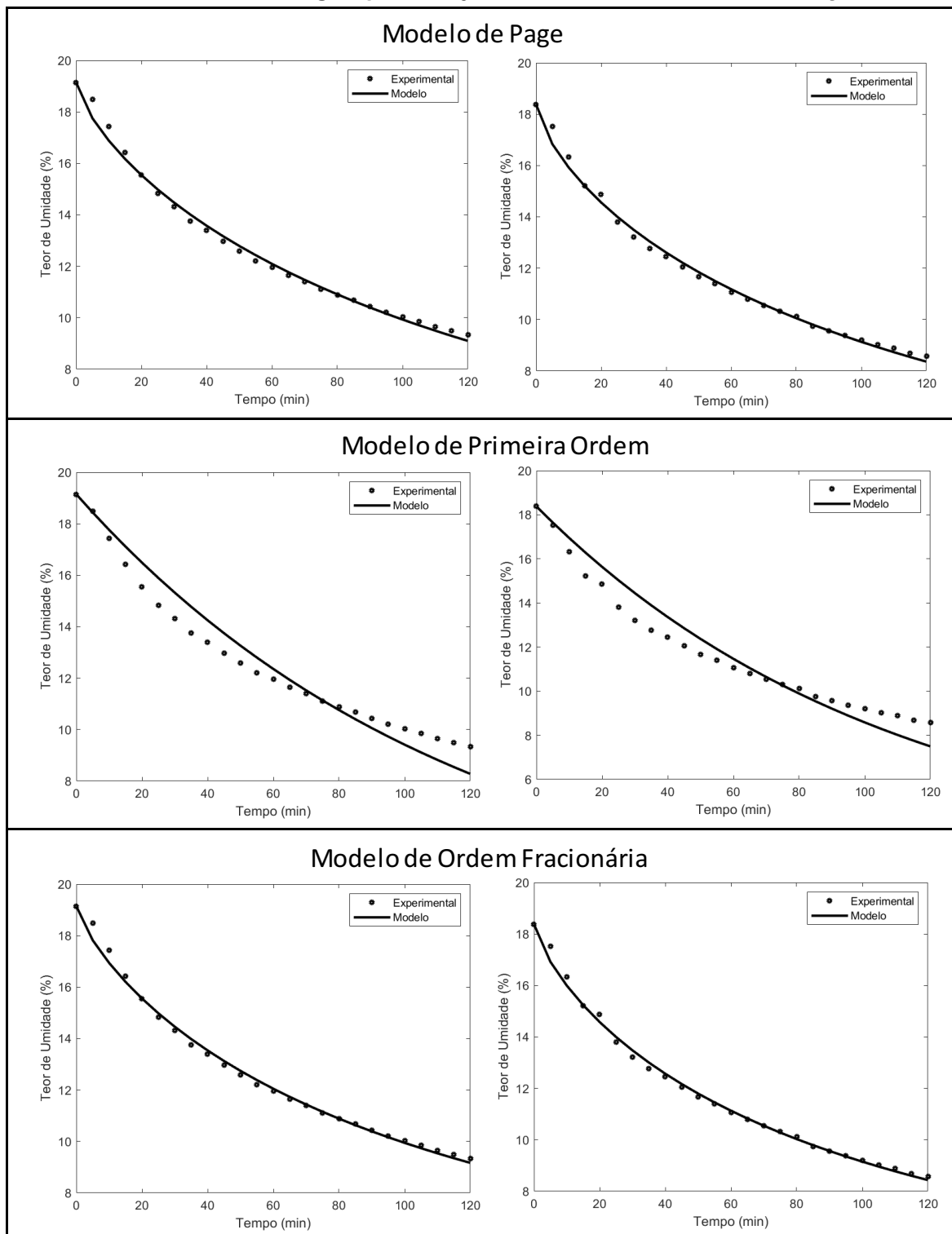


A.6 – Curvas de secagem para o feijão a 60°C e 2 minutos de umidificação.

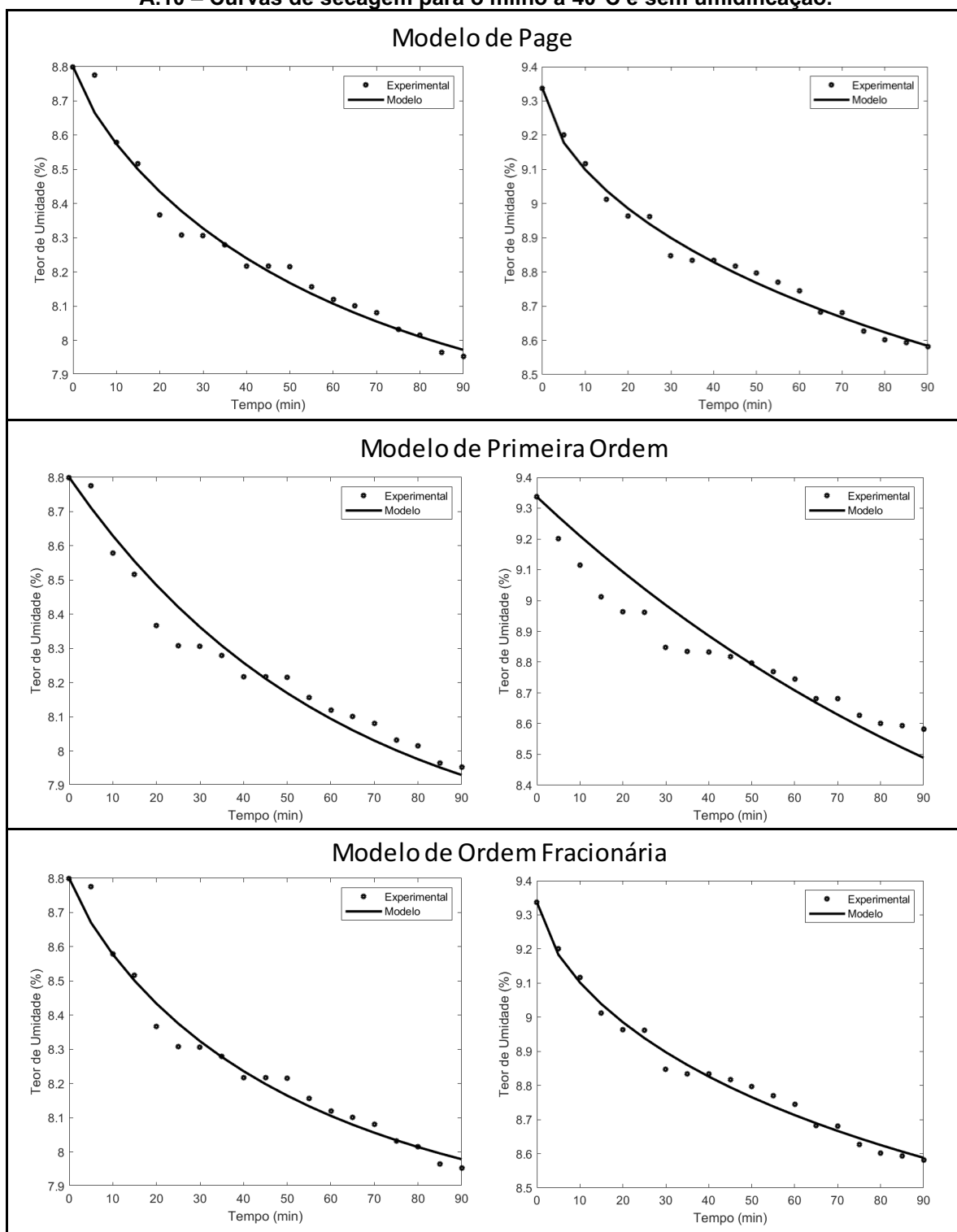
A.7 – Curvas de secagem para o feijão a 80°C e 30 segundos de umidificação.



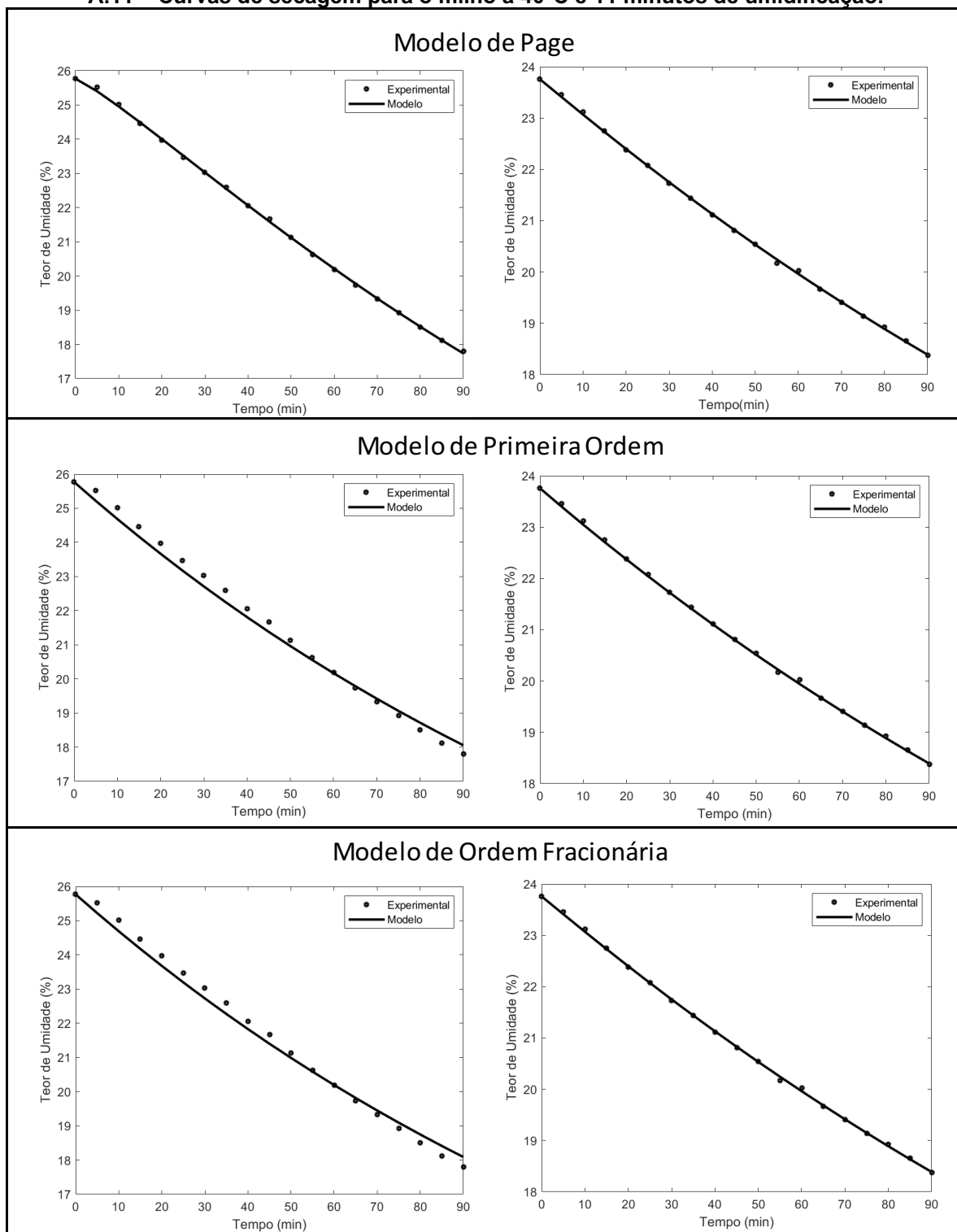
A.8 – Curvas de secagem para o feijão a 80°C e sem umidificação.

A.9 – Curvas de secagem para o feijão a 80°C e 2 minutos de umidificação.

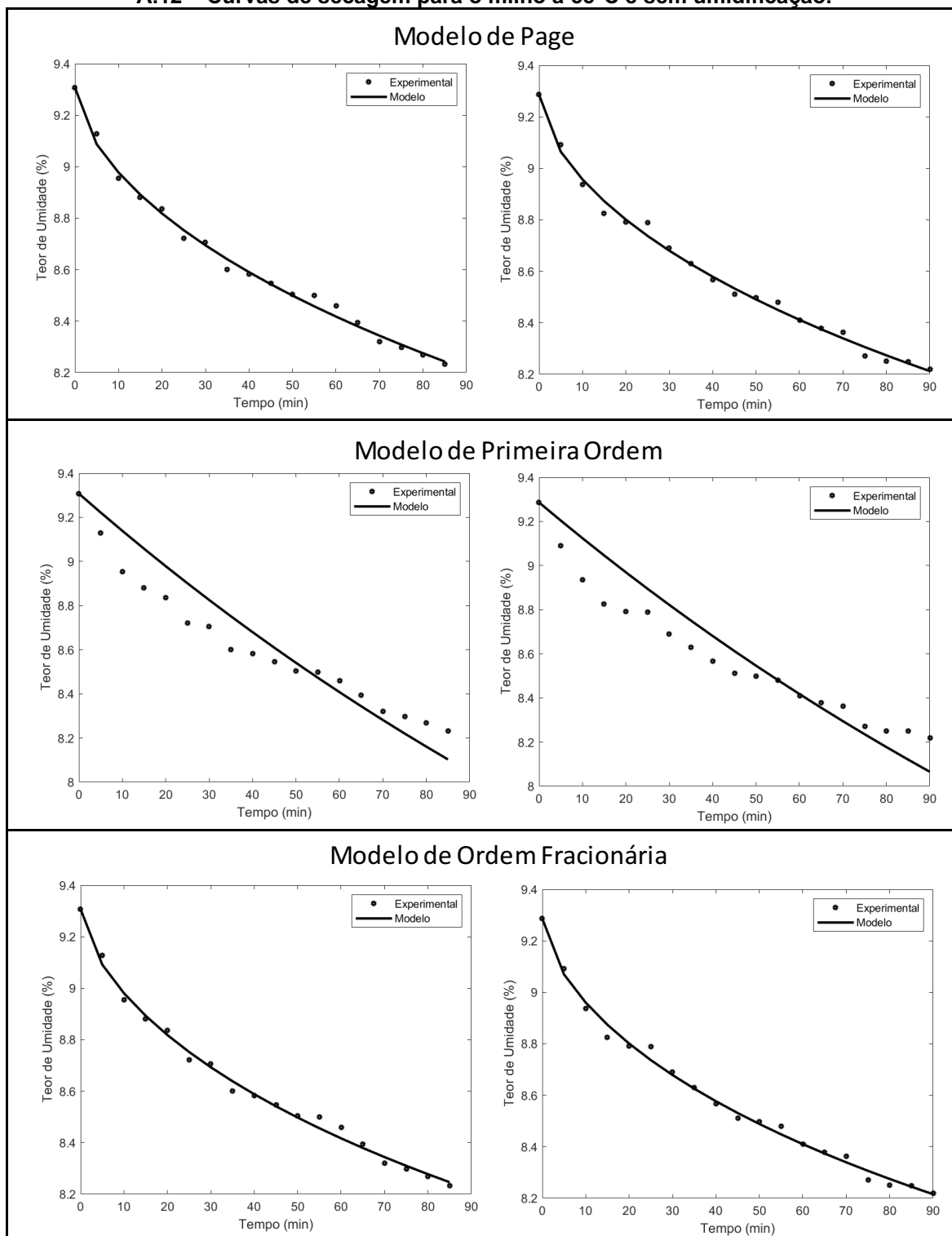
A.10 – Curvas de secagem para o milho a 40°C e sem umidificação.



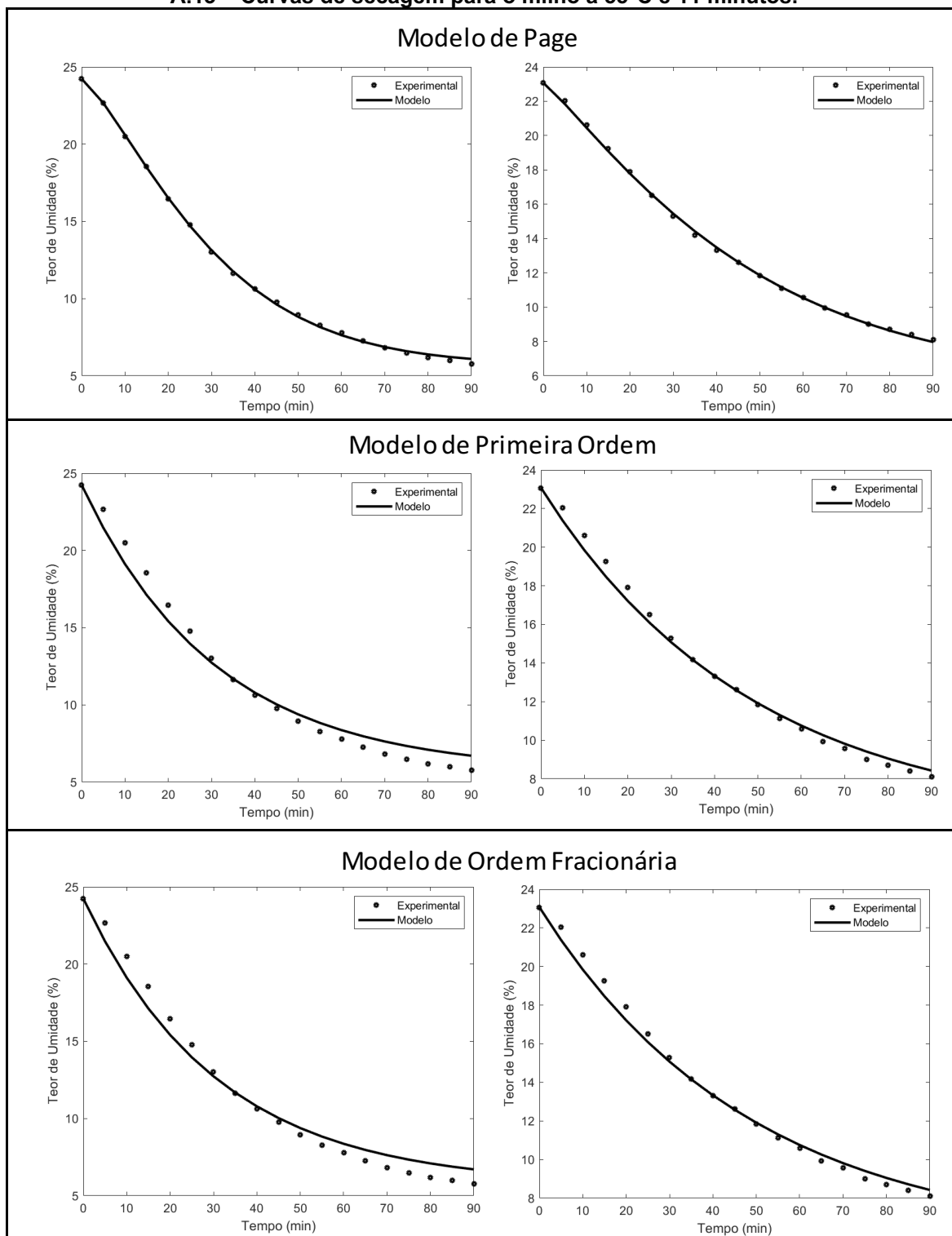
A.11 – Curvas de secagem para o milho a 40°C e 11 minutos de umidificação.



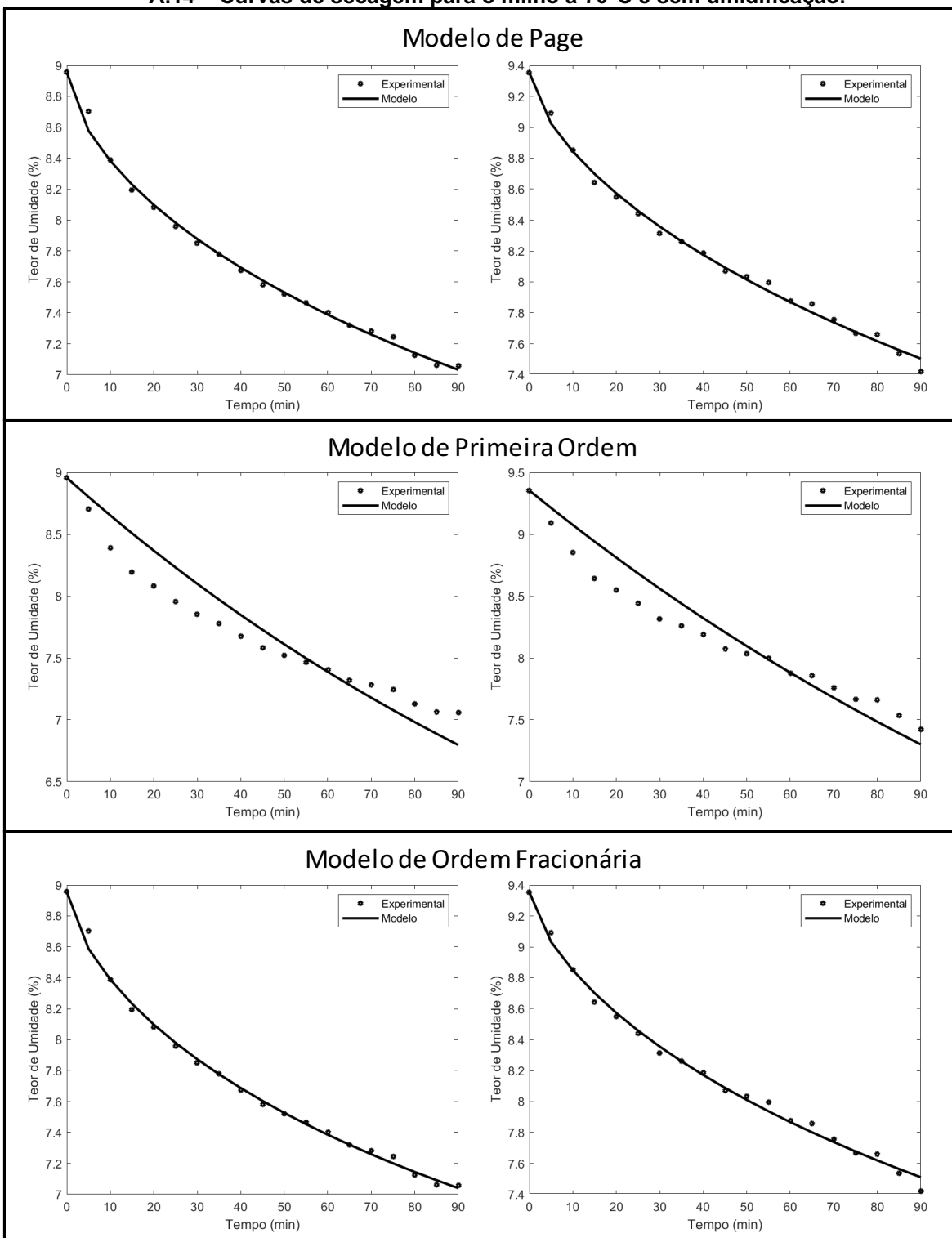
A.12 – Curvas de secagem para o milho a 55°C e sem umidificação.



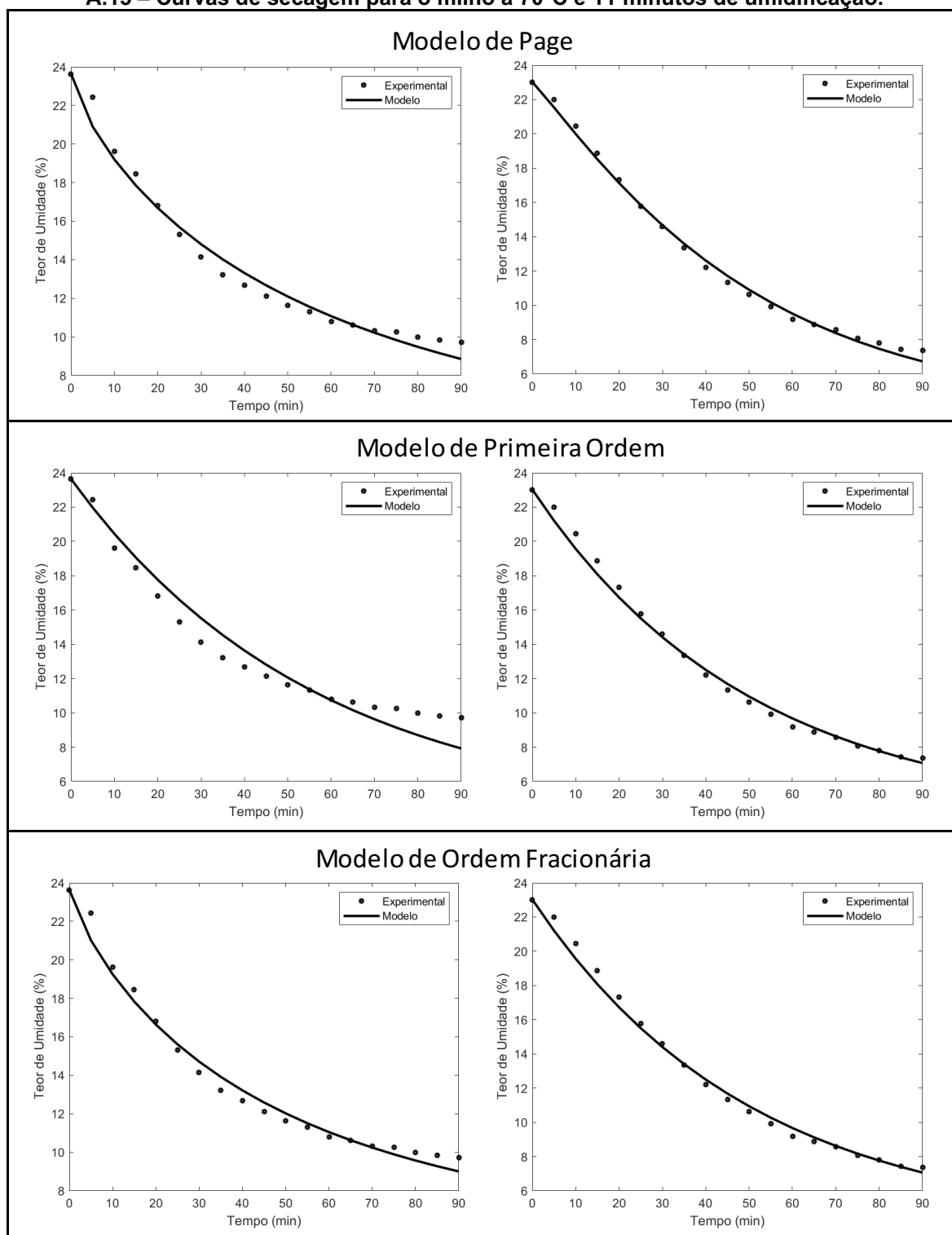
A.13 – Curvas de secagem para o milho a 55°C e 11 minutos.



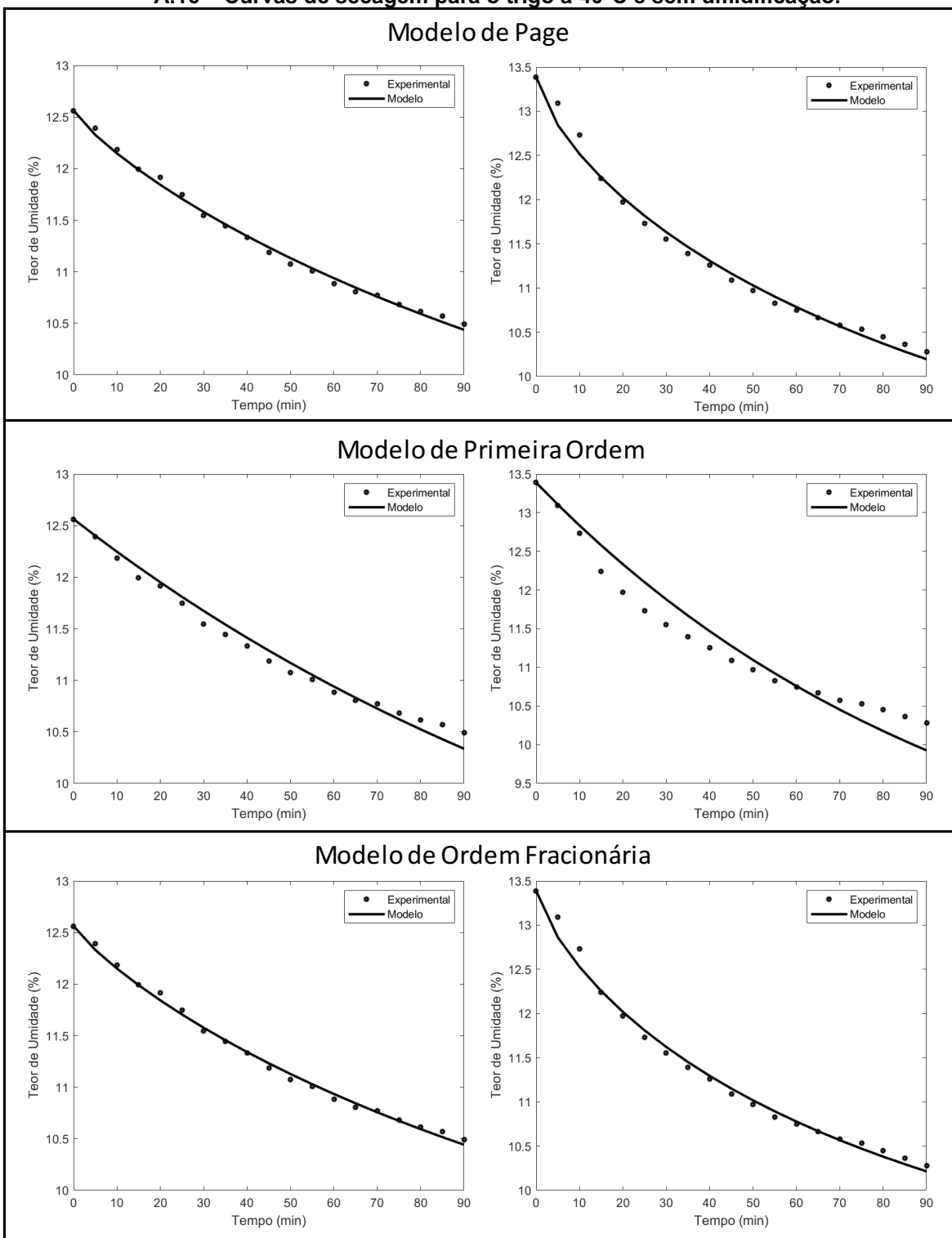
A.14 – Curvas de secagem para o milho a 70°C e sem umidificação.



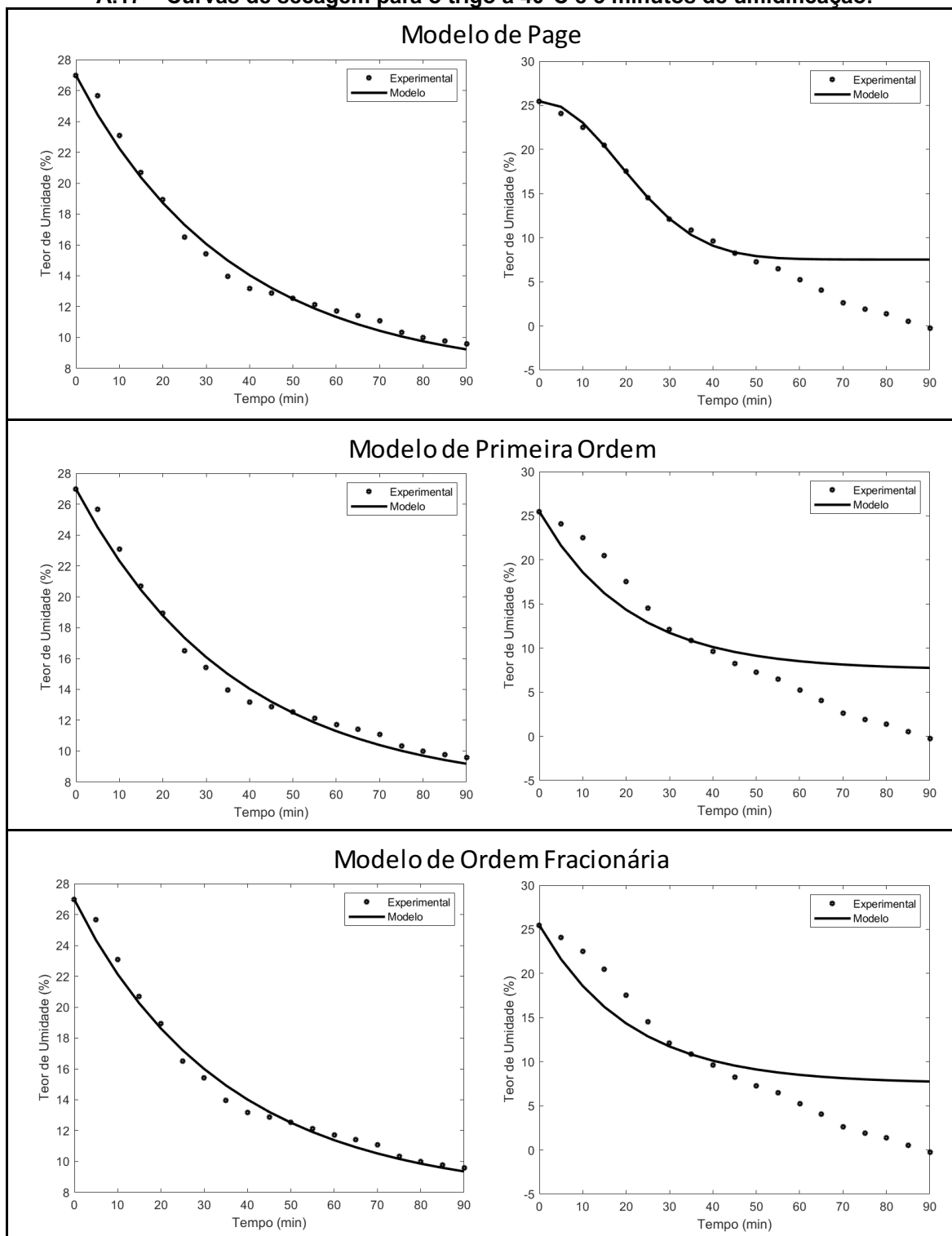
A.15 – Curvas de secagem para o milho a 70°C e 11 minutos de umidificação.



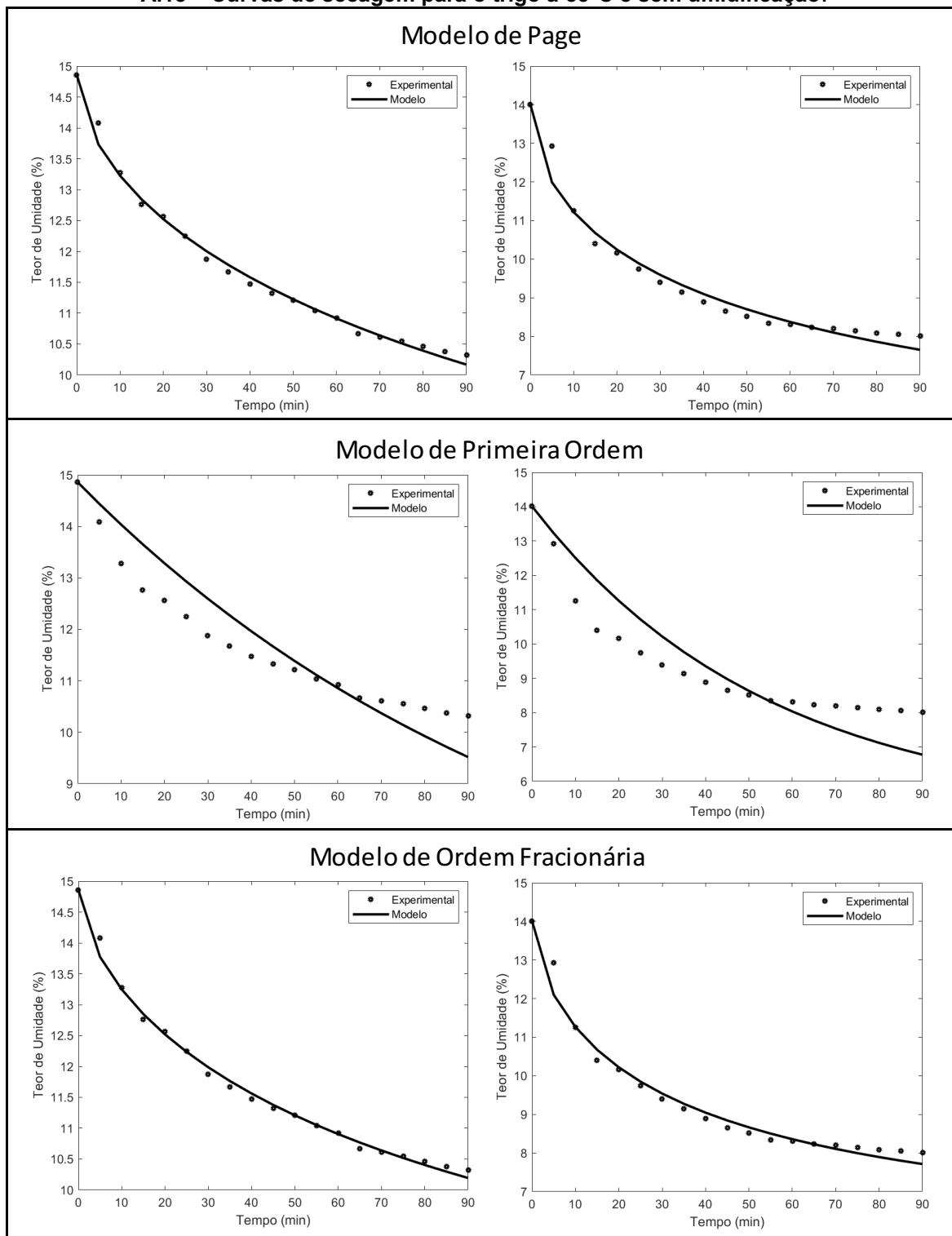
A.16 – Curvas de secagem para o trigo a 40°C e sem umidificação.



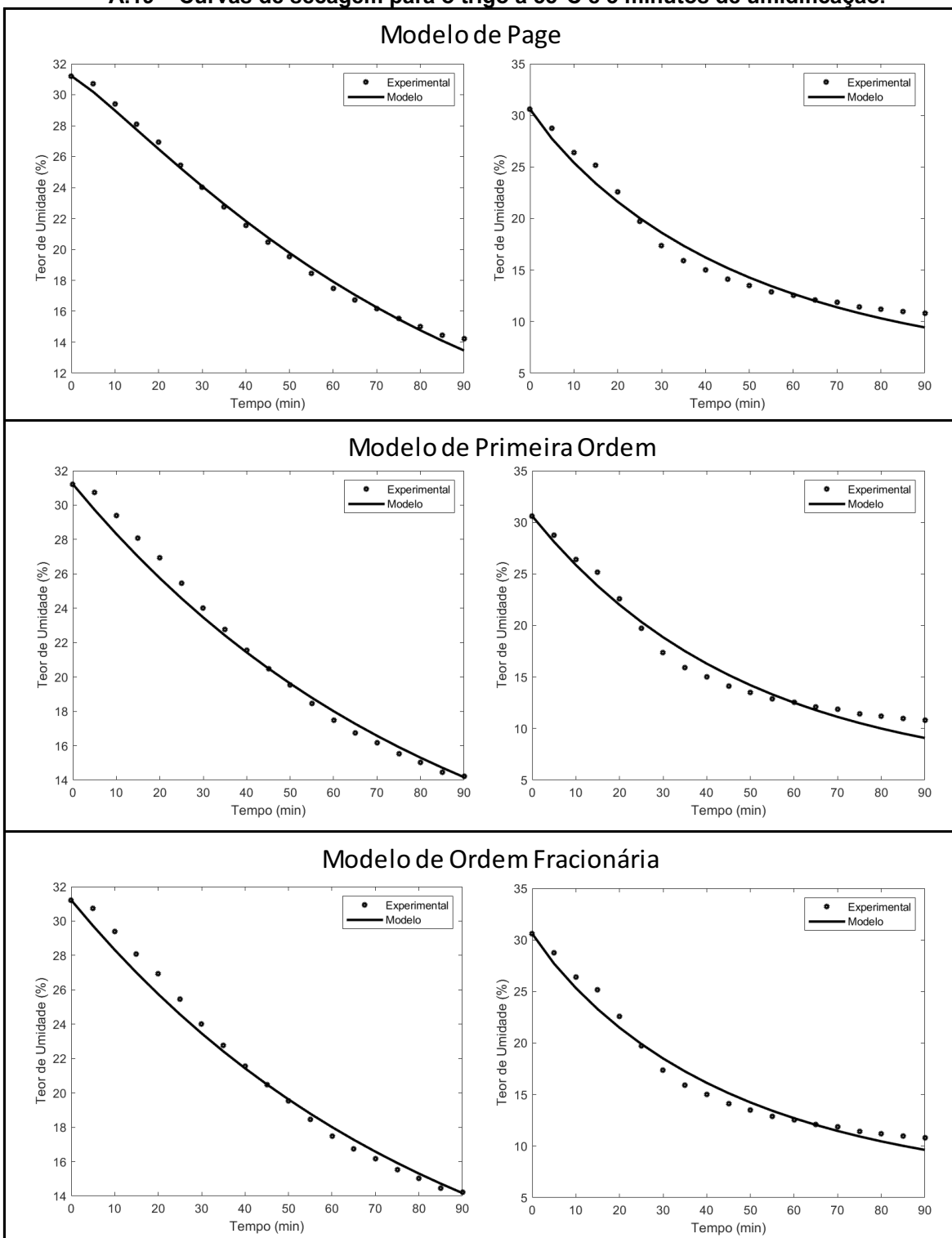
A.17 – Curvas de secagem para o trigo a 40°C e 3 minutos de umidificação.

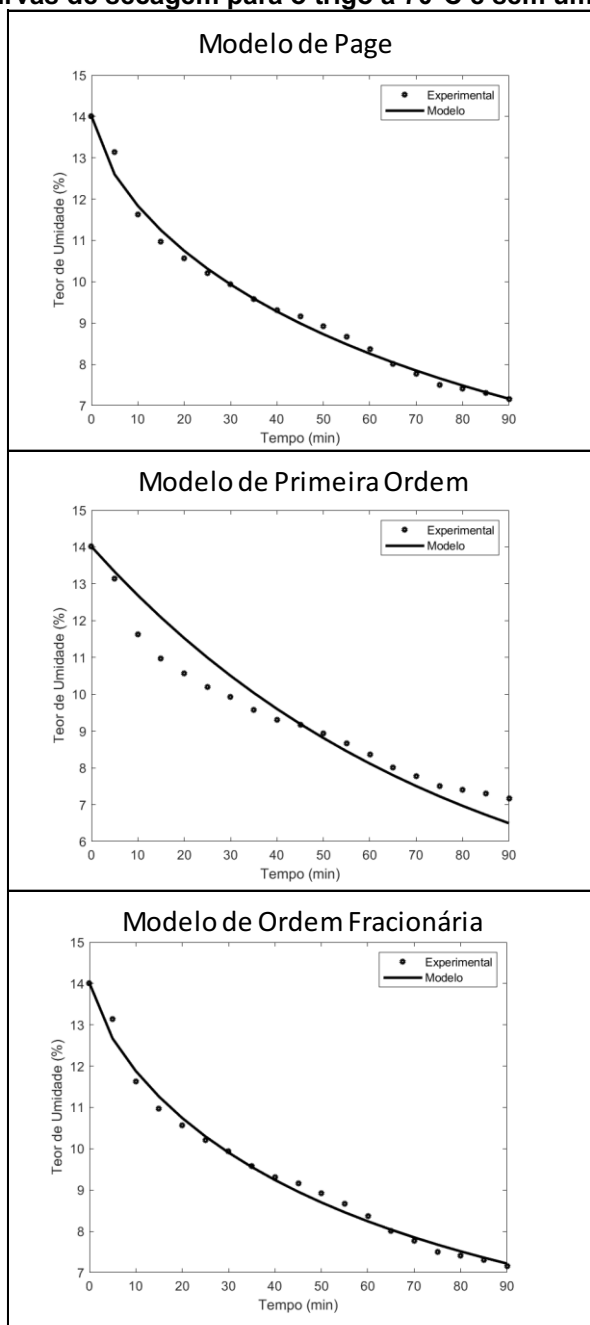


A.18 – Curvas de secagem para o trigo a 55°C e sem umidificação.



A.19 – Curvas de secagem para o trigo a 55°C e 3 minutos de umidificação.



A.20 – Curvas de secagem para o trigo a 70°C e sem umidificação.

A.21 – Curvas de secagem para o trigo a 70°C e 3 minutos de umidificação.

