UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO LOPES GUILHERME

MODELAGEM DA SECAGEM DE GRÃOS DE SOJA UTILIZANDO MODELOS DE CONTORNOS MÓVEIS

FRANCISCO BELTRÃO 2018 **GUSTAVO LOPES GUILHERME**

MODELAGEM DA SECAGEM DE GRÃOS DE SOJA UTILIZANDO MODELOS DE CONTORNOS MÓVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química -DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin.

FRANCISCO BELTRÃO, 2018



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Francisco Beltrão



Curso de Engenharia Química

TERMO DE APROVAÇÃO Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

MODELAGEM DA SECAGEM DE GRÃOS DE SOJA UTILIZANDO MODELOS DE CONTORNOS MÓVEIS

por

Gustavo Lopes Guilherme

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 16 horas e 00 min., do dia 13 de junho de 2018, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho ______ (Aprovado ou Reprovado). Banca Avaliadora:

Prof. Dr. André Zuber Coordenador do Curso Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin Professor Orientador

Prof(^a). Dr(^a). Fernanda Batista de Souza Membro da Banca Prof. Dr. Jonas Joacir Radtke Membro da Banca

Prof(^a). Dr(^a). Michele Di Domenico Professora do TCC2

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais Elisangela Antonia Lopes e Joviniel Pontes Guilherme que sempre me apoiaram e acreditaram no melhor que eu poderia ser.

A minha família por todo o amor que me deste.

Ao meu orientador Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin por toda a confiança e auxílio no presente trabalho.

A todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização desta pesquisa.

RESUMO

GUILHERME, Gustavo L. Modelagem da secagem de grãos de soja utilizando modelos de contornos móveis. 2018. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

A soja é um dos principais produtos agrícolas no mercado nacional e internacional. Este produto é utilizado não somente para a produção de ração animal, como também para a produção de produtos cosméticos, novos alimentos e vários outros produtos industriais. Com a larga escala de produção de soja, faz-se necessário uma armazenagem segura do produto, livre de microrganismos que possam vir a degradar o material. Para remover esses agentes degradantes a secagem emerge como uma operação unitária de importância para a manutenção da qualidade do mesmo. Devido a isso, o presente trabalho se propôs a analisar a cinética de secagem da soja em estufa de renovação e circulação de ar nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C, avaliar a diminuição do raio com o tempo de secagem, modelar o processo utilizando o conceito de contornos móveis, que considera a diminuição do grão durante o processo de secagem, trazendo um maior grau de realismo ao modelo e ajustar os principais parâmetros do modelo (difusividade e o parâmetro ß do modelo de HSU). Dos resultados obtidos, com o aumento da temperatura, reduziu-se o tempo de secagem. A diminuição do raio não foi significativa com o aumento da temperatura. A inserção da abordagem de contornos móveis ao modelo mostrou um ajuste satisfatório dos parâmetros, no qual a difusividade e o parâmetro β aumentaram linearmente com a temperatura.

Palavras-chave: Temperatura. Remoção de umidade. Variação de raio. Difusividade.

ABSTRACT

GUILHERME, Gustavo L. Modeling the drying of soybean grains using moving boundary models. 2018. 42 f. Completion of course work (BA in Chemical Engeneering), Technological Federal University of Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

Soybean is one of the main agricultural products in the national and international market. This product is used not only for the production of animal feed, but also for the production of cosmetic products, novel foods and various other industrial products. With the large scale of soybean production, it is necessary to store the product safely, free of microorganisms that may degrade the material. In order to remove these degrading agents the drying process emerges as a unit operation of importance for the maintenance of the quality of the final product. Due to this, the present work proposed to analyze the drying kinetics of the soybean in a stove of renovation and circulation of air in the temperatures of 60, 70 and 80° C, to evaluate the decrease of the radius as a function of drying time, to model the process using the concept of moving boundaries, which considers the decrease of the grain during the drying process, bringing a greater degree of realism to the model and adjust the main parameters of the model (diffusivity and β parameter of the HSU model). From the results obtained, with increasing temperature, the drying time was reduced. The decrease in radius was not significant with increasing temperature. The insertion of the moving boundary approach to the model showed a satisfactory adjustment of the parameters in which the diffusivity and the parameter B increased linearly with the temperature.

Keywords: Temperature. Moisture removal. Radius variation. Diffusivity.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Modelos matemáticos empíricos aplicados para curvas de secagem	16
Tabela 2- Dados de umidade inicial e umidade de equilíbrio	29
Tabela 3- Porcentagem de diminuição do raio em função da temperatura	31
Tabela 4- valores-p do teste de Shapiro-Wilk e MSE	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Grãos de soja in natura	22
Figura 2- Grãos de soja processados pelo software ImageJ	22
Figura 3- Malha de discretização com raio constante	25
Figura 4- Esquematização de encolhimento do grão de soja durante a secagem	26
Figura 5- Malha de discretização com contorno móvel	26
Figura 6- Curvas da cinética de secagem e do ajuste do modelo matemático	29
Figura 7- Variação do raio com o tempo obtidos experimentalmente	30
Figura 8- Perfis da distribuição da umidade em função do raio para 60°C	32
Figura 9- Perfis da distribuição da umidade em função do tempo para 60°C	33
Figura 10- Histograma para os resíduos para 60°C	34
Figura 11- Quantis dos resíduos em função dos quantis normais para 60°C	34
Figura 12- Difusividade em função da temperatura	35
Figura 13- β em função da temperatura	36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 PROBLEMA	11
3 JUSTIFICATIVA	12
4 OBJETIVOS	13
4.1 OBJETIVO GERAL	13
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
5.1 SECAGEM	14
5.2 FORMAS DE MODELAR A CINÉTICA DA SECAGEM	15
5.2.1 Modelos Empíricos	15
5.2.2 Modelos Fenomenológicos	17
5.2.2.1 Modelos utilizando a abordagem de contornos móveis	20
6 METODOLOGIA	21
6.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	21
6.2 OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	22
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
8 CONCLUSÃO	
REFERÊNCIAS	
ANEXO A- Rotina da solução e otimização do modelo	43

1 INTRODUÇÃO

A soja foi introduzida na agricultura do Brasil no final da década de 60 em decorrência de dois fatores principais: uma opção de agricultura de verão e devido ao desenvolvimento da suinocultura e avicultura, as quais necessitavam de um farelo de soja como ração (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2017).

Um fator que comprovou esse crescente domínio da soja no setor nacional foi a estimativa para a safra brasileira de soja de 2006/07 que era de 58.421,5 milhões de toneladas, enquanto, em 10 anos, essa estimativa atingiu 114.041,9 milhões de toneladas (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2017). Além de ser utilizada para a produção de ração animal, a soja vem ganhando destaque para desenvolvimento de produtos cosméticos, novos alimentos e vários outros produtos industriais (GURIQBAL, 2010).

Devido à grande quantidade de soja produzida, faz-se necessário utilizar técnicas adequadas e viáveis para uma armazenagem segura do produto. Deste fato, emerge a grande importância da operação unitária de secagem. Segundo Soponronnarit et al. (2001), o controle da umidade se faz indispensável para o armazenamento seguro do grão, pois a quantidade de água livre participa de diversas reações de deterioração, entre elas reações microbiológicas, químicas ou físico-químicas, comprometendo, assim, a qualidade do produto armazenado.

O processo de secagem consiste em remover a água do interior de um sólido para um ambiente externo devido a um gradiente de concentração (força motriz). A modelagem matemática da cinética de secagem é uma prática essencial para se aplicar a secagem de grãos em geral, para se obter o controle de qualidade do processo (BAROZZO et al., 2006), constitui uma ferramenta para predizer o fenômeno físico envolvido no processo de secagem e fornece os valores de difusividade, promovendo uma relação mais precisa entre umidade e tempo.

Como o presente trabalho propôs a estudar a modelagem da secagem de grãos de soja e buscar uma validação do modelo por meio de dados de umidade obtidos em estufa com circulação e renovação de ar, a principal lei que governará o sistema de transferência de massa será a Segunda Lei de Fick da Difusão. Isto faz com que o parâmetro de maior importância a ser determinado e avaliado é o coeficiente de difusão ou difusividade.

A fim de se obter cada vez valores mais exatos com essa modelagem e alcançar uma otimização do processo de armazenamento, a modelagem da secagem do grão de soja será analisada utilizando problemas de contornos móveis ou problemas do tipo Stefan, abordagem essa que considera a variação do tamanho do grão em função da umidade, tornando a modelagem matemática do processo de secagem mais próxima da realidade (NICOLIN; JORGE; JORGE, 2015; STEFAN, 1891).

2 PROBLEMA

A principal problemática do presente trabalho é modelar a cinética de secagem do grão de soja utilizando a abordagem de contornos móveis, visto que esta abordagem não é ensinada nos métodos tradicionais de ensino de graduação, pois além de raramente possuir uma solução analítica, este tipo de problema é considerado complexo devido à natureza não linear dos modelos resultantes desta abordagem.

Criar uma rotina computacional que resolva esse modelo utilizando contornos móveis torna-se um processo demorado, trabalhoso e de difícil execução, pois é necessário encontrar um método de solução numérica adequado, que consiga resolver satisfatoriamente a equação diferencial do modelo proposto.

Por fim, o último problema a ser superado é o da validação do modelo por meio de seu ajuste a dados experimentais e obtenção dos seus principais parâmetros. Obter dados experimentais de umidade em relação ao tempo é relativamente simples, no entanto, adquirir dados do raio em função do tempo é algo bem complexo e será preciso a utilização de software de análise de imagem para tal tarefa, de modo que ele registre gradativamente a redução do grão ao longo da remoção de umidade.

3 JUSTIFICATIVA

Abordar a problemática da secagem do grão de soja do ponto de vista de modelos matemáticos de contornos móveis é de extrema contribuição para a ciência, devido essa abordagem ser pouco estudada em meios de pesquisas acadêmicas.

Além desta lacuna encontrada na literatura, quando se faz a secagem de um grão é visualmente nítido o seu encolhimento condigno da perda de umidade do seu interior para o ambiente externo. A consideração da abordagem de contornos móveis acarretará em um grau de realismo maior na descrição física do processo de secagem.

A validação da modelagem por meio de dados experimentais é um outro fator que se deixa a desejar quando se refere a uma busca na literatura ao assunto referido, pois embora haja poucos trabalhos sobre a validação de modelos de contornos móveis, muitos trabalhos que se dedicam a propor modelos de transferência de massa, e comparar soluções analíticas com numéricas, acabam não englobando a aplicação e validação destes modelos frente a dados experimentais.

Além da possibilidade de modelar a cinética de secagem de forma mais realística, a abordagem proposta no presente trabalho pode ser utilizada na descrição de processos gerais de transferência de calor e massa que sejam acompanhados por variações de tamanho.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Modelar o processo de secagem de grãos de soja utilizando a abordagem de contornos móveis e validar os resultados.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Propor modelos de transferência de massa;
- ✓ Obter dados experimentais de umidade e raio em função do tempo;
- ✓ Aplicar software de análise de imagem para obtenção dos dados de raio;
- ✓ Validar o modelo por meio destes dados;
- ✓ Ajustar os principais parâmetros do modelo proposto;
- ✓ Analisar estatisticamente os resultados obtidos.

5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

5.1 SECAGEM

O processo de secagem consiste na transferência de pequenas quantidades de líquido livre, geralmente a água, presentes no interior de um sólido para uma fase gasosa não saturada, até que ocorra um equilíbrio de transferência de massa e o sólido atinja a umidade pretendida (McCABE et al., 1993).

Esta operação se faz extremamente necessária quando se trata da conservação do produto. De acordo com Jangam (2011), diversos produtos alimentícios passam por esta operação unitária para aumentar o tempo de armazenamento dos mesmos, sejam eles grãos, produtos marinhos, frutas, legumes e produtos cárneos. Dentre os grãos que necessitam do processo de secagem para o seu beneficiamento está a soja, que tem sua umidade regulada para garantir um armazenamento adequado antes de ser destinada ao processamento para extração de óleo (DARVISHI, 2017).

Um levantamento feito pela U.S. Department of Agriculture (USDA) (2017) aponta que o Brasil, na safra de 2016/2017, foi o segundo maior produtor mundial de soja, com uma produção em torno de 114 milhões de toneladas e foi o maior exportador do produto com valores próximos a 61 milhões de toneladas.

Com tamanha produção é necessário utilizar a operação unitária de secagem como uma alternativa da conservação destes grãos, visto que geralmente os grãos de soja são colhidos com um teor de umidade entre 25-33% em base úmida, sendo recomendável para uma estocagem segura, um nível de umidade inferior a 10% (DARVISHI, 2017).

Puzzi (2000) relata que a produção de grãos é periódica, no entanto, as indústrias necessitam destes grãos ao longo do ano, fazendo-se necessário o processo de secagem para a conservação do produto.

Conforme Luiz (2012), as principais vantagens de secagem de alimentos são:

- Preservação e garantia da conservação dos alimentos;
- Aumento da vida de prateleira;
- Agregação de valor ao produto;
- Facilidade na conservação do produto;

- Proteção contra degradação enzimática e oxidativa;
- Economia de energia por não necessitar de refrigeração;
- Disponibilidade do produto durante qualquer época do ano.

Devido à necessidade de secar os grãos de soja, a modelagem matemática deste processo se torna fundamental a fim de se obter parâmetros que caracterizem a cinética de secagem e também conseguir a otimização deste processo, tornando possível predizer o comportamento do sistema e compreender melhor os seus fundamentos físicos de transferência de massa.

5.2 FORMAS DE MODELAR A CINÉTICA DA SECAGEM

A modelagem é um aparato matemático com a função de prever o comportamento de um determinado sistema real. Dentre os tipos de modelos matemáticos, existem os modelos empíricos e os modelos fenomenológicos que ainda podem ser subdivididos em modelos de parâmetros concentrados e modelos de parâmetros distribuídos (PINTO; LAGE, 2001).

5.2.1 Modelos Empíricos

Os modelos empíricos não apresentam nenhum significado físico, o modelo baseia-se em equações puramente matemáticas, com a finalidade apenas de descrever os dados experimentais obtidos (PINTO; LAGE, 2001). Alguns modelos empíricos utilizados para as curvas de secagem são mostrados na Tabela 1.

Rafiee et al. (2009) em seu estudo de secagem de soja em camada fina em um secador convectivo, para diferentes temperaturas, avaliaram os dados obtidos com modelos empíricos disponíveis na literatura e concluíram que o modelo de Midilli et al. apresentou um melhor ajuste e a maior eficiência de modelagem (EF) igual a 0,99677.

Em uma pesquisa de controle da qualidade de grãos de soja na secagem com altas temperaturas e em sua modelagem, realizada por Coradi, Fernandes e Helmich (2016), os autores buscaram avaliar os dados experimentais com modelos encontrados na literatura e obtiveram que o modelo empírico de Wang & Sing mostrou-se o melhor modelo para descrever a secagem na faixa de temperatura de operação devido a apresentar um coeficiente de determinação de 0,99 e erro relativo médio inferior a 10%.

Nome do Modelo	Modelo	Referência
Newton	$MR = e^{-kt}$	Westerman, <i>et al.</i> , 1973
Page	$MR = e^{-kt^n}$	Guarte, 1996
Logarítmico	$MR = ae^{-kt} + c$	Yaldız; Ertekin, 2001
Dois Termos	$MR = ae^{-k_0 t} + be^{-k_1 t}$	Rahman <i>et al</i> ., 1998
Wang e Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	Ozdemir; Devres, 1999
Midilli et al.	$MR = ae^{-kt^n} + bt$	Sacilik <i>et al</i> ., 2006
Henderson e Pabis	$MR = ae^{-kt}$	Yagcioglu <i>et al</i> ., 1999

Tabela 1- Modelos matemáticos empíricos aplicados para curvas de secagem.

 Onde MR é a umidade adimensional, t o tempo e a, b, c, k, k₀, k₁ e n são parâmetros dos modelos empíricos.

Darvishi (2017) avaliou o processo de secagem da soja em micro-ondas e ajustou os dados obtidos a modelos da literatura, obtendo que o modelo de Midilli et al. apresentou o melhor coeficiente de determinação. No entanto, o modelo de Page foi o escolhido para representar o processo de secagem, pois além do coeficiente de determinação (R²) estar bem próximo do modelo de Midilli, ele é um modelo mais simples por apresentar apenas dois parâmetros, enquanto o de Midilli et al. apresenta quatro parâmetros.

Meisami-asl et al. (2010) investigaram o uso de modelos empíricos para a secagem em camada fina de maçã chegando à conclusão que o modelo de Henderson e Pabis foi o que apresentou um melhor ajuste para a secagem nas faixas de 40-80 °C com um coeficiente de determinação (R²) de 0,9762.

Os modelos fenomenológicos são modelos que abordam o problema físico do sistema, levando em consideração etapas elementares de transferência de massa e permitindo uma extrapolação fora da faixa de validade (CRANK, 1975; HANGOS, CAMERON, 2001).

Nos modelos de parâmetros concentrados as variáveis dependentes são mantidas constantes ao longo das variações espaciais. Já os modelos de parâmetros distribuídos consideram variações a cada ponto no sistema, descrevendo com uma maior realidade o problema abordado.

Os modelos de parâmetros distribuídos, apesar de serem mais complexos de serem solucionados, por geralmente possuírem equações diferenciais parciais, descrevem a influência de várias variáveis importantes no processo de secagem, tais como: temperatura, velocidade do ar de secagem e a própria umidade.

Defendi, Paraíso e Jorge (2016) realizaram um estudo da otimização de secagem intermitente de soja em leito fixo, utilizando modelos de parâmetros distribuídos, a fim de obter condições ideais de secagem. O modelo utilizado por eles conseguiu prever razoavelmente os dados de temperatura e teor de umidade para os experimentos realizados. Os autores concluíram que a secagem intermitente apresentou um menor consumo de energia que a convencional quando a diferença entre o teor de umidade inicial e final da soja é significativa.

O modelo matemático proposto por Defendi, Paraíso e Jorge (2016) foi descrito por quatro equações diferenciais que relacionam a variação de umidade e temperatura, tanto do sólido, quanto do ar ao longo do tempo e da posição de acordo com as equações (1), (2), (3) e (4):

$$\frac{\partial Y_g}{\partial z} = \frac{f}{G}$$
(1)

$$G(cp_a + Y_g cp_v) \frac{\partial T_g}{\partial z} = -ha(T_g - T_s)$$
⁽²⁾

$$\frac{\partial Y_s}{\partial t} = -\frac{f}{(1 - \varepsilon)\rho_s}$$
(3)

$$(1 - \varepsilon)\rho_{s}(cp_{s} + Y_{s}cp_{l})\frac{\partial T_{s}}{\partial t} = ha (T_{g} - T_{s}) - f (cp_{v}(T_{g} - T_{s}) + \lambda)$$
(4)

Onde Y_g é o teor de umidade do gás em base seca; z a posição axial do secador (m); f a taxa de secagem por unidade de volume de grãos (kg m⁻³ s⁻¹); G o fluxo de massa do ar (kg m⁻² s⁻¹); Y_s a umidade do sólido em base seca; cp_a o calor específico do ar (J kg⁻¹ °C⁻¹); cp_v o calor específico do vapor (J kg⁻¹ °C⁻¹); ha é o coeficiente de transferência de calor entre o sólido e o gás (J m⁻³ s⁻¹ °C⁻¹); T_s a temperatura do sólido (°C); T_g a temperatura do gás (°C); ε a porosidade do leito; ρ_s a densidade do sólido seco (kg m⁻³); cp_s o calor específico do sólido (J kg⁻¹ °C⁻¹); cp_l o calor específico líquido (J kg⁻¹ °C⁻¹); λ é o calor latente de vaporização (J kg⁻¹).

Nicolin et al. (2013) investigaram o uso de três modelos de parâmetros distribuídos para a modelagem da hidratação de soja. O primeiro considerou que a superfície atingia o teor de equilíbrio imediatamente (modelo PDX_{eq}), o segundo que o teor de umidade se comportava como um processo de primeira ordem (modelo Hsu) e o terceiro que os fluxos difusivos e convectivos na superfície eram iguais (modelo PDIF).

Apesar de todos os modelos terem se ajustado bem aos dados experimentais, aquele que considerou o fluxo difusivo igual ao convectivo foi o que obteve uma melhor representação física da hidratação da soja. A equação (5) mostra o balanço de massa em um volume de elemento diferencial de soja, assumindo volume constante e a lei de Fick representando a difusão.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial X}{\partial r} \right)$$
(5)

As condições de contorno na superfície dos grãos (r = R e t >0) para os modelos PDX_{eq} , Hsu e PDIF são dadas respectivamente pelas equações (6), (7) e (8).

$$X = X_{eq} \tag{6}$$

$$X = (1 - e^{-\beta t}) X_{eq} + X_0 e^{-\beta t}$$
(7)

$$-D\rho_{ds}\frac{\partial X}{\partial r}_{r=R} = K_{C}(X_{S} - X_{eq})$$
(8)

Onde X_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio; X_S o teor de umidade na superfície do grão; R o raio do grão (m); β a taxa de saturação (s⁻¹); K_C o coeficiente convectivo de transferência de massa (kg s⁻¹ m⁻²); ρ_{ds} a densidade do sólido seco (kg m⁻³); X_0 o teor de umidade inicial dos grãos; D o coeficiente de difusão (m² s⁻¹); r a coordenada radial (m).

Cruz et al. (2017) modelaram a cinética da secagem de grãos de crambe utilizando o modelo fenomenológico de dupla resistência para descrever a secagem em leito fixo, propuseram uma aproximação linear para o coeficiente interno de transferência de massa e adotaram modelos empíricos para o coeficiente de transferência de calor.

O algoritmo desenvolvido permite a obtenção de novos dados de secagem sem a necessidade da realização de novos experimentos, além de permitir uma otimização do processo. As equações diferenciais oriundas do balanço de massa e energia para representar a cinética de secagem de grãos de crambe em leito fixo são apresentadas nas equações (9), (10), (11) e (12).

$$\rho_{\rm S} \frac{\partial X}{\partial t} (1 - \varepsilon_{\rm bed}) = \psi \tag{9}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{Y}\rho_{G})\varepsilon_{bed} = -\mathbf{V}\varepsilon_{bed}\frac{\partial}{\partial z}(\mathbf{Y}\rho_{G}) - \rho_{S}\frac{\partial X}{\partial t}(1 - \varepsilon_{bed})$$
(10)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\rm S}H_{\rm S})(1-\varepsilon_{\rm bed}) = \lambda\rho_{\rm S}\frac{\partial X}{\partial t}(1-\varepsilon_{\rm bed}) + h_{\rm c}(T_{\rm G}-T_{\rm S}) \tag{11}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\rm G}U_{\rm G})\varepsilon_{\rm bed} = -\lambda\rho_{\rm S}\frac{\partial X}{\partial t}(1-\varepsilon_{\rm bed}) + h_{\rm c}(T_{\rm S}-T_{\rm G}) - v\varepsilon_{\rm bed}\frac{\partial}{\partial z}(\rho_{\rm G}H_{\rm G}) \quad (12)$$

Onde *t* é o tempo de secagem (min); ρ_G a densidade do ar de secagem (kg m⁻³); ρ_S a densidade do sólido (kg m⁻³); *v* a velocidade do ar de secagem (m s⁻¹); *z* a coordenada espacial (m); H_S a entalpia do ar de secagem (kJ kg⁻¹); λ o calor de vaporização da água pura (kJ kg⁻¹); h_c o coeficiente de transferência de calor volumétrico (kJ kg⁻¹ m⁻³ °C⁻¹); T_G a temperatura do ar de secagem (°C); T_S a temperatura do grão (°C); U_G a energia interna do ar de secagem (kJ kg⁻¹); ψ a taxa

de secagem por unidade de área (kg min⁻¹ m⁻²); ε_{bed} a porosidade do leito; Y o teor de umidade do ar de secagem em base seca; X o teor de umidade do sólido em base seca.

5.2.2.1 Modelos utilizando a abordagem de contornos móveis

Dentro da categoria de modelos de parâmetros distribuídos, considerar a diminuição do tamanho dos grãos durante o processo de secagem caracteriza uma abordagem mais realística e isto pode ser feito utilizando-se modelos de contornos móveis.

Nicolin, Jorge e Jorge (2015) avaliaram a hidratação de grãos de soja convencional e transgênica sob a perspectiva de contornos móveis, considerando o aumento do raio do grão durante o processo. Apesar dos autores notarem um pequeno desvio dos valores do raio do modelo com o raio experimental, devido o modelo considerar o grão de soja uma esfera perfeita e na realidade ele se aproximar mais de um elipsoide, o modelo conseguiu prever satisfatoriamente tanto o comportamento da umidade do grão, quanto o tamanho do raio.

Nicolin, Jorge e Jorge (2016) propuseram um modelo da hidratação de grãos de soja baseado também na Segunda Lei da Difusão de Fick, considerando que a difusividade dependesse exponencialmente da umidade e, ainda, levando em conta a variação do tamanho dos grãos com o passar do tempo. O modelo conseguiu se adequar aos dados experimentais da variação do raio, com um desvio máximo de 7,96%, caracterizando o processo com uma abordagem mais próxima da realidade. Quanto à dependência exponencial da difusividade em relação a umidade, os autores observaram sua diminuição com o aumento da temperatura.

Azzouz et al. (2017) modelaram a secagem convectiva de sementes de uva avaliando o efeito do encolhimento durante a transferência de calor e massa. No entanto, os autores utilizaram uma abordagem diferente, pois não obtiveram uma equação diferencial do raio para ser resolvida simultaneamente com os balanços de massa e energia. Os autores propuseram uma expressão de volume dependente da umidade, e então incluíram no modelo essa relação de encolhimento da semente. Com isso, conseguiram predizer a distribuição de temperatura, teor de água e o teor de água removida do processo.

6 METODOLOGIA

6.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Em cada dia anterior ao processo de secagem, uma porção de grãos de soja foi hidratada a fim de se obter uma umidade inicial conhecida (aproximadamente 50% em base úmida) e um tamanho inicial razoável e então, os grãos foram deixados em repouso por aproximadamente 15h para que toda a água fosse absorvida pelos grãos.

No dia da secagem foram escolhidos 20 grãos de soja de modo a serem todos aproximadamente de mesmo tamanho inicial e então, eles foram dispostos em placa de petri. Posteriormente, os grãos foram secos em estufa com renovação e circulação de ar (SOLAB modelo SL 102/210) nas temperaturas de 60, 70 e 80°C. Estas temperaturas foram selecionadas, pois estão abaixo do ponto de ebulição da água.

Para cada temperatura, as amostras foram pesadas em balança analítica (Marte modelo AW220) em intervalos de 5 em 5 minutos nos primeiros 30 minutos de secagem, nos próximos 30 minutos de secagem o intervalo foi aumentado para 10 minutos e até a massa permanecer constante, indicando o equilíbrio do processo de secagem e o encerramento da transferência de massa as amostras foram pesadas em intervalos de 30 minutos. Logo após, o material foi colocado em estufa (DeLeo), por 24h, a 105°C para a determinação da massa seca.

Juntamente com a medição da massa nesses intervalos de tempo, foram capturadas imagens com uma câmera 13 mexapixels das placas de petri (sempre com uma mesma altura entre a placa de petri e a câmera), de modo a obter dados da variação do tamanho do grão com o decorrer do tempo. Essas imagens foram tratadas pelo software livre de análise de imagens *ImageJ*, possibilitando, assim, avaliar a variação do raio médio dos grãos com o tempo. A Figura 1 e a Figura 2 mostram os grãos de soja in natura e reconhecidos pelo software *ImageJ*, respectivamente. O experimento de secagem foi realizado em triplicada para cada temperatura, tanto para a obtenção dos dados de umidade em função do tempo quanto para a obtenção dos dados de raio do grão em função do tempo.



Figura 1- Grãos de soja in natura. Fonte- Elaborada pelo autor.



Figura 2- Grãos de soja processados pelo software *ImageJ.* Fonte- Elaborada pelo autor.

6.2 OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

O modelo proposto para descrever o processo de secagem foi definido a partir do balanço de massa transiente em um elemento diferencial de volume dos grãos de soja, que resulta na Segunda Lei de Fick da Difusão, conforme mostra a equação (13). Os grãos de soja foram considerados esféricos, a transferência de massa foi admitida apenas na direção radial e a difusividade assumida constante.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D\left(\frac{2}{r}\frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}\right)$$
(13)

Onde X é a umidade do grão em base seca ($kg_{agua}/kg_{sólido seco}$), D a difusividade (cm²/h) e *r* a coordenada radial (cm).

Para a resolução desta equação diferencial parcial são necessárias uma condição inicial e duas condições de contorno. A equação (14) apresenta a condição inicial, a equação (15) a condição de simetria e a equação (16) descreve a umidade na superfície do grão de acordo com o modelo de HSU (1983) o qual informa a umidade na superfície do grão em função do tempo.

$$X(r,0) = X_0 \quad \forall \mathbf{r}, \mathbf{t} = 0 \tag{14}$$

$$\left.\frac{\partial X}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \quad t > 0 \tag{15}$$

$$X(R,t) = (1 - e^{-\beta t}) X_{eq} + X_0 e^{-\beta t} \text{ para } r = R e t > 0$$
 (16)

Em que X_0 é a umidade inicial do grão (b.s), *r* a coordenada radial (cm), *t* o tempo (h), X_{eq} a umidade de equilíbrio (b.s), *R* o raio do grão (cm) e β o parâmetro do modelo de HSU, que representa a taxa com que a umidade varia na superfície do grão (h⁻¹).

Aplicar a condição de contorno de simetria (equação (15)) na equação (13) causa uma indeterminação no termo 2/r, pois quando o raio tende a zero ($r \rightarrow 0$), esse termo tende ao infinito. Então, aplicou-se a regra de L'Hôpital na equação (13), a fim de eliminar essa indeterminação e obter uma equação válida para o centro do grão. A equação (17) mostra a equação corrigida para o centro do grão (r = 0).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 3D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$
(17)

A solução do modelo foi realizada utilizando o software livre SCILAB. Para resolver a equação diferencial parcial numericamente, foi utilizado o método das linhas. Aproximou-se por diferenças finitas centrais apenas a derivada radial, obtendo-se um conjunto de equações diferenciais ordinárias que foi resolvido pelo comando "ode" do SCILAB. A criação da malha para a solução do modelo foi de N pontos para a coordenada radial (i = 1, 2, ...,N) e de M pontos para a coordenada temporal (j = 1, 2, ...,M). A equação (18) mostra a equação (14) discretizada para poder ser solucionada numericamente pelo software.

$$X_i = X_0$$
 $i = 1, 2, ..., N$ para $t = 0$ (18)

A equação (18) mostra que para qualquer coordenada radial da esfera, no instante de tempo inicial (t = 0), o grão encontra-se com uma umidade inicial conhecida e uniformemente distribuída em todo o grão.

Discretizando-se a condição de simetria (equação (15)) e utilizando-se a aproximação por diferenças finitas centrais para r = 0 (i = 1) tem-se a seguinte igualdade apresentada na equação (19).

$$X_2 = X_0 \tag{19}$$

Para r = 0, tem-se que a equação válida para o centro do grão é a equação (17), ao discretizá-la e assumir i = 1, obtêm-se o termo X_0 . No entanto, esse ponto é virtual, pois a malha começa em i = 1, logo, substituiu-se esse termo pela equação (19), obtendo-se a equação (20) discretizada, para r = 0 (i = 1).

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{6D}{(\Delta r_i^j)^2} (X_2 - X_1)$$
(20)

Para o intervalo de 2 ≤ i ≤ N-2 a equação (21) representa a equação (13) discretizada válida para essa região. A posição de cada ponto da malha é definida como $r_i = (i-1)\Delta r_i^j$, sendo Δ_i^j a distância entre dois pontos discretos da coordenada radial da malha, possuindo valores diferentes para diferentes instantes de tempo.

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{D}{(\Delta r_i^j)^2} \left[\frac{2}{(i-1)} (X_{i+1} - X_{i-1}) + X_{i+1} - 2X_i + X_{i-1} \right]$$
(21)

Quando a posição radial for i = N-1, a equação (22) mostra a equação discretizada para esta posição.

$$\frac{dX_{N-1}}{dt} = \frac{D}{\left(\Delta r_{N-1}^{j}\right)^{2}} \left[\frac{2}{N-2}(X_{N} - X_{N-2}) + X_{N} - 2X_{N-1} + X_{N-2}\right]$$
(22)

Por tanto, quando i = N, a coordenada radial é igual a R (superfície do grão) e nesta posição a umidade é definida exclusivamente pelo modelo de HSU, sendo assim, a umidade é definida pela equação (23).

$$X_{N} = (1 - e^{-\beta t}) X_{eq} + X_{0} e^{-\beta t}$$
(23)

A Figura 3 mostra uma malha que considera que o raio do grão de soja é constante durante todo o processo de secagem.



Figura 3- Malha de discretização com raio constante. Fonte- Elaborada pelo autor.

Em contrapartida, o seguinte trabalho utilizou o conceito de contornos móveis, que durante o processo de secagem o grão encolhe com o passar do tempo. Uma esquematização desse encolhimento é mostrada na Figura 4, onde para um tempo t2 maior que t1, o grão apresenta um raio R2 menor que R1.



Figura 4- Esquematização de encolhimento do grão de soja durante a secagem. Fonte- Elaborada pelo autor.

Esse encolhimento do grão apresentado na Figura 4 é verificado experimentalmente. Considerando essa diminuição do grão com o tempo no modelo da difusão acarreta uma mudança na malha espacial de resolução do problema. A malha utilizada para retratar esse caso é apresentada na Figura 5.



Figura 5- Malha de discretização com contorno móvel. Fonte- Elaborada pelo autor.

Os dados experimentais obtidos do raio em função do tempo foram incluídos na resolução do modelo para representar a curva R(t), apresentada na Figura 5, a qual caracteriza a diminuição do raio com o passar do tempo de secagem. Em cada instante de tempo o grão possui uma coordenada radial diferente devido à diminuição sofrida ao longo da secagem. Portanto, foi necessário redefinir a malha espacial considerando-se a curva experimental de diminuição do raio em função do tempo. O laço que executa estes cálculos é apresentado a seguir.

```
for i = 1:N
    for j = 1:M
        r(i,j) = (i-1)*dr(j);
    end
end
```

Os parâmetros do modelo (D, β) foram ajustados pelo método de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963), por meio de regressão não linear com o intuito de minimizar a função objetivo quadrática (equação (24)), por meio do comando "Isqrsolve" do SCILAB.

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N \text{ exp}} (X_{calc}^{i} - X_{exp}^{i})^{2}$$
(24)

Os valores médios de umidade fornecidos pelo modelo (X_{calc}) foram calculados como a umidade média no volume dos grãos, de acordo com a equação (25). Essa umidade média foi necessária devido o modelo calcular a umidade em função da posição e do tempo, no entanto, os dados experimentais de umidade foram obtidos apenas em função do tempo. A média foi feita utilizando o comando "inttrap" do SCILAB.

$$X_{m} = \frac{3}{R(t)^{3}} \int_{0}^{R(t)} X(r(t), t) r(t)^{2} dr$$
(25)

Por fim, foi realizada uma análise de resíduos pelo teste de normalidade de Shapiro-Wilk com 95% de confiança com o intuito de avaliar se os resíduos entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo provêm de uma distribuição normal ou não, em torno da média igual a zero (SHAPIRO; WILK, 1965).

A rotina de solução do modelo e ajuste dos parâmetros do mesmo se encontra no Anexo A.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os dados de umidade inicial e umidade de equilíbrio para os grãos de soja em suas respectivas temperaturas. Sendo que a umidade de equilíbrio foi calculada fazendo a média dos três últimos pontos quando a transferência de massa havia cessado, ou seja, a região de estado estacionário da curva de cinética de secagem. Estes valores, bem como todas as curvas de umidade, foram obtidos em triplicata.

Tabela 2- Dados de umidade inicial e umidade de equilíbrio.

Temperatura (°C)	X ₀ (kg _{água} /kg _{sólido seco})	X _{eq} (kg _{água} /kg _{sólido seco})
60	1,1365	0,1112
70	1,1809	0,07889
80	1,1611	0,04513

A curvas da cinética de secagem assim como as curvas do ajuste do modelo matemático são apresentados na Figura 6:



Figura 6- Curvas da cinética de secagem e do ajuste do modelo matemático.

Por meio da análise da Figura 6 é possível notar que o modelo matemático se ajustou muito bem aos dados experimentais, fato esse que é comprovado pela

sobreposição das linhas dos ajustes com os dados experimentais. Além disso, a cinética de secagem permitiu avaliar que a secagem para uma temperatura de 60°C demorou em torno de 7 horas para que os grãos atingissem a umidade mínima (próxima da umidade de equilíbrio), enquanto que para uma temperatura de 80°C esse tempo foi reduzido em aproximadamente uma hora e meia.

A temperatura é fundamental para o processo de secagem, com o aumento desta reduz-se significativamente o tempo de secagem, conforme visto na Figura 6. No entanto, ao se comparar a diminuição do raio com o aumento da temperatura, a temperatura não influenciou significativamente esta variável, como mostra a Figura 7. Uma explicação plausível para este comportamento é que a secagem foi realizada em estufa, onde o gradiente de temperatura foi o maior responsável pela transferência de massa ao longo da secagem, considerando-se que o ambiente convectivo no interior da estufa pode ser considerado como um meio estagnado. Isto possivelmente causou uma diminuição similar no tamanho dos grãos, que não dependeu tão intensamente da temperatura. Para o caso do uso de um secador convectivo a corrente de ar presente no processo de secagem poderia contribuir com o aumento nas taxas de secagem e de encolhimento dos grãos.



Figura 7- Variação do raio com o tempo obtidos experimentalmente.

Por meio dos dados obtidos na Figura 7 é possível estabelecer a porcentagem de diminuição do raio para cada temperatura, de acordo com a Tabela 3. Os valores de diminuição do raio para as três temperaturas foram muito próximos, constatando que houve uma redução do raio dos grãos de soja em torno de 18%.

Temperatura (°C)	Diminuição do raio (%)
60	18,00
70	18,89
80	17,67

Tabela 3- Porcentagem de diminuição do raio em função da temperatura.

Conforme apresentado na Figura 7, as curvas da variação do raio em função do tempo para as diferentes temperaturas praticamente se sobrepuseram e, devido a isso, foi ajustada uma única equação para os dados a 60°C que representasse esses pontos de forma contínua, para que fosse utilizada na resolução do modelo matemático, possibilitando considerar no modelo o encolhimento da malha espacial. A equação (26) é apresentada a seguir.

$$R(t) = 0,4234 + 0,09562 \times e^{-0,9014t}$$
(26)

Os perfis internos de umidade foram apresentados para os resultados obtidos na temperatura de secagem de 60°C, uma vez que nesta temperatura os perfis são mais espaçados e de fácil visualização. Para as demais temperaturas o comportamento obtido é muito similar, diferenciando-se apenas no fato de que para maiores temperaturas, os perfis de umidade tendem a variar mais rapidamente em função do tempo.

De acordo com a Figura 8 é possível observar a distribuição da umidade em função da posição do raio do grão de soja. Para um t = 0 h pode-se notar que todo grão se encontra com uma umidade inicial de aproximadamente 1,14. Com o passar do tempo, começa a ocorrer um gradiente de umidade na direção radial do grão, e para cada tempo maior, a curva atinge uma posição final de raio menor, indicando que o grão perdeu água para o ambiente e encolheu, de acordo com o movimento da malha espacial obtido experimentalmente. Para t = 7 h, a umidade permanece praticamente constante, indicando que o estado de equilíbrio está sendo atingido,

fazendo com que praticamente não haja mais gradiente de massa como força motriz para a secagem dos grãos.



Figura 8- Perfis da distribuição da umidade em função do raio para 60°C.

A Figura 9 mostra a distribuição da umidade em função do tempo para cada posição radial. Na posição radial i = 1, ou seja, onde o raio é igual à zero, a umidade fica constante por cerca de uma hora e meia e isto indica que é necessário uma hora e meia para que se inicie a transferência de massa do centro do grão em direção à superfície. Enquanto na posição i = 100, posição onde se encontra a superfície do grão, a umidade decresce instantaneamente no tempo, pois a água não tem um caminho a percorrer e é eliminada de forma direta. O comportamento da umidade na superfície está de acordo com o decaimento exponencial descrito pela condição de contorno de HSU em r = R(t) (equação (16)).



Figura 9- Perfis da distribuição da umidade em função do tempo para 60°C.

O teste de Shapiro-Wilk com 95% de confiança foi empregado para verificar se os resíduos (diferença entre a umidade calculada e a umidade experimental) são derivados de uma distribuição normal em torno da média igual a zero. Os valores-p calculados pelo teste devem ser maiores ou iguais à 0,05 para que a hipótese nula (resíduos normalmente distribuídos em torno de zero) não seja rejeitada com 95% de confiança (SHAPIRO; WILK, 1965). O histograma dos resíduos para a temperatura de 60°C é apresentado na Figura 10. Analisando a Figura 10 pode-se observar que os resíduos seguem uma distribuição normal em torno de zero, mostrando visualmente que as diferenças entre as umidades experimentais e calculadas são zero ou muito próximas dele. Os valores-p e também do erro quadrado médio (Mean Squared Errors - MSE) para cada temperatura são apresentados na Tabela 4.

A Figura 11 mostra o gráfico dos quantis dos resíduos em função dos quantis normais. O ideal é que essas duas grandezas se igualem, produzindo uma reta, no entanto, como existem erros associados aos experimentos, é de se esperar que os pontos circundem a reta ideal, não se sobrepondo totalmente a ela (MONTGOMERY; RUNGER, 2014). Como os dados ficaram muito próximos a reta ideal, a qualidade do modelo ajustado é reforçada. Os gráficos dos quantis e histogramas dos resíduos para as demais temperaturas apresentaram a mesma tendência, uma vez que o teste de Shapiro-Wilk com 95% de confiança também foi bem sucedido para ambas. Portanto, optouse por não apresentar no texto estas figuras.



Figura 10- Histograma para os resíduos para 60°C.



Figura 11- Quantis dos resíduos em função dos quantis normais para 60°C.

Temperatura (°C)	valor-p	MSE
60	0,508	7,569E-05
70	0,303	5,457E-05
80	0,111	7,836E-05

Tabela 4- valores-p do teste de Shapiro-Wilk e MSE.

De acordo com o apresentado na Tabela 4 os valores-p foram maiores que 0,05, indicando que a hipótese nula (resíduos normalmente distribuídos em torno de zero) não deve ser rejeitada com confiança de 95%. Os baixos valores de MSE fortalecem a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

A Figura 12 e a Figura 13 apresentam os valores de difusividade e do parâmetro β da equação da condição de equilíbrio de HSU, respectivamente. Juntamente com os valores, encontram-se barras verticais de intervalo de confiança de 95%.



Figura 12- Difusividade em função da temperatura.



Figura 13- β em função da temperatura.

Para o intervalo de 60 a 80°C os parâmetros de difusividade e β , apresentaram um comportamento linear, no qual as equações (27) e (28) descrevem esse comportamento respectivamente, sendo que o ajuste para a difusividade apresentou um coeficiente de correlação (R²) de 0,998 enquanto para o β esse valor foi de 0,999.

$$D(T) = 1,092 \times 10^{-4} T - 8,397 \times 10^{-4}$$
(27)

$$\beta(T) = 0,1092T - 3,0021 \tag{28}$$

Analisando ainda a Figura 12 e a Figura 13 é possível perceber que as barras de intervalos de confiança de todas as temperaturas não se interceptam, indicando que não ocorre uma equivalência estatística entre dos parâmetros quando a temperatura aumenta, reafirmando que ambos os parâmetros são fortemente dependentes da temperatura. Do ponto de vista físico, o fato da difusividade aumentar com o aumento da temperatura expressa o acréscimo do grau de agitação das moléculas, o que facilita o deslocamento das moléculas de água para o exterior do grão. Analisando o parâmetro β , fica explícito que, com o aumento de

temperatura, a superfície do grão tende a possuir uma maior taxa de remoção de água, atingindo o equilíbrio em um tempo menor. Portanto, fica evidente que um aumento da difusividade acarretará um aumento do parâmetro β, uma vez que com uma maior transferência de massa no interior dos grãos, a superfície do grão possuirá também uma maior liberação de umidade em relação a temperaturas menores em um mesmo intervalo de tempo.

8 CONCLUSÃO

A obtenção dos dados da variação do raio dos grãos de soja com o tempo de secagem permitiu que a secagem pudesse ser modelada utilizando a abordagem de contornos móveis, promovendo um maior grau de realidade ao modelo, uma vez que uma diminuição de aproximadamente 18% do raio é consideravelmente relevante.

Além disso, a condição de contorno de HSU possibilitou retratar que a superfície não permanece com uma umidade de equilíbrio constante por todo o tempo de secagem, e sim, que essa umidade da superfície varia durante todo o processo até atingir um valor muito próximo do equilíbrio.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo (difusividade e β) foram ajustados satisfatoriamente, sendo isso comprovado pelo teste estatístico de Shapiro-Wilk que mostrou que esses valores não foram rejeitados com 95% de confiança. Tanto a difusividade quanto β aumentaram com o aumento da temperatura. Este resultado condiz com o esperado em relação à influência da temperatura em processos de difusão. Uma vez que o parâmetro β representa a taxa com que a umidade se transporta na superfície do grão, é natural esperar que taxas maiores de transporte de massa nesta posição ocorram com o aumento da temperatura de secagem.

REFERÊNCIAS

AZZOUZ, S. et al. The convective drying of grapes seeds: Effect of shrinkage on heat and mass transfer. **Journal of Food Process Engineering**, 2017.

BARROZO, M. A. S. et al. The use of the orthogonal collocation method on the study of the drying kinetics of soybean seeds. **Journal of Stored Products Research**, v. 42, n. 3, p. 348–356, jan. 2006.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Levantamentos de safra. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=2 Acesso em: 21 ago. 2017.

CORADI, P. C.; FERNANDES, C. H. P.; HELMICH, J. C. Adjustment of mathematical models and quality of soybean grains in the drying with high temperatures. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 385- 392, 2016.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2. ed. Bristol: Oxford University Press, 1975.

CRUZ, F. P. B. et al. Crambe grain drying: Evaluation of a linear and a double resistance driving force model and energetic performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 1- 8, 2017.

DARVISHI, H. Quality, performance analysis, mass transfer parameters and modeling of drying kinects of soybean. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 01, p. 143- 158, 2017.

DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. DE M. Optimization Study of Soybean Intermittent Drying in Fixed Bed. **Drying Technology**, 30 mar. 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa soja**. Disponível em: https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/historia Acesso em: 20 ago. 2017.

GUARTE, R. C. Modeling the Drying Behavior of Copra and Development of a Natural Convection Dryer for Production of High Quality Copra in the Philippines. Ph. D. dissertation, Hohenheim University, Alemanha, 1996.

GURIQBAL, S. The Soybean: Botany, Production and Uses. Wallingford: CABI, 2010.

HANGOS, K. M.; CAMERON, I. T. **Process Modelling and Model Analysis**. 1st. ed. London: Academic Press, 2001.

HSU, K. H. A Diffusion Model with a Concentration-Dependent Diffusion for Describing Water Movement in Legumes During Soaking. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 618 – 622 e 645, 1983.

JANGAM, S. V. An Overview of Recent Developments and Some R&D Challenges Related to Drying of Foods. **Drying Technology**, v.29, p. 1343-1357, 2011.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. **Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, p. 164-168, 1944.

LUIZ, M. R. Estudo teórico e experimental de secagem de tomate (Lycopersiconesculentum). 2012. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, p. 431-441, 1963.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. Editora McGraw-Hill, 1993. 5^a Edição.

MEISAMI-ASL, E. et al. Determination of suitable thin layer drying curve model for apple slices (variety-Golab). **Plant Omics Journal**, v.3, n.3, p. 103- 108, 2010.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Applied Statistics and Probability for Engineers. 6 ed. John Wiley & Sons, Hoboken, 2014.

NICOLIN, D. J. et al. Soybean Hydration: Investigation of Distributed Parameter Models With Respect To Surface Boundary Conditions. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 7, p. 959–976, jul. 2013.

NICOLIN, D. J.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Moving boundary modeling of conventional and transgenic soybean hydration: Moisture profile and moving front experimental validation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 90, p. 568–577, nov. 2015.

NICOLIN, D. J.; JORGE, R. M. M.; JORGE, L. M. M. Effects of variable diffusivity on soybean hydration modelling as a Stefan problem. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 9999, p. 1-10, 2016.

OZDEMIR, M.; DEVRES, O. The Thin Layer Drying Characteristics of Hazelnuts during Roasting. **Journal of Food Engineering**, v. 42, p. 225-233, 1999.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. DA C. Métodos numéricos em problemas de engenharia química. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.

PUZZI, D. Abastecimento e Armazenagem de Grãos. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola. Campinas, São Paulo, 2000.

RAFIEE, Sh. et al. Thin Layer Drying Properties of Soybean (*Viliamz* Cultivar). **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 11, p. 289- 300, 2009.

RAHMAN, M. S.; PERERA, C. O.; THEBAUD, C. Desorption Isotherm and Heat Pump Drying Kinects of Peas. **Food Research International**, v. 30, n. 7, p. 485-491, 1998.

SACILIK, K.; KESKIN, K.; ELICIN, A. K. Mathematical Modelling of Solar Tunnel Drying of Thin Layer Organic Tomato. **Journal Food Engineering**, v. 73, p. 231-238, 2006.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An Analysis of Variance Teste for Normality (Complete Samples). **Biometrika**, v. 52, p. 591-611, 1965.

SOPONRONNARIT, S. et al. Fluidised bed drying of soybeans. Journal of Stored **Products Research**, v. 37, n. 2, p. 133–151, abr. 2001.

STEFAN, J. Ueber die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere. **Annalen der Physik**, v. 278, n. 2, p. 269–286, 1891.

U. S. DEPARTAMENT OF AGRICULTURE. Disponível em: https://www.usda.gov/ Acesso em: 04 set. 2017.

WESTERMAN, P. W.; WHITE, G. M.; ROSS, I. J. Relative Humidity Effect on the High Temperature Drying of Shelled Corn. **Trans. ASAE**, v. 16, p. 1136- 1139, 1973.

YAGCIOGLU, A. **Drying Technique of Agricultural Products Ege**. University Faculty of Agriculture Publications, n. 536, 1999.

YALDIZ, O.; ERTEKIN, C. Thin layer solar drying of some diferente vegetables. **Drying Technology**, v. 19, n. 3, p. 583- 596, 2001.

ANEXO A- ROTINA DA SOLUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO MODELO

```
clear
clc
close
//Condições para 60°C
X0 = 1.1365; //Umidade inicial em base seca
Xe = 0.1112; //Umidade de equilíbrio em base seca
N = 100; //Divisões da malha para i(posição)
M = 100; //Divisões da malha para j(tempo)
tf = 7; //horas de secagem
//Criando um vetor do raio de soja para cada instante de tempo
tt = linspace(0, tf, M);
R = 0.4234 + 0.09562 \exp(-0.9014 + tt);
//Criando um vetor coluna com os diferentes dr
for j = 1:N
   dr(j) = R(j) / (N-1);
end
//Dados experimentais a 60°C
texp=
(1/60) * [0;5;10;15;20;25;30;40;50;60;90;120;150;180;210;240;270
;300;330;360;390;420];
Xexp
=[1.1365;1.1093;1.0477;1.0007;0.9482;0.8970;0.8492;0.7551;0.68
36;0.6261;0.4781;0.3856;0.3144;0.2598;0.2210;0.1898;0.1655;0.1
508;0.1323;0.1207;0.1081;0.1051];
//Definindo o modelo da segunda lei de Fick descretizado pelo
método das linhas
function dXdt=mainfun(t, X, D)
//Xf é a condição de HSU, o qual determina que a umidade de
equilíbrio é em função do tempo
    Xf = (1 - \exp(-D(2) * t)) * Xe + X0 * \exp(-D(2) * t);
//Para a posição 1 é utilizado a condição de simetria
    dXdt(1) = (6*D(1)/dr(1)^{2})*(X(2)-X(1));
    for i = 2:N-2
                   =
                        (D(1)/dr(i)^2)*((2/(i-1))*(X(i+1)-X(i-
        dXdt(i)
1))+X(i+1)-2*X(i)+X(i-1));
    end
```

```
//Para a posição N-1, é adicionado a condição do modelo de HSU
    dXdt(N-1)
               = (D(1)/dr(N-1)^{2}) * ((2/(N-2)) * (Xf-X(N-2)) + Xf-
2 \times (N-1) + (N-2);
endfunction
//Definindo uma função para a determinação dos parâmetros
D(difusividade) e beta
function res=residuos(D, m)
    t = linspace(0,tf,M); //Cria um vetor de tempo
    t0 = 0;
    Xo = X0*ones(N-1,1); //Cria o vetor de umidade inicial
    ye = (1 - \exp(-D(2) * t)) * Xe + X0 * \exp(-D(2) * t); //Cria o vetor
de umidade de equilíbrio
    y = ode("stiff",Xo,t0,t',list(mainfun,D)); //Resolve as
EDO's
    yf = [y;ye]; //Completa a matriz de umidade com a linha de
umidade de equilíbrio na superfície
//Cria uma matriz que informa o raio do grão em cada posição e
tempo
    for i = 1:N
        for j = 1:M
        r(i,j) = (i-1)*dr(j);
        end
    end
//Determinação da umidade média
    for i = 1:N
        for j = 1:M
           y1(i,j) = yf(i,j) \cdot (r(i,j) \cdot 2);
        end
    end
    for j = 1:M
        ym(j) = (3/R(j)^3) * inttrap(r(:,j), y1(:,j));
    end
//Interpolando os dados de umidade calculados para poder
minimizar com os dados experimentais
    Xc = interp1(t', ym, texp, 'spline');
    res = Xc-Xexp;
endfunction
//Função que promove a minimização da função objetivo e
encontra o melhor valor para os parâmetros
D0 = [5.78578D - 03 \quad 3.80529];
[xsol,v,info]=lsqrsolve(D0,residuos,length(texp))
```