

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES
BACHARELADO EM AGRONOMIA
LAYS PORTUGUÊS SILVA

CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS GRÃOS
DE SOJA

CERES – GO
2019

LAYS PORTUGUÊS SILVA

**CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS GRÃOS
DE SOJA**

Trabalho de Curso apresentado ao curso de Agronomia do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Agronomia, sob orientação do Prof. Dr. Renato Souza Rodovalho.

**CERES – GO
2019**



TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia - Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input checked="" type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Lays Português Silva

Matrícula: 2015103200210031

Título do Trabalho: Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas dos grãos de soja

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: ___/___/___

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumprir quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Ceres / GO
Local

26/06/19
Data

Lays Português Silva

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Renata S. Roberto
Assinatura do(a) orientador(a)

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

SSI586 Silva , Lays Português
c Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas
 dos grãos de soja / Lays Português Silva ; orientador
 Renato Souza Rodovalho. -- Ceres, 2019.
 15 p.

 Monografia (Graduação em Agronomia) -- Instituto
Federal Goiano, Campus Ceres, 2019.

 1. modelagem matemática. 2. difusividade da água.
3. entalpia. 4. entropia. 5. energia livre de Gibbs.
I. Souza Rodovalho, Renato , orient. II. Título.

Lays Português Silva
Lays Português Silva

CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS GRÃOS DE SOJA

Trabalho de curso apresentado ao curso de Agronomia do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Agronomia, sob orientação do Prof. Dr. Renato Souza Rodovalho.

Banca Examinadora:

Renato Souza Rodovalho
Prof. Dr. Renato Souza Rodovalho
Instituto Federal Goiano – Campus Ceres

Ariel Mucio Compagnon
Prof. Dr. Ariel Mucio Compagnon
Instituto Federal Goiano – Campus Ceres

Mairon Marques dos Santos
Prof. Dr. Mairon Marques dos Santos
Instituto Federal Goiano – Campus Ceres

Aprovado em 11/04/2019.

*Dedico este trabalho a minha mãe Ednaide Menezes
Português, por ter sonhado comigo e me ajudado a realizar o
meu sonho de fazer um curso superior.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por sempre me abençoar e me dar forças nos momentos que achei que não seria capaz.

Agradeço minha mãe Ednaide Menezes Português. Precisaria de um livro para escrever o tanto que sou grata e me orgulho dela, que viveu lado a lado toda minha trajetória, sofreu junto comigo, sempre me compreendeu e mesmo com toda dificuldade sempre fez de tudo para nada me faltar, e se hoje estou aqui é graças a esta mulher guerreira e de linda fé. Sempre me mostrou constantemente que temos que ter fé e que Deus nunca nos abandona, mesmo quando achamos que tudo está perdido, pois tudo tem um motivo, sempre me diz “Deus fecha uma porta e abre uma janela” e hoje consigo compreender tudo isso que ela sempre me falou. Te amo minha mãezinha.

Agradeço ao meu pai Wilson José da Silva. Esteve distante por um tempo em minha vida, mas entendo que ele precisava aprender com os seus erros para obter uma mudança. Hoje vejo um pai que voltou muito mais presente, que tem uma sabedoria enorme e tenho muito orgulho dele. Te amo meu pai.

Agradeço cada um de meus professores, sem eles não teria obtido o conhecimento que tenho hoje. Em especial ao meu professor e orientador Renato Rodovalho. Posso dizer que é um pai na minha trajetória de graduação, sempre presente, com seus conselhos firmes e que muitas vezes chorei ao ouvir, mas hoje consigo compreender cada um deles e a importância do que ele sempre me fala: “tudo tem o seu tempo, não adianta atropelar as coisas”. Obrigada grande mestre, que Deus continue abençoando seus caminhos.

Aos meus amigos e irmãos que a faculdade me deu: obrigada Milena, Altamir, Leonardo, Gabriel, Juliano, Samuel, Maurilio, Murilo, Marya, Vitória, Kátia e Débora, por todo apoio e carinho que tiveram comigo e acredito muito em vocês.

E por fim, mas não menos importante, obrigada a Tia Zelita, uma mulher de personalidade forte, mas de um coração grandioso, uma pessoa maravilhosa, de uma grande sabedoria e que me ensinou muito com sua história de vida.

“Tudo posso Naquele que me fortalece”.

Filipenses 4:13

RESUMO

A soja (*Glycine max*), pertencente à família das *Fabaceae* é uma das culturas de extrema importância na produção de grãos em larga escala e impulsiona o agronegócio. Desta maneira, deve-se ter preocupação com a qualidade dos grãos armazenados. A secagem é uma pré etapa de beneficiamento dos grãos com o intuito à conservação e a qualidade durante o armazenamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de secagem dos grãos de soja e determinar suas propriedades termodinâmicas. As amostras de soja foram colhidas no Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, tendo como teor de água aproximadamente 0,21 decimal em base seca (b.s). As amostras foram submetidas a secagem nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C utilizando uma BOD até o alcance do equilíbrio higroscópico. Dez modelos matemáticos foram utilizados para o ajuste dos dados da secagem, utilizando como critério estatístico: coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado (χ^2) e a distribuição do comportamento dos resíduos. Através do modelo matemático selecionado e da equação de Arrhenius, obteve-se o coeficiente de difusão efetiva e a energia de ativação. As secagens iniciaram com RX próximo a 0,82 e encerraram com equilíbrio higroscópico. O tempo médio de secagem foi de 9 horas e 30 minutos. Concluiu-se que o modelo matemático que melhor se ajustou à cinética secagem de grãos de soja foi o de Midilli; o aumento da temperatura do ar de secagem incrementa o aumento na energia livre de Gibbs, enquanto os valores da entalpia reduzem e a entropia manteve seus valores negativos.

Palavras-chave: modelagem matemática, difusividade da água, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

ABSTRACT

Soybean (*Glycine max*), belonging to the Fabaceae family, is one of the most important crops for large-scale grain production and agribusiness. In this way, one should be concerned about the quality of the grains stored. Drying is a pre-stage of grain processing in order to preserve and quality during storage. The objective of this work was to evaluate the drying kinetics of soybean grains and to determine their thermodynamic properties. The soybean samples were collected at the Goian Federal Institute - Ceres Campus, having a moisture content of approximately 0.21 decimal on a dry basis (b.s). The samples were dried at temperatures of 20, 30, 40 and 50 °C using a BOD up to the hygroscopic equilibrium range. The coefficient of determination (R^2), mean relative error (P), estimated mean error (SE), chi-square (χ^2) and behavioral distribution were used for the adjustment of drying data. of waste. Through the selected mathematical model and the Arrhenius equation, we obtained the effective diffusion coefficient and the activation energy. The dryings started with RX close to 0.82 and finished with hygroscopic equilibrium. The average drying time was 9 hours and 30 minutes. It was concluded that the mathematical model that best fit the kinetic drying of soybean grains was that of Midilli; the increase of the drying air temperature increases the increase in free energy of Gibbs, while the enthalpy values reduce and the entropy maintained its negative values.

Keywords: mathematical modeling, water diffusivity, enthalpy, entropy and Gibbs free energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Determinação de massa inicial das subamostras (a) e subamostras submetida as temperaturas na BOD (b).....3
- Figura 2.** Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Midilli para os grãos de soja nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a) 30 (b), 40 (c) e 50 °C (d).
.....9
- Figura 3.** Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Newton para os grãos de soja nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a) 30 (b), 40 (c) e 50 °C (d).....9
- Figura 4.** Modelo de Midilli ajustado aos dados de RX dos grãos de soja obtidos por cinética secagem nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. 11
- Figura 5.** Valores médios do coeficiente de difusividade efetivo da água ($m^2 s^{-1}$) obtidos para a secagem de grãos de soja nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. 12

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos matemático utilizados para ajuste dos dados obtidos da cinética de secagem.....	4
Tabela 2. Coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), teste do qui-quadrado (X^2) e distribuição dos resíduos (Dist.), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da cinética de secagem dos grãos de soja, obtidos nas temperaturas do ar de 20, 30, 40 e 50 °C.....	8
Tabela 3. Parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem dos grãos de soja nas temperaturas (T) de 20, 30, 40 e 50 °C.....	10
Tabela 4. Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem dos grãos de soja nas temperaturas do ar de 20, 30, 40 e 50 °C	13

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	2
MATERIAL E MÉTODOS	3
RESULTADOS E DISCUSSÃO	6
CONCLUSÕES	13
REFERÊNCIAS.....	14

Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas dos grãos de soja

RESUMO: A soja (*Glycine max*), pertencente à família das *Fabaceae* é uma das culturas de extrema importância na produção de grãos em larga escala e impulsiona o agronegócio. Desta maneira, deve-se ter preocupação com a qualidade dos grãos armazenados. A secagem é uma pré etapa de beneficiamento dos grãos com o intuito à conservação e a qualidade durante o armazenamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de secagem dos grãos de soja e determinar suas propriedades termodinâmicas. As amostras de soja foram colhidas no Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, tendo como teor de água aproximadamente 0,21 decimal em base seca (b.s). As amostras foram submetidas a secagem nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C utilizando uma BOD até o alcance do equilíbrio higroscópico. Dez modelos matemáticos foram utilizados para o ajuste dos dados da secagem, utilizando como critério estatístico: coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado (χ^2) e a distribuição do comportamento dos resíduos. Através do modelo matemático selecionado e da equação de Arrhenius, obteve-se o coeficiente de difusão efetiva e a energia de ativação. As secagens iniciaram com RX próximo a 0,82 e encerraram com equilíbrio higroscópico. O tempo médio de secagem foi de 9 horas e 30 minutos. Concluiu-se que o modelo matemático que melhor se ajustou à cinética secagem de grãos de soja foi o de Midilli; o aumento da temperatura do ar de secagem incrementa o aumento na energia livre de Gibbs, enquanto os valores da entalpia reduzem e a entropia manteve seus valores negativos.

Palavras-chave: modelagem matemática, difusividade da água, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

ABSTRACT: Soybean (*Glycine max*), belonging to the *Fabaceae* family, is one of the most important crops for large-scale grain production and agribusiness. In this way, one should be concerned about the quality of the grains stored. Drying is a pre-stage of grain processing in order to preserve and quality during storage. The objective of this work was to evaluate the drying kinetics of soybean grains and to determine their thermodynamic properties. The soybean samples were collected at the Goian Federal Institute - Ceres Campus, having a moisture content of approximately 0.21 decimal on a dry basis (b.s). The samples were dried at temperatures of 20, 30, 40 and 50 °C using a BOD up to the hygroscopic equilibrium range. The coefficient of determination (R^2), mean relative error (P), estimated mean error (SE), chi-square (χ^2) and behavioral distribution were used for the adjustment of drying data. of waste. Through the selected mathematical model and the Arrhenius equation, we obtained the effective diffusion coefficient and the activation energy. The dryings started with RX close to 0.82 and finished with hygroscopic equilibrium. The average drying time was 9 hours and 30 minutes. It was concluded that the mathematical model that best fit the kinetic drying of soybean grains was that of Midilli; the increase of the drying air temperature increases the increase in free energy of Gibbs, while the enthalpy values reduce and the entropy maintained its negative values.

Keywords: mathematical modeling, water diffusivity, enthalpy, entropy and Gibbs free energy.

Introdução

A soja (*Glycine max*) é uma cultura com produção de grãos ricos em proteína. Vem sendo utilizada na alimentação humana e na nutrição de animais (COELHO, 2018). Sua produção vem sendo responsável por cerca de 46% da produção nacional de grãos, terá uma redução de 4,9%, chegando a 113,4 milhões de toneladas (CONAB, 2019).

Segundo Ribeiro et al. (2005), para obtenção de grãos de qualidade, são determinados alguns fatores, entre eles a colheita antecipada, por meio disso pode diminuir as perdas que são ocasionadas no campo pelos ataques de insetos e microrganismos. O teor de água elevado devido a ocasião da colheita pode ser reduzido pelos processos de secagem, que constitui uma das operações de primordial importância entre as técnicas envolvidas na conservação das qualidades desejáveis de produtos de origem vegetal durante o seu período de armazenamento.

Resende et al., (2010), explica que dependendo da intensidade da secagem aplicada nos grãos, poderá afetar a qualidade do grão. Para isso estudos são realizados em cima do desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos desenvolvidos para a secagem de grãos. Através de simulações de secagem, proporciona resultados em relação do comportamento de cada produto vegetal durante a remoção de água. E através disso são utilizados diversos modelos matemáticos para descrever este processo conhecido como cinética de secagem.

Este estudo envolve a difusão da água presente, onde os grãos estarão expostos a uma determinada temperatura do ar, uma velocidade superficial e a umidade relativa do ar de secagem em camada delgada. E os resultados teóricos obtidos serão utilizados em modelos matemáticos, permitem estimar o comportamento da água no grão. Estes resultados, não fornecem dados sobre os fenômenos de transporte de energia e de água no interior dos grãos e para isso se recomenda o estudo da propriedade termodinâmica (BARROZO et al., 2004).

Segundo Corrêa et al. (2010), a propriedade termodinâmica é importante para desenvolvimento de equipamentos de secagem, relacionado as propriedades da água adsorvida, determinação da energia requerida neste processo, avaliação da microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície de um produto de origem vegetal.

O objetivo deste trabalho, foi avaliar a cinética de secagem dos grãos de soja, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C e determinar suas propriedades termodinâmicas.

Material e Métodos

As amostras dos grãos de soja foram obtidas da cultura implantada direcionada para experimento na área do Instituto Federal Goiano - Campus Ceres, semeadura realizada no início de novembro de 2018 e com a colheita no final de janeiro 2019. Os grãos obtidos, foram selecionados e levados para o Laboratório de Química Industrial do Instituto Federal Goiano - Campus Ceres e assim dando início ao experimento de secagem.

Em laboratório foi determinado o teor de água inicial dos grãos, por meio do método gravimétrico, no qual os grãos foram levados para a estufa, expostos a uma temperatura de 105 ± 3 °C, por um período de 24 horas, utilizando-se 3 repetições (BRASIL, 2009).

Os grãos com teor de água aproximadamente 0,21 em decimal b.s, foram divididos em quatro amostras, onde cada amostra possuía quatro subamostras, as quais foram colocadas em placas de Petri. Os grãos foram colocados de forma uniforme na placa formando uma camada de acordo com a espessura do grão, onde cada sub amostra conteve uma massa inicial em média de 22 g.

(a)



(b)



Figura 1. Determinação de massa inicial das subamostras (a) e subamostras submetida as temperaturas na BOD (b).

As placas com subamostras foram inseridas em uma câmara do tipo BOD, sendo expostas a temperaturas do ar de secagem de 20, 30, 40 e 50 °C. A umidade relativa do ar de secagem foi monitorada por um termômetro sobre a bancada do laboratório e o outro dentro da câmara BOD. Estas subamostras foram pesadas em balança analítica em intervalos de 30 em 30 minutos até a obtenção da razão do teor de água (RX) com valores próximos a zero.

O cálculo de RX foi realizado por meio da Equação 1.

$$RX = \frac{(X-X_e)}{(X_i-X_e)} \quad (1)$$

Em que:

RX = razão de umidade do produto, adimensional;

X = teor de água do produto, decimal b.s.;

X_i = teor de água inicial do produto, decimal b.s.;

X_e = teor de água de equilíbrio do produto, decimal b.s.

O valor de RX foi ajustado através de cálculos realizados pelo programa computacional Statistica versão 7.0, apurado dez modelos matemáticos comumente utilizados para cinética de secagem de grãos, demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos matemático utilizados para ajuste dos dados obtidos da cinética de secagem

Designação do modelo	Modelo	Equação
Aproximação da Difusão	$RX = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k b t)$	(2)
Dois Termos	$RX = a \exp(-k t) + b \exp(-k_1 t)$	(3)
Exponencial de Dois Termos	$RX = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k a t)$	(4)
Henderson e Pabis	$RX = a \exp(-k t)$	(5)
Henderson e Pabis Modificado	$RX = a \exp(-k t) + b \exp(-k_1 t) + c \exp(-k_2 t)$	(6)
Logarítmico	$RX = a \exp(-k t) + b$	(7)
Midilli	$RX = a \exp(-k (t b)) + c t$	(8)
Midilli Modificado	$RX = \exp(-k (t n)) + a t$	(9)
Newton	$RX = \exp(-k t)$	(10)
Page	$RX = \exp(-k (t n))$	(11)

Em que: RX - razão do teor de água dos grãos (adimensional); t - tempo de secagem, horas; k- coeficiente de secagem; a, b, c e n - constantes dos modelos.

Para a seleção do melhor modelo matemático ajustado aos dados da soja, foi considerada a significância dos coeficiente do modelo pelo teste t, adotando o nível de 5% de probabilidade, a magnitude do coeficiente de determinação (R²), o erro médio estimado (SE) (Equação 12), o erro médio relativo (P) (Equação 13), a distribuição do comportamento dos resíduos (RESENDE et al., 2010), e pelo menor valor de qui-quadrado calculado (χ²) (equação 14). Selecionou-se o modelo que apresentou o R² mais próximo à magnitude, o SE e χ² mais próximos de zero, o P inferior a 10% e a distribuição aleatória do comportamento dos resíduos.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (12)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (13)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (14)$$

Em que:

SE = erro médio estimado;

n = número de observações experimentais;

Y = valor observado experimentalmente;

\hat{Y} = valor calculado pelo modelo;

P = erro médio relativo;

χ^2 = qui-quadrado;

GLR = grau de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de parâmetros do modelo).

A obtenção do volume do grão de soja foi realizado com auxílio de um paquímetro digital medindo os três eixos ortogonais (comprimento, largura e espessura) proposto por Mohsenin (1986), tal procedimento foi realizado em 50 grãos antes do processo de secagem calculando-se a média dos eixos, seguindo do cálculo conforme Equação 15.

$$V_g = \frac{\pi A B C}{6} \quad (15)$$

Em que:

V_g = volume do grão, m³;

A = maior eixo do grão, m;

B = eixo intermediário do grão, m;

C = menor eixo do grão, m.

A partir dos eixos ortogonais obtidos, foi realizado o ajuste do modelo da difusão líquida para forma geométrica esférica aos dados experimentais da secagem dos grãos de soja para a determinação do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), com a aproximação de 8 termos, utilizando a Equação 16. Esta equação, de acordo com Brooker et al. (1992), considera a forma geométrica do grão como esférica, desconsiderando a contração volumétrica dos grãos e considerando a condição de contorno de teor de água conhecida na superfície do grão.

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[- \frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{R_g^2} \right] \quad (16)$$

Em que:

t = tempo, s;

n = número de termos;

D_{ef} = coeficiente de difusão líquida, $m^2 s^{-1}$;

R_e = raio equivalente, m ($2,95 \times 10^{-3}$ m).

A influencia da temperatura do ar de secagem na D_{ef} , foi avaliada através da Equação de Arrhenius, representada pela Equação 17.

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R \cdot T_a} \right] \quad (17)$$

Em que:

D_0 = fator pré-exponencial, $m s^{-1}$;

E_a = energia de ativação, $J mol^{-1}$;

R = constante universal dos gases, $8,314 J (mol K)^{-1}$;

T_a = temperatura absoluta, K.

As propriedades termodinâmicas Entalpia (ΔH), Entropia (ΔS) e Energia livre de Gibbs (ΔG) foram determinadas a partir dos valores de E_a e D_0 obtidos pelo ajuste do modelo de Arrhenius (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009). Os Cálculos destas propriedades termodinâmicas foram realizados conforme as Equações 18,19, e 20 respectivamente para ΔH , ΔS e ΔG .

$$\Delta H = E_a - R T_a \quad (18)$$

$$\Delta S = R \left[\ln(D_0) - \ln \left(\frac{k_B}{h_P} \right) - \ln(T_a) \right] \quad (19)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_a \Delta S \quad (20)$$

Em que:

ΔH = entalpia, $J mol^{-1}$;

ΔS = entropia, $J mol^{-1}$;

ΔG = energia livre de Gibbs, $J mol^{-1}$;

k_B = constante de Boltzmann, $1,3810^{-23} J K^{-1}$;

h_P = constante de Planck, $6,62610^{-34} J s$

Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os critérios estatísticos dos modelos ajustados aos dados experimentais da secagem dos grãos de soja em diferentes temperaturas. Para o R^2 , nota-se que

os resultados obtidos para as temperaturas de 20 e 30 °C foram superiores a 98%. Já para as temperaturas de 40 e 50°C teve-se uma oscilação dos resultados entre os modelos, fazendo com que o modelo Midilli se destacasse entre os demais, na qual modelo para as quatro temperaturas apresentou 99%.

Segundo Araújo et al. (2017), o ajuste dos modelos não pode ser classificado apenas pelo resultado do R^2 , é necessário a avaliação dos outros parâmetros estatísticos obtidos pelos modelos matemáticos. Como forma de avaliação, foram utilizados os outros parâmetros os, quais são: erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado (χ^2) e a distribuição do resíduo.

Segundo Draper & Smith (1998) quanto menor o valor calculado por χ^2 , significa que melhor será o ajuste do modelo. Com base nisso todos os modelos possuem resultados muito próximo a zero.

As avaliações de cada parâmetro estatístico seguem uma prescrição, para todos os resultados foram aplicadas suas recomendações em particular para cada modelo matemático (Tabela 2). Os dados do erro médio relativo (P), de acordo com Mohapatra & Rao (2005) quando maiores do que 10% são classificados como inadequados para a cinética de secagem. Para erro médio estimado (SE), conforme os resultados forem mais próximos de zero, mostra que o modelo teve um bom ajuste dos dados experimentais (Oliveira et al., 2012). De acordo com estas considerações, os valores de P e SE (Tabela 2), pode-se concluir que para todos os parâmetros dos dados experimentais dos grãos de soja, o cálculo de melhor resultado foi de Midilli, onde se obteve ajuste dos resultados de acordo com a prescrição recomendada.

Como forma de avaliação a distribuição dos dez modelos, verificou-se que o modelo de Midilli apresentou distribuição aleatória de resíduos (Tabela 2 e Figura 1), resultando assim, em melhores ajustes aos dados experimentais de secagem de grãos de soja. Determino assim que o modelo de Newton foi o menos satisfatório, pois, teve como distribuição de resíduos para a temperatura de 20 e 30 °C resultados aleatórias, porém as temperaturas de 40 e 50 °C não foram adequadas para o processo de secagem, tendo distribuição tendenciosa (Tabela 2 e Figura 2).

Considerando os critérios estatísticos, o modelo de Midilli é o mais recomendado para representar o fenômeno da cinética dos grãos de soja nas condições estudadas. O modelo de Midilli é comumente expressado no ajuste de secagem de grãos e cereais como o feijão-caupi (Camicia et al., 2015) e para feijão – guandu (*Cajanus cajan*) (Silva et al., 2014).

Tabela 2. Coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), teste do qui-quadrado (X^2) e distribuição dos resíduos (Dist.), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da cinética de secagem dos grãos de soja, obtidos nas temperaturas do ar de 20, 30, 40 e 50 °C

Modelos matemáticos	Temp. (°C)	R^2	P (%)	SE	X^2	Dist.
Aproximação da Difusão	20	0,99	2,8	$1,13.10^{-04}$	$1,27.10^{-08}$	A*
	30	0,99	9,5	$1,59.10^{-04}$	$2,52.10^{-08}$	A
	40	0,87	10,1	$1,13.10^{-03}$	$1,27.10^{-06}$	A
	50	0,83	14,2	$1,23.10^{-03}$	$1,51.10^{-06}$	A
Dois termos	20	0,99	2,7	$9,87.10^{-05}$	$9,75.10^{-09}$	A
	30	0,99	8,2	$1,66.10^{-04}$	$2,75.10^{-08}$	A
	40	0,98	8,6	$1,11.10^{-04}$	$1,23.10^{-08}$	A
	50	0,99	13,7	$6,37.10^{-05}$	$4,06.10^{-09}$	A
Exponencial de Dois termos	20	0,98	9,8	$4,76.10^{-04}$	$2,27.10^{-07}$	A
	30	0,99	9,3	$1,62.10^{-04}$	$2,62.10^{-08}$	A
	40	0,81	8,5	$1,62.10^{-03}$	$2,62.10^{-06}$	T
	50	0,68	18,3	$2,76.10^{-03}$	$7,61.10^{-06}$	T
Henderson e Pabis	20	0,98	9,8	$4,73.10^{-04}$	$2,23.10^{-07}$	A
	30	0,99	8,2	$1,66.10^{-04}$	$2,75.10^{-08}$	A
	40	0,98	8,6	$1,11.10^{-04}$	$1,23.10^{-08}$	A
	50	0,96	9,9	$3,33.10^{-04}$	$1,11.10^{-07}$	T
Henderson e Pabis Modificado	20	0,98	9,8	$4,72.10^{-04}$	$2,23.10^{-07}$	A
	30	0,99	8,9	$1,59.10^{-04}$	$2,53.10^{-08}$	A
	40	0,98	9,6	$1,15.10^{-04}$	$1,33.10^{-08}$	A
	50	0,99	13,7	$6,37.10^{-05}$	$4,06.10^{-09}$	A
Logaritmo	20	0,99	3,4	$1,37.10^{-04}$	$1,87.10^{-08}$	A
	30	0,99	7,5	$1,58.10^{-04}$	$2,49.10^{-08}$	A
	40	0,98	5,4	$7,90.10^{-05}$	$6,23.10^{-09}$	A
	50	0,96	15,4	$3,41.10^{-04}$	$1,16.10^{-07}$	T
Midilli	20	0,99	3,0	$1,06.10^{-04}$	$1,13.10^{-08}$	A
	30	0,99	2,6	$7,16.10^{-05}$	$5,12.10^{-09}$	A
	40	0,99	1,9	$2,74.10^{-05}$	$7,53.10^{-10}$	A
	50	0,99	2,8	$1,53.10^{-05}$	$2,33.10^{-09}$	A
Midilli Modificado	20	0,99	3,0	$1,10.10^{-04}$	$1,22.10^{-08}$	A
	30	0,99	2,6	$7,14.10^{-05}$	$5,09.10^{-09}$	A
	40	0,88	2,7	$1,04.10^{-03}$	$1,08.10^{-06}$	A
	50	0,84	4,7	$1,19.10^{-03}$	$1,41.10^{-06}$	A
Newton	20	0,98	9,6	$4,60.10^{-04}$	$2,11.10^{-07}$	A
	30	0,99	7,9	$1,90.10^{-04}$	$3,59.10^{-08}$	A
	40	0,74	12,8	$2,42.10^{-03}$	$5,84.10^{-06}$	T
	50	0,58	25,5	$3,78.10^{-03}$	$1,43.10^{-05}$	T
Page	20	0,98	8,3	$3,94.10^{-04}$	$1,55.10^{-07}$	A
	30	0,99	10,5	$1,74.10^{-04}$	$3,02.10^{-08}$	A
	40	0,86	17,2	$1,33.10^{-03}$	$1,76.10^{-06}$	A
	50	0,81	28,1	$1,50.10^{-03}$	$2,24.10^{-06}$	T

*A: Distribuição aleatória do comportamento dos resíduos; T: Distribuição tendenciosa do comportamento dos resíduos.

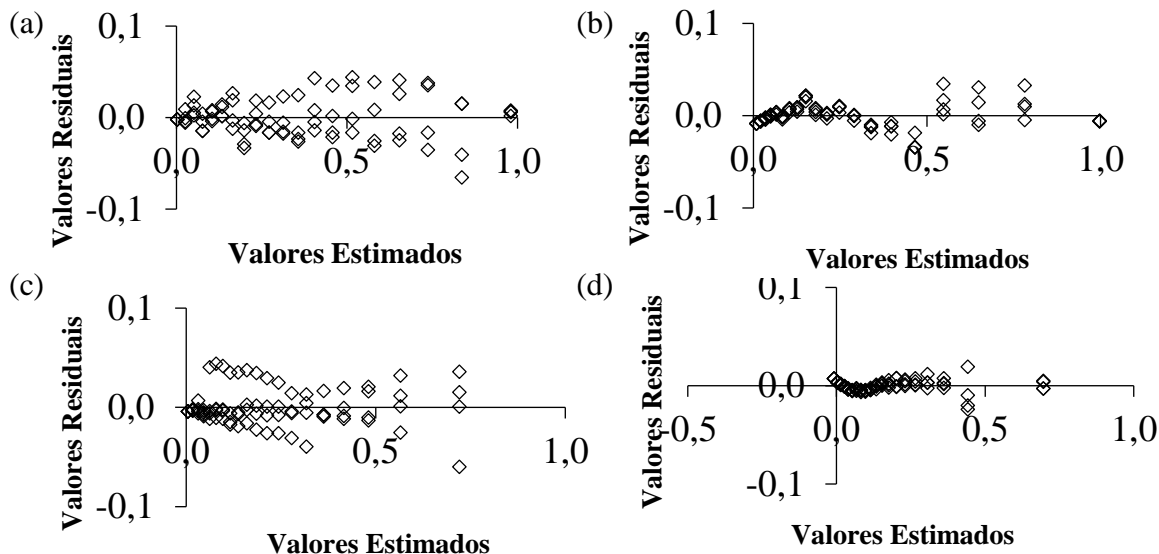


Figura 2. Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Midilli para os grãos de soja nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a) 30 (b), 40 (c) e 50 °C (d).

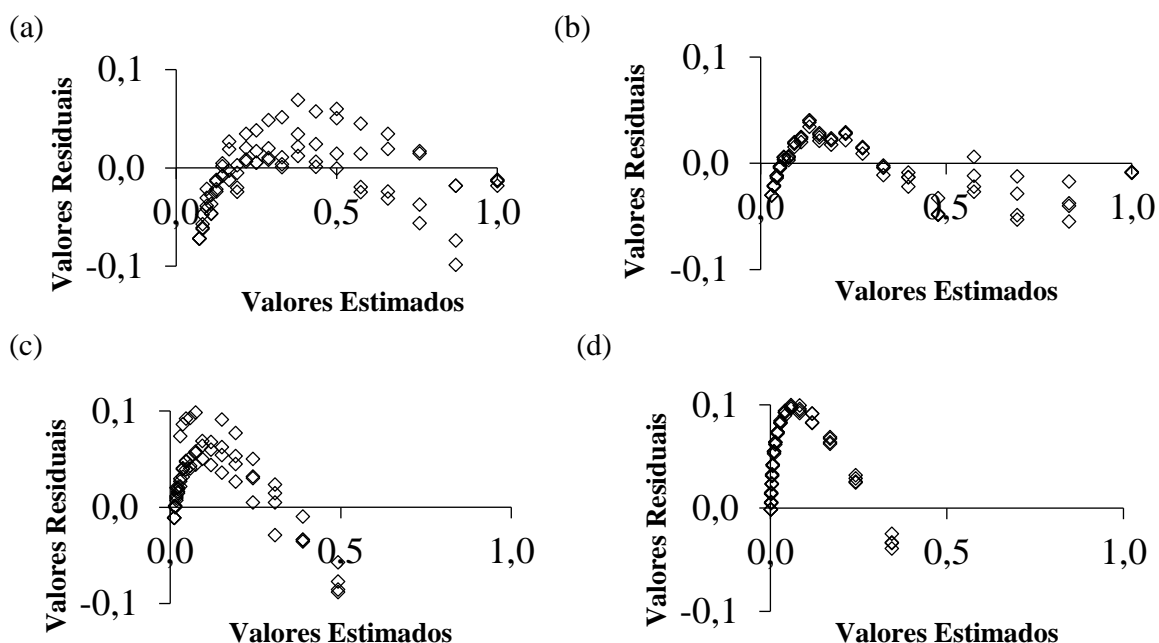


Figura 3. Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Newton para os grãos de soja nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a) 30 (b), 40 (c) e 50 °C (d).

Na Tabela 3 encontram-se os parâmetros dos modelos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais dos grãos de soja submetidos à secagem. Observando os valores dos parâmetros de Midilli, verifica-se que seus coeficientes tiveram resultados significativos a 5% de probabilidade, pelo teste T. Analisando os coeficientes do modelo, observa-se que “a”, “b” e “k” não apresentaram tendência clara de acordo com o aumento da temperatura, mas o coeficiente “n” obteve uma redução de acordo com o aumento da temperatura. Segundo Silva et al. (2014), o coeficiente “n” na secagem de grãos tende a diminuir o seu valor com o aumento

da temperatura, pois a diferença entre a pressão de vapor do ar e do grão tende a ter uma maior remoção da água.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem dos grãos de soja nas temperaturas (T) de 20, 30, 40 e 50 °C

Modelo Matemático	T (C°)	Parâmetros						
		A	b	c	n	k	k1	k2
Aproximação da Difusão	20	1,0003*	-2,1616*			0,2637*		
	30	0,1018*	0,1513*			2,1983*		
	40	0,3409*	0,0303 ^{ns}			9,8143 ^{ns}		
	50	0,4898*	0,0194 ^{ns}			16,3255 ^{ns}		
Dois termos	20	-0,0032 ^{ns}	0,9622*			-0,3565*	0,2426*	
	30	1,9167 ^{ns}	-0,9562 ^{ns}			0,3536 ^{ns}	0,3536 ^{ns}	
	40	0,4513 ^{ns}	0,2361 ^{ns}			0,3110 ^{ns}	0,3107 ^{ns}	
	50	0,1872*	0,5102*			24,1839*	0,3176*	
Exponencial de Dois termos	20	0,0131 ^{ns}				20,7407 ^{ns}		
	30	0,0852*				3,9553*		
	40	0,2042 ^{ns}				1,8764 ^{ns}		
	50	0,2311 ^{ns}				2,3781 ^{ns}		
Henderson e Pabis	20	0,9864*				0,2733*		
	30	0,96047				0,3536*		
	40	0,6874*				0,3109*		
	50	0,6064*				0,3797*		
Henderson e Pabis Modificado	20	41,3778*	0,9869*	-41,3787*		708,7978*	0,2735*	66,1098*
	30	-0,4791*	0,5425*	0,9281*		65,8214*	70,3820*	0,3415*
	40	-0,7339*	0,7917*	0,6605*		80,5486*	90,6423*	0,2984*
	50	-0,6826*	0,8699*	0,5102*		90,6298*	90,3774*	0,3176*
Logaritmo	20	1,1067*	-0,1586*			0,1933*		
	30	0,9632*	-0,0052 ^{ns}			0,3478*		
	40	0,7018*	-0,0234*			0,2835*		
	50	0,6002*	0,0158 ^{ns}			0,4154*		
Midilli	20	0,9804*	-0,0193*		0,8250*	0,2593*		
	30	0,9974*	-0,0069*		0,8090*	0,4192*		
	40	0,7203*	-0,0105*		0,7188*	0,3834*		
	50	0,6965*	-0,0115*		0,4981*	0,6239*		
Midilli Modificado	20	-0,0210*			0,7802*	0,2773*		
	30	-0,0070*			0,8056*	0,4216*		
	40	-0,0177*			0,4143*	0,7053*		
	50	-0,0152*			0,3162*	0,9856*		
Newton	20					0,2772*		
	30					0,3687*		
	40					0,4726*		
	50					0,7116*		
Page	20				1,0500*	0,2578*		
	30				0,9110*	0,4110*		
	40				0,6237*	0,7041*		
	50				1,0025*	0,5052*		

* Significativo a 5 % de probabilidade pelo teste t; ^{ns} Não significativo.

Na Figura 3 pode-se observar os valores que correspondem a cinética de secagem de grãos de soja no modelo de Midilli, o qual obteve melhor ajuste para razão de umidade em relação ao tempo de secagem. Pode-se observar que em um mesmo RX, quanto maior a temperatura, menor será o tempo de secagem. Este fato também foi observado por Resende et al. (2010), ao realizarem a cinética de secagem para o feijão adzuki (*Vigna angularis*). Este comportamento indica que a difusão é o maior mecanismo físico provável, que rege o movimento da água nas camadas delgadas (SILVA et al., 2009).

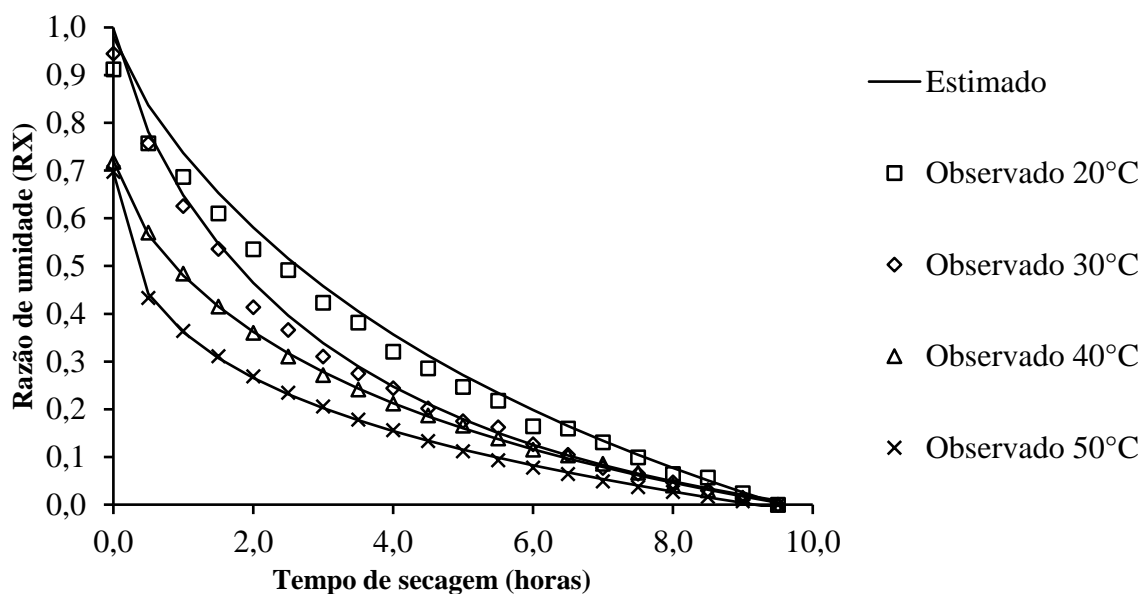


Figura 4. Modelo de Midilli ajustado aos dados de RX dos grãos de soja obtidos por cinética secagem nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C.

Os valores médios do coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}) são demonstrados na Figura 4. Observa-se que no processo de secagem a D_{ef} teve aumento com a elevação da temperatura, os quais tiveram como resultado: $2,2642 \cdot 10^{-09}$, $2,6422 \cdot 10^{-09}$, $3,9539 \cdot 10^{-09}$ e $5,6325 \cdot 10^{-09}$ ($m^2 s^{-1}$), para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, respectivamente. Almeida et al. (2009), observaram que com o aumento da temperatura na secagem de grão de feijão adzuki, os valores aumentaram de forma linear. Jangam et al. (2010), observam que grãos e outros materiais vegetais possuem valores de D_{ef} de 10^{-13} a 10^{-7} , estando por tanto os resultados semelhantes com a literatura.

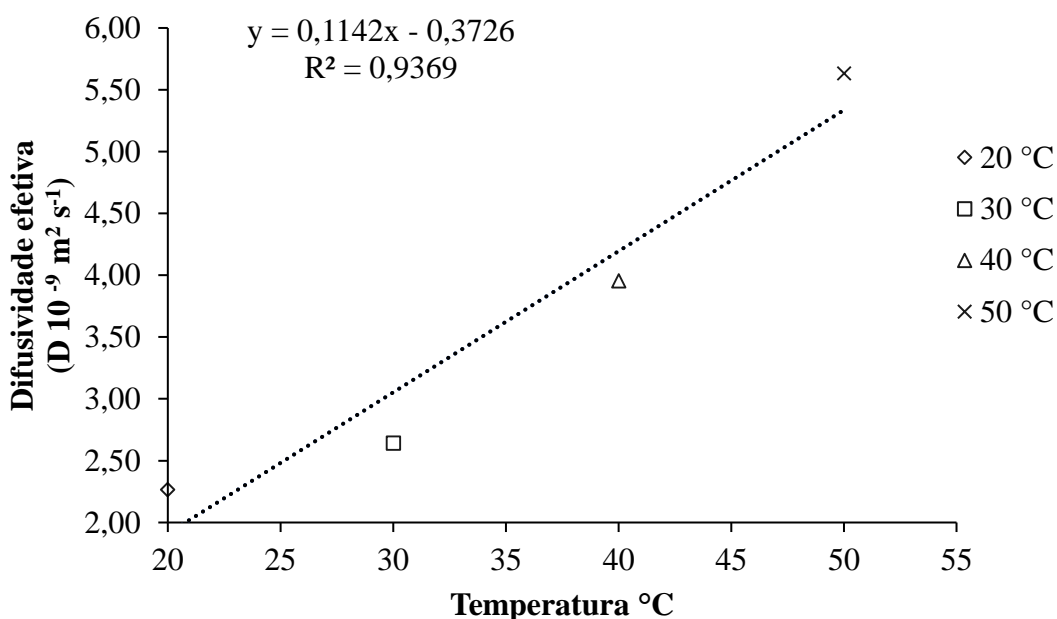


Figura 5. Valores médios do coeficiente de difusividade efetivo da água ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtidos para a secagem de grãos de soja nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C.

A Energia de ativação (E_a) obtida pelo teor de água de equilíbrio no experimento foi de $26,80 \text{ kJ mol}^{-1}$, resultados estes que estão dentro do que a literatura recomenda para produtos agrícolas.

Conforme Zogzas et al. (1996), estes valores podem estar na faixa de $12,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 110 kJ mol^{-1} . Morais et al. (2013) tiveram como resultado de E_a valores semelhantes o qual foi $27,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ para grão de feijão-caupi. Silva et al. (2008) tiveram como resultado de E_a em seu experimento com grãos de feijão macassar (*Vigna unguiculata*), o valor de $26,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, usando as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Corrêa et al. (2007) explicam em seu trabalho realizado com secagem de grão de feijão, que a E_a pode ser definida como a capacidade da molécula de água para superar uma barreira de energia, durante a sua migração do interior do grão para a superfície, e com isso quanto menor for o valor de E_a , maior a difusividade de água.

As propriedades termodinâmicas obtidas para secagem de grãos de soja para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C podem ser observadas na Tabela 4. Os resultados da entalpia (ΔH) tiveram uma redução com o aumento da temperatura. Corrêa et al. (2010) também observaram redução nos valores de entalpia de acordo com o aumento da temperatura, e explica que quanto maior a temperatura, haverá um menor gasto de energia para a secagem de grãos. Isso mostra que os resultados obtidos estão dentro do padrão recomendado para entalpia.

Tabela 4. Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem dos grãos de soja nas temperaturas do ar de 20, 30, 40 e 50 °C

T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	(ΔS) (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
20	24,3702	-0,3644	131,1465
30	24,2870	-0,3647	134,7921
40	24,2039	-0,3649	138,4405
50	24,1208	-0,3652	142,0915

A entropia para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C tiveram valores de -0,3644, -0,3647, -0,3649 e -0,3652 mol⁻¹ K⁻¹, para assim observar que estes resultados reduziram conforme o aumento da temperatura da secagem. Segundo Araujo et al. (2017), com a elevação da temperatura, proporciona o aumento na pressão parcial de vapor da água no produto, consequentemente vem o aumento na excitação das moléculas de água e da junção destes fatores resultara no aumento da velocidade da difusão da água e ocasionando uma diminuição da entropia.

A energia livre de Gibbs (Tabela 4) teve um resultado inverso da entalpia e entropia, pois seus valores aumentaram com o incremento da temperatura. De acordo com Nkolo Meze'E et al. (2008) os valores da energia livre de Gibbs aumentam com a elevação da temperatura e obtém resultados positivos. Isso ocorre porque a secagem realizada não foi espontânea; esse fator acontece devido as amostras inicialmente estarem expostas a um ambiente com maior umidade relativa, que posteriormente é submetida a secagem, que possibilita a redução da umidade relativa do ar.

Conclusões

O modelo matemático que melhor se ajustou a cinética secagem de grãos de soja foi o de Midilli, se diferenciando a temperatura de 40 °C em relação as demais.

O aumento da temperatura do ar secagem aumento a energia livre de Gibbs, enquanto os valores da entalpia reduzem, e a entropia mantem seus valores negativos.

Referências

- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.3, n.3, p.349-353, 1999.
- ALMEIDA, D. P.; RESENDE, O.; COSTA, L. M.; MENDES, U.C.; SALES, J. F. Cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Global Science and Technology**, v. 02, n. 01, p. 72 - 83, 2009.
- ARAUJO, W. D.; GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; HARTMANN FILHO, C. P.; MARTINS, E.A.S. Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, p. 448-457, 2017.
- BARROZO M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. A study of the statistical discrimination of the drying kinetics equations. **Transaction Institution of Chemical Engineers, Food and Bioproducts Processing**, Londres, v. 82, n. 3, p. 219-225, 2004.
- BRASIL, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Regras para análise de sementes**. Brasília, DF, 2009. 399p.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and Storage of Grains and Oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.
- CAMICIA, R.G.M.; CHRIST, D.; COELHO, S.R.M.; CAMICIA, R.F.M. Modelagem do processo de secagem de sementes de feijão-caupi. **Revista Caatinga**. Mossoró, v. 28, n. 3, p. 206 – 214, 2015.
- COÊLHO, J. D. **Produção de grãos – feijão, milho e soja**: relatório do ano de 2018. Fortaleza: Escritório técnico de estudos econômicos do nordeste - ETENE . p. 7. Disponível em: ' <http://www.bnb.gov.br/etene>. Acesso em: 25 jan, 2019.
- CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**: relatório do ano de 2019. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. p. 19. Disponível em: ' <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 25 jan, 2019.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n.5, p. 595-601, 2010.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.27, n.2, p.501-510, 2007.
- DRAPPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 712p.
- JANGAM, S. V.; LAW, C. L.; MUJUMDAR. **Drying of foods, vegetables and fruits**. 1. ed. Singapore: National University of Singapore, 2010, 232p.

JIDEANI V. A.; MPOTOKWANA A. S. M.; Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering* p. 182–188, 2009.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Good Engineering**, London, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.

MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.

MORAIS, S. J. S.; DEVILLA, I. A.; FERREIRA, D. A.; TEIXEIRA, I. R. Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 3, p. 455-463, 2013.

NKOLO MEZE'E, Y. N; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy–entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'Eonard; *G. Pellegriniana* J.L.). **Thermochimica Acta, Elsevier**, 468 (1-2), pp, 2008.

OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE. O.; SMANIOTTO, T. A. S.; CAMPOS, R.C.; CHAVES, T.H. Cinética de secagem dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.11, n.2, p. 190-201, 2012.

RESENDE, O.; FERREIRA, L.U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n.2, p.171-178, 2010.

RIBEIRO, D. M.; CORRÊA, P. C.; RODRIGUES, D. H.; GONELI, A. L. D.; Análise da variação das propriedades físicas dos grãos de soja durante o processo de secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25(3), p.611-617, 2005.

SILVA, L. M. M.; SOUSA, F.C.; SOUZA, E. P.; MOREIRA, M. E. R.; MATA, C.; DUARTE, M. E. M. Modelos de predição da cinética de secagem dos grãos de guandu. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 310-318, 2014.

SILVA, W. P.; MATA, M. E. R. M. SILVA, C. D. P. S.; GUEDES, M.A.; LIMA, A. G. B. Determinação da difusividade e da energia de ativação para feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) walp.), variedade sempre-verde, com base no comportamento da secagem. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.28, n.2, p.325-333, 2008.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOSKOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, New York, v. 14, n. 10, p. 2225 - 2253, 1996.