

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

FABIO HENRIQUE BASTIANI

**ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM DE ESFERAS DE ALGINATO
CONSIDERANDO ENCOLHIMENTO**

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

FABIO HENRIQUE BASTIANI

**ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM DE ESFERAS DE ALGINATO
CONSIDERANDO ENCOLHIMENTO**

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
Coorientadora Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio

FRANCISCO BELTRÃO
2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

FABIO HENRIQUE BASTIANI

ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM DE ESFERAS DE ALGINATO CONSIDERANDO ENCOLHIMENTO

Trabalho de Conclusão de Curso
Obtenção do título de Engenheiro Químico
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná Câmpus Francisco Beltrão
Engenharia Química

Data de aprovação: 04 de julho de 2019.

Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin
Professor Orientador

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio
Professora Coorientadora

Prof. Dr. Vilmar Steffen
Membro da Banca

**A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de
Engenharia Química.**

“Pesquisa é ver o que todos os outros veem e pensar o que ninguém pensou”.

Albert Szent-Gyorgyi

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todos os dias que iluminou meu caminho e me fez mais forte e, por todas as oportunidades que me proporcionou.

Agradeço aos meus pais e ao meu irmão, por toda paciência, compreensão e amor durante todo o desenvolvimento deste trabalho, sempre me inspirando e motivando a nunca desistir e a trilhar um caminho de sucesso.

Ao meu orientador Douglas Junior Nicolin que é um exemplo de pessoa e de profissional, minha grande inspiração durante a graduação. Devo muito ao seu trabalho excepcional, desde nossas aulas no início da graduação, a orientação de iniciação científica até a orientação neste grande trabalho. Obrigado por todos os papos, conversas de corredor e momentos de descontração durante toda esta jornada que chegou ao fim. Meu muito obrigado, professor.

A minha coorientadora Ana Paula Romio, por ter aceitado a coorientação deste trabalho, pela paciência e didática no laboratório.

A minha namorada Jaqueline de Moura, por acompanhar e me motivar desde o início da jornada que foi meu Trabalho de Conclusão de Curso, sempre com muita paciência, amor e carinho, além de estar compartilhando toda sua experiência em trabalhos acadêmicos comigo.

Ao meu grande amigo Bruno Telli Ceccato, mais conhecido pelo seu pseudônimo “Peter”. Além de termos feito projeto de iniciação científica e participado do SICITE juntos, conseguimos nos tornar orientados do professor Douglas no TCC. Desenvolvemos ideias e soluções juntos, também trocamos várias experiências e conhecimentos para realização dos nossos trabalhos de conclusão de curso, isto foi de fundamental importância para realizar este trabalho. Obrigado Peter!

Aos meus amigos de São Mateus do Sul, minha cidade natal, Andrey, Enrique e Halamo. Agradeço a vocês por manterem nossa amizade cada vez mais forte, por me ouvirem e me aconselharem. Os conheço faz anos e o apoio de vocês foi e sempre será muito importante para mim.

Aos meus grupos de amigos que me proporcionaram inúmeros momentos de descontração e alegria, aos “Blodes” e aos meus companheiros “BetterRun”. Vocês sempre serão lembrados por fazerem a graduação ter sido a melhor parte da minha vida até o presente momento. Valeu amigos.

RESUMO

Alginato de sódio é um biopolímero que vem sendo muito estudado desde os anos 2000, possuindo grandes aplicações nas áreas biomédica e alimentícia. O alginato pode ser utilizado para produzir microcápsulas esféricas de diversos tamanhos, contendo óleos ou extratos. É importante conhecer como a umidade do material varia com o tempo, para planejar procedimentos de estocagem, transporte e para maior aplicação de materiais que se difundem para fora das cápsulas. Neste trabalho esferas de alginato foram geradas pelo método da gelificação iônica, formando cápsulas esféricas que, posteriormente, foram submetidas a um processo de secagem para estudar a cinética de secagem do biopolímero. Foram coletados dados experimentais de umidade e tamanho do material com o tempo. Foi proposto um modelo fenomenológico, oriundo de um balanço de massa em estado transiente, para descrever a perda de umidade e diminuição de tamanho das partículas com o tempo. No modelo é necessário conhecer a variação do raio com o tempo. Esta variação foi descrita por duas equações empíricas diferentes: a equação de Page (Modelo RP) e a equação de uma curva Sigmoidal (Modelo RS). Uma rotina de cálculo foi desenvolvida no software MATLAB para fazer o ajuste de curvas de acordo com os dados experimentais, gerando parâmetros que minimizam a diferença quadrática entre os dados calculados e os dados experimentais (função objetivo). Os dois modelos se apresentaram aptos a representar este fenômeno, tendo desempenho satisfatório no desafio que foi descrever simultaneamente variação do raio e da umidade. O comportamento dos parâmetros foi avaliado em função da temperatura, revelando que a taxa de decaimento de raio e umidade crescem de maneira exponencial com a temperatura. Foi feita uma análise estatística observando os histogramas e gráficos quantis dos resíduos dos modelos, seguida do teste de Shapiro-Wilk, para verificar a hipótese de que os resíduos do modelo fazem parte de uma distribuição normal com 95% de confiança, em torno da média igual a zero. A hipótese, tanto para o Modelo RP, quanto para o Modelo RS, foi rejeitada em 50% das vezes, mostrando que em metade dos casos os resíduos apresentam comportamento normal e nos outros 50% não. O teste de Akaike também foi utilizado neste estudo, como ferramenta de comparação entre os dois modelos obtidos. O teste revelou que o Modelo RP apresenta maior probabilidade de ser o modelo mais apto a descrever os dados experimentais, revelando que a posse de um parâmetro a mais neste caso foi vantajosa.

Palavras-chave: Alginato de sódio. Secagem. Modelagem matemática. MATLAB. Otimização.

ABSTRACT

Sodium alginate is a biopolymer that has been studied since the 2000's, having lots of applications in the biomedical and food areas. Alginate can be used to fabricate spherical microcapsules of different sizes which can contain oils or extracts. It's important to know how the moisture of the material varies with time, thus it's possible to plan stocking and transport procedures, in addition to have more application of materials whose diffuse themselves to outside of the capsules. In this work spheres of alginate were generated by the method of ionic gelation, forming spherical capsules whose were submitted to a drying process to study its drying kinetics. Experimental data of moisture and size of the material were collected. A phenomenological model native of a mass balance in transient state was proposed to describe the moisture decreasing and its shrinkage. In the model it was necessary to know how the radius varies with time. This variation was described by two different empirical equations, Page equation (Modelo RP) and the sigmoidal curve equation (Modelo RS). A calculus routine was developed in MATLAB to adjust the curves in accord to the experimental data, generating parameters that minimize the quadratic difference between the calculated and the experimental data (objective function). Both models were able to represent the phenomena, having a satisfactory performance in the challenge that was describe the variation of radius and moisture simultaneously. The parameters behavior was evaluated with temperature, revealing that the decreasing rate of radius and moisture grow exponentially with temperature. A statistical analysis was made by observing the histograms and graphics of the quantiles of the residues of both models, followed by the Shapiro-Wilk test to verify the hypothesis that the residues have a normal distribution, with 95% of confidence, around zero. The hypothesis to both models was rejected 50% of the time, revealing that in half of the cases the residues presented the normal behavior and in the other 50% they didn't. The Akaike's test was also used in this study, as a tool of comparison between the models obtained. The test revealed that the Modelo RP was the model with the better fit and presented the highest probability of being the fittest model to describe the experimental data, revealing that the possession of an additional parameter, in this case, was profitable.

Keywords: Sodium alginate. Drying. Mathematical modeling. MATLAB. Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Difusão não-Fickiana.	13
Figura 2 - Curva característica do processo de secagem.	17
Figura 3 - Modelos para difusão Fickiana e não-Fickiana.	19
Figura 4 - Estrutura do alginato de sódio, blocos compostos por β -D-manuronato (M) e α -L-guluronato (G).	21
Figura 5 - Inchaço e Encolhimento e seus efeitos em função do tempo.	22
Figura 6 - Fluxograma do procedimento de síntese das micropartículas.	32
Figura 7 - Parâmetro k_{cp} do Modelo RP em função da temperatura.	39
Figura 8 - Parâmetro k_p do Modelo RP em função da temperatura.	40
Figura 9 - Parâmetro n do Modelo RP em função da temperatura.	41
Figura 10 - Parâmetro k_{cs} do Modelo RS em função da temperatura.	42
Figura 11 - Parâmetro k_s do Modelo RS em função da temperatura.	43
Figura 12 - Umidade adimensional para o Modelo RP e Modelo RS.	44
Figura 13 - Raio adimensional para o Modelo RP e Modelo RS.	45
Figura 14 - Resíduos de Umidade do Modelo RP.	47
Figura 15 - Resíduos de Raio do Modelo RS.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos empíricos utilizados para descrever processos de secagem.	24
Tabela 2 - Valores operacionais do processo de secagem para as três temperaturas.	38
Tabela 3 - Valores obtidos dos parâmetros do Modelo RP.	41
Tabela 4 - Valores obtidos dos parâmetros do Modelo RS.	43
Tabela 5 - Valores-p do teste de Shapiro-Wilk para os dois modelos.	46
Tabela 6 - Valores obtidos do Teste de Informação de Akaike.	49
Tabela 7 - Valores de ΔAIC para Umidade e Raio para as 3 temperaturas.	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 SECAGEM	17
3.1.1 Difusão Fickiana e Não-Fickiana	18
3.2. ALGINATO	20
3.2.1 Estrutura e Características	20
3.2.2 Inchaço e Encolhimento	22
3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE SECAGEM	23
3.3.1 Modelos Empíricos	23
3.3.2 Modelos Fenomenológicos	26
3.3.3 Problemas Envolvendo Contornos Móveis	27
4 METODOLOGIA	31
4.1 SÍNTESE DAS MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA	31
4.2 PROCESSO DE SECAGEM E COLETA DE DADOS	32
4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA	33
4.3.1 Desenvolvimento do Modelo Matemático e Ajuste dos Parâmetros	33
4.4 VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA E COMPARAÇÃO DOS MODELOS	36
5. RESULTADOS E DICUSSÃO	38
5.1 AJUSTE DE PARÂMETROS	38
5.1.1 Modelo RP	38
5.1.2 Modelo RS	41
5.2 DESEMPENHO E COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS	43
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA E TESTE DE AKAIKE	46

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS	51
APÊNDICE A – Rotina Computacional de Otimização dos Modelos	55

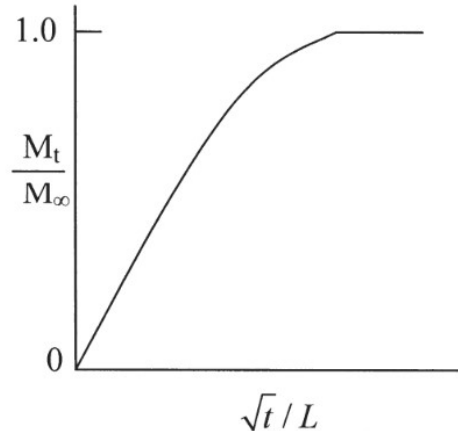
1 INTRODUÇÃO

A modelagem da cinética de secagem de materiais pode ser aplicada para que seja possível traçar perfis de umidade-temperatura-tempo e descrever matematicamente o comportamento do fenômeno estudado.

Recentemente, muitos estudos voltados a determinar parâmetros como a difusividade e coeficientes de transferência de massa vêm sendo realizados como: estudos de secagem de alimentos (GOMES *et al.*, 2018; HSU, 1983; NICOLIN, D. J. *et al.*, 2018; RAGHAVAN; VENKATACHALAPATHY, 1999), de concreto (BENBOUDJEMA; MEFTAH; TORRENTI, 2005; ZHANG *et al.*, 2012), de lodo de águas residuais (BENNAMOUN; FRAIKIN; LÉONARD, 2014) e de hidrogéis e filmes biopoliméricos (BERTRAND *et al.*, 2016; DE KEE; LIU; HINESTROZA, 2008; GUDIÑO; SEQUEIRA, 2017; WAJE *et al.*, 2005).

O processo de secagem envolve, simultaneamente, processos de transferência de massa e de energia entre o material e o gás de secagem (NICOLIN, D. J. *et al.*, 2016). A difusão é o fenômeno que geralmente governa o processo de transferência de massa e a mesma pode ser classificada de duas formas principais: Fickiana e não-Fickiana. A principal diferença entre as duas formas é que na difusão Fickiana não existem fronteiras que dividam visualmente a curva de transferência de massa, enquanto na não-Fickiana existe um limite que separa a região de alta quantidade de transferência de massa, para uma região estacionária (Figura 1). Este comportamento é comum quando é estudada a difusão em polímeros (DE KEE; LIU; HINESTROZA, 2008; GUDIÑO; SEQUEIRA, 2017).

Figura 1 - Difusão não-Fickiana.



Fonte: Adaptado de De Kee; Liu e Hinstroza (2008).

O processo de difusão pode ser descrito por meio de modelos matemáticos, que representam o comportamento dos dados experimentais utilizados, podendo prover informações importantes que possam ser utilizadas no dimensionamento de equipamentos, otimização e análise de viabilidade econômica (GOMES *et al.*, 2018).

Estes modelos podem ser empíricos ou fenomenológicos, tendo uma maior ou menor complexidade envolvida. Modelos fenomenológicos partem de equações de balanços de massa, energia e de momento. Já os empíricos resultam de relações puramente matemáticas que conseguem descrever satisfatoriamente o caráter físico do problema (CORRÊA *et al.*, 2007; COUTINHO *et al.*, 2005). Em alguns casos, modelos empíricos são aplicados devido a sua flexibilidade e fácil ajuste, representando satisfatoriamente dados experimentais. Deste modo, pode-se comparar o desempenho de vários modelos com facilidade (BENAMOUN; FRAIKIN; LÉONARD, 2014). Problemas de contornos móveis são problemas que consideram a movimentação dos entornos do volume de controle em função do tempo, surgem em diversas aplicações físicas que envolvem difusão, como transferência de calor envolvendo mudanças de fase, encolhimento de grãos ou polímeros devido a sua secagem e problemas envolvendo deformação de poros (BARRY; CAUNCE, 2008).

Biopolímeros são materiais altamente higroscópicos, tendo um alto grau de aumento ou redução de volume. A quantidade de água presente em biopolímeros varia de acordo com a estrutura e a quantidade de monômeros, que dita como será a estrutura e tamanho dos poros do gel. O conhecimento de como este fenômeno ocorre

é necessário para planejar o processo de secagem destes materiais (WAJE *et al.*, 2005).

O alginato de sódio é um biomaterial que vem sendo utilizado em inúmeras aplicações da ciência biomédica e engenharia devido às suas propriedades favoráveis, como biocompatibilidade e facilidade no processo de gelificação. Os géis de alginato são utilizados em processos de recuperação de ferimentos, síntese de medicamentos e até mesmo em recuperação de tecidos (*tissue engineering*). Como esses géis possuem similaridade estrutural com as matrizes extracelulares nos tecidos, podem ser manipulados para desempenhar vários papéis críticos. Por ser um gel polimérico, o alginato consegue armazenar grandes quantidades de água, tendo uma mudança significativa de tamanho quando em contato com diferentes temperaturas ou superfícies com diferentes quantidades de umidade (ALJOHANI *et al.*, 2017; LEE; MOONEY, 2012).

Diversos autores se dedicaram ao estudo do encolhimento de materiais ao longo do processo de secagem (DA SILVA JÚNIOR *et al.*, 2017; DE FARIAS AIRES *et al.*, 2017; HERNÁNDEZ; PAVÓN; GARCÍA, 2000; LUO *et al.*, 2013; PINTO; TOBINAGA, 2006; RAGHAVAN; VENKATACHALAPATHY, 1999). Nestes trabalhos, os autores buscaram uma maneira de equacionar esta diminuição de partícula, seja por equações empíricas ou por modelos mais complexos. É de interesse conhecer a cinética de variação de volume de materiais, deste modo é possível prever resultados e otimizar processos de secagem ou hidratação, além de tornar o modelo mais próximo da realidade. Durante a migração de massa de água no processo de secagem, o encolhimento representa simplesmente a compactação da massa de sólido (WAJE *et al.*, 2005).

Estes fenômenos podem ser representados por modelos matemáticos em duas diferentes tendências: detalhada e simplificada (ZOGZAS; MAROULIS, 1996). Modelos detalhados utilizam transferência de calor e massa simultâneas, consideram propriedades variáveis do material e encolhimento. Isto se resume em um problema composto por equações não lineares e diferenciais parciais. Pelo fato de possuírem uma complexidade matemática muito grande, estes modelos são geralmente resolvidos por métodos numéricos. Modelos simplificados são provenientes de modelos detalhados, porém são feitas diversas simplificações no problema, resultando em um modelo de fácil solução analítica (HERNÁNDEZ; PAVÓN; GARCÍA,

2000). Modelos detalhados, por considerarem propriedades como a redução de volume do material, levam em consideração sua geometria.

A geometria esférica, por se tratar de uma geometria conhecida e amplamente estudada, permite uma análise mais fácil de se fazer quando se trata de encolhimento de materiais. Para observar encolhimento em materiais esféricos, é necessário apenas acompanhar a diminuição do raio da esfera, facilitando muito a abordagem matemática da cinética de encolhimento do material. Por exemplo, segundo Raghavan e Venkatachalapathy (1999), morangos são aproximados como esferas para poder avaliar o encolhimento com maior precisão.

Neste sentido, esse trabalho propõe apresentar um modelo alternativo de transferência de massa para descrever a cinética de secagem do biopolímero alginato de sódio, considerando, matematicamente, o fenômeno do encolhimento da partícula. As partículas de biopolímero foram produzidas através do método da gelificação iônica, utilizando o polissacarídeo alginato e íons cálcio para formação das matrizes poliméricas. O modelo proposto foi validado frente a dados experimentais de umidade e raio das partículas. Os principais parâmetros do modelo foram ajustados e tiveram seus comportamentos em função da temperatura analisados. O modelo proposto mostrou boa adequação, tanto em relação aos perfis de umidade quanto à diminuição de raio observados experimentalmente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é descrever, por meio de modelos matemáticos, a cinética de secagem de esferas de alginato reticuladas com íons cálcio, considerando seu encolhimento, para diferentes temperaturas de secagem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir e secar o biopolímero em laboratório, a fim de obter dados experimentais;
- Desenvolver um modelo matemático que descreva simultaneamente a transferência de massa e o encolhimento das partículas esféricas de alginato;
- Estudar os modelos Sigmoidal e de Page para o ajuste dos valores de raio, a fim de comparar o desempenho dos mesmos;
- Desenvolver rotinas de otimização no software MATLAB® para ajustar parâmetros que minimizam a função objetivo;
- Analisar o comportamento dos parâmetros com a temperatura;
- Validar os modelos utilizando os dados experimentais;
- Analisar estatisticamente os resultados obtidos;
- Utilizar o teste de Akaike como ferramenta de comparação entre os modelos obtidos;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

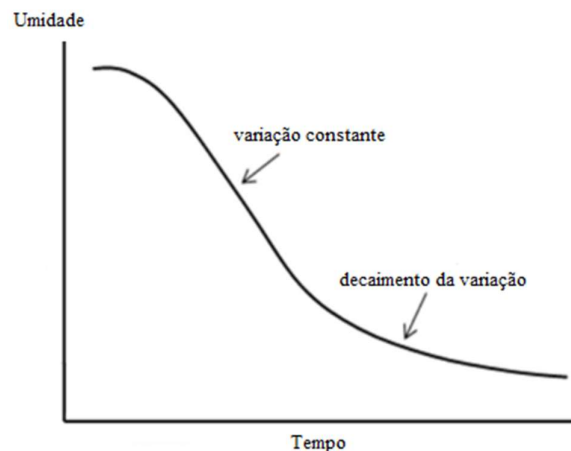
3.1 SECAGEM

O termo secagem, é definido como a transferência de um líquido que está num sólido úmido para uma fase gasosa não saturada. O processo de secagem é muito próximo do processo de umidificação, exceto pela influência exercida pelo próprio sólido no processo de secagem (FOUST *et al.*, 1980).

Quando em contato com o gás de secagem, a temperatura do sólido tende a se ajustar com a do gás para que atinja o equilíbrio, entrando assim em regime permanente de temperatura. Simultaneamente a este processo, o sólido perde umidade para o gás de secagem, fazendo com que este processo seja uma transferência simultânea de calor e massa (FOUST *et al.*, 1980).

É apresentada na Figura 2, a curva característica do processo de secagem. A operação é representada por uma queda de umidade com o tempo. No começo essa queda é brusca, devido ao gradiente de concentração entre o meio e o material a ser seco ser grande. Ao fim, este gradiente é gradualmente reduzido, fazendo com que a curva de umidade em função do tempo caminhe para um estado estacionário.

Figura 2 - Curva característica do processo de secagem



Fonte: Adaptado de Makkawi e Ocone (2011).

Todavia, o processo de secagem é considerado um processo caro, devido ao consumo total de energia requerido. Modelos matemáticos e simulação de processos podem ajudar a encontrar parâmetros ótimos que possibilitem otimizar as condições de operação (BENNAMOUN; FRAIKIN; LÉONARD, 2014). Deste modo, experimentos

envolvendo secagem podem ser utilizados para determinar diversos parâmetros envolvidos no processo como: coeficientes de transferência de calor e massa, difusividade, condutividade térmica, fatores de encolhimento, entre outros.

Na operação unitária de secagem, a transferência de massa ocorre por difusão e por convecção. Em equipamentos chamados secadores não-convectivos, o processo ocorre majoritariamente por difusão. Dependendo do material, a difusão pode apresentar comportamentos levemente diferentes, sendo possível caracterizar este comportamento em duas classificações: Fickiana e Não-Fickiana.

3.1.1 Difusão Fickiana e Não-Fickiana

O fluxo de matéria por unidade de área, é proporcional ao gradiente de concentração de uma espécie química. A constante de proporcionalidade que torna isto uma igualdade matemática é chamada de coeficiente de difusão ou difusividade. Portanto, a difusão é definida pelo movimento de massa de regiões de maiores concentrações para regiões de menores concentrações. Esta ideia é conhecida como primeira Lei de Fick da Difusão, um modelo fenomenológico obtido por meio de observação experimental, descrito pela Equação (3.1):

$$J_z = -D \frac{dC}{dz} \quad (3.1)$$

Onde J_z é definido como o fluxo de massa na direção z , D é a constante de proporcionalidade da equação, definida como difusividade, e o termo dC/dz representa a variação da concentração de uma espécie química na direção z . Esta equação é amplamente utilizada para descrever a transferência de massa de inúmeros sistemas (CREMASCO, 2015; THEODORE *et al.*, 2016)

A segunda lei de Fick define que, quando existe diferença no fluxo que entra e que sai do volume de controle, há acúmulo da espécie difundida no volume considerado. Ou seja, o gradiente de concentração não é constante no interior do sistema (CREMASCO, 2015). Matematicamente:

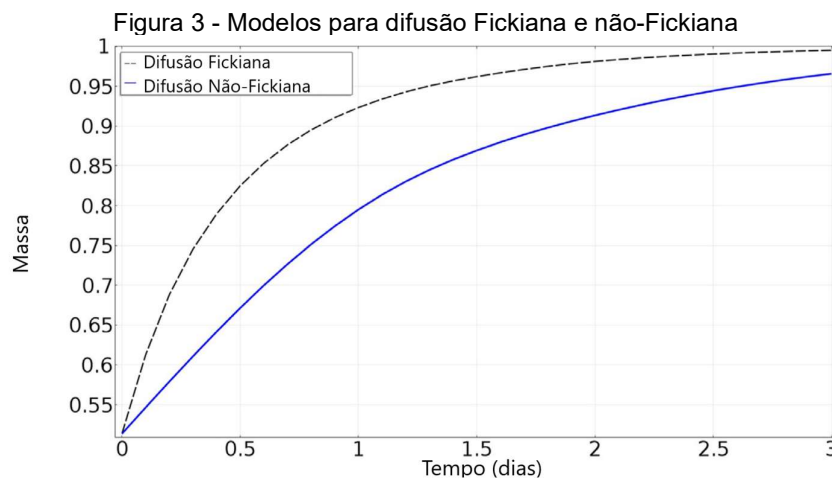
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.2)$$

Sistemas que podem ser representados pelas Leis de Fick da Difusão, são classificados como sistemas de difusão Fickiana. Segundo Kee; Liu e Hinestroza (2008), um critério fundamental da difusão Fickiana é que a concentração da superfície atinge, instantaneamente, o valor de equilíbrio e continua constante durante o restante do processo de transferência de massa.

Todavia, mesmo que os modelos de difusão Fickiana sejam muito estudados para representar diversos sistemas, a maioria dos sistemas polímero-solvente não obedecem às Leis de Fick. O transporte de material em meios poliméricos possui certa complexidade associada às propriedades físicas do polímero. Sua cadeia pode rearranjar-se para acomodar pequenas moléculas (DE KEE; LIU; HINESTROZA, 2008).

Deste modo são propostas alternativas para estudar comportamentos que fogem às Leis de Fick. A partir de modificações na matemática destas equações, tornando-as mais complexas, surge uma abordagem de estudo de difusão não-Fickiana.

A difusão Fickiana é raramente observada no transporte de líquido por meio de um polímero com características vítreas. Na difusão não-Fickiana, a massa apresenta uma variação diferente da exponencial (Fickiana). Na Figura 3 observa-se que a difusão Não-Fickiana tem uma faixa de comportamento linear, onde a transição entre a região de alta transferência de massa para o estado estacionário não é suave como na difusão Fickiana (DE KEE; LIU; HINESTROZA, 2008).



Fonte: Adaptado de Gudiño e Sequeira (2017)

No trabalho de Gudiño e Sequeira (2017), é estudado um modelo matemático para descrever a transferência de massa de um revestimento polimérico, misturado com fármacos e em contato com a artéria, para impedir a proliferação de células musculares lisas. Neste estudo os autores verificaram que os dados experimentais não seguem um comportamento Fickiano, aplicando uma abordagem de difusão não-Fickiana para o problema estudado, obtendo resultados que consideram o comportamento visco elástico do polímero.

3.2. ALGINATO

O alginato é um polímero aniônico de ocorrência natural tipicamente obtido de algas castanhas. Ele vem sendo muito estudado e utilizado em aplicações da biomedicina, devido à sua baixa toxicidade, baixo custo e sua gelificação pela adição de cátions bivalentes (como Ca^{2+}). Hidrogéis de alginato podem ser preparados por meio de diversos métodos de *cross-linking* e, por possuírem uma grande similaridade com matrizes extracelulares de tecidos humanos, possuem grande aplicação (ALJOHANI *et al.*, 2017).

A partir dos anos 2000, os polímeros sintéticos começaram a substituir os biomateriais, devido a melhor performance e por possuírem características mais reprodutíveis quando comparados com biomateriais. Porém, nos últimos anos, a área de pesquisa dos biomateriais vem sendo expandida. Os biomateriais estão sendo estudados para imitar várias funções de matrizes extracelulares dos tecidos humanos, devido a sua biocompatibilidade. O alginato é um grande exemplo, ele vem sendo amplamente estudado em aplicações de engenharia de tecidos (*tissue engineering*). (ALJOHANI *et al.*, 2017; LEE; MOONEY, 2012).

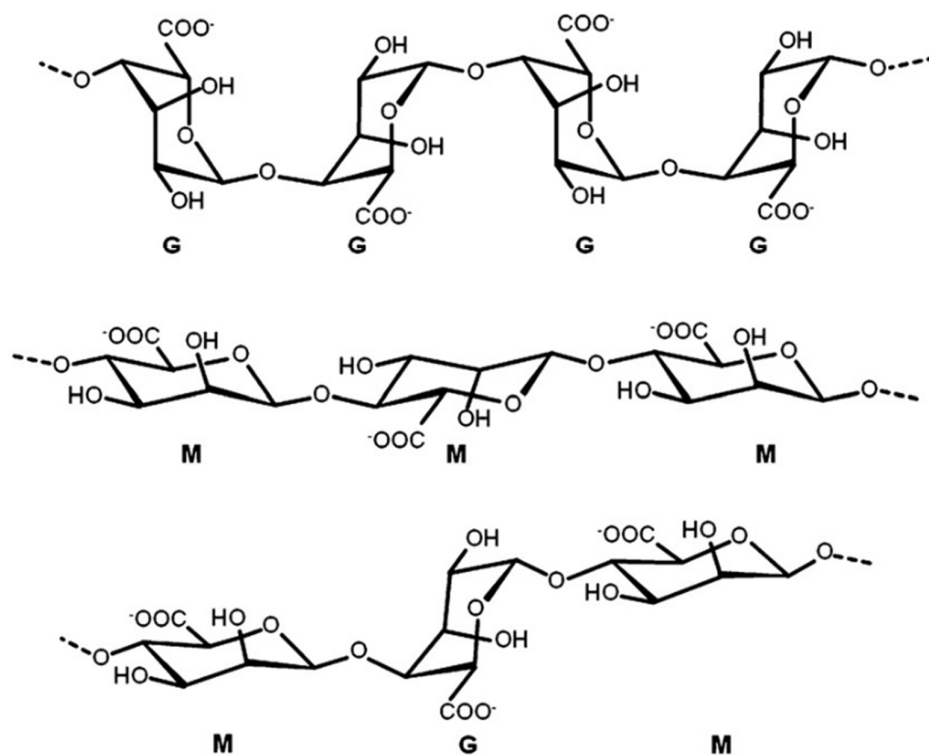
3.2.1 Estrutura e Características

Alginatos são polissacarídeos lineares compostos pela co-polimerização de unidades de β -D-manuronato (M) e α -L-guluronato (G) capazes de formar filmes resistentes quando reticulados com cálcio (ALJOHANI *et al.*, 2017; LEE; MOONEY, 2012; LUCINDA-SILVA; SALGADO; EVANGELISTA, 2010; VAZ, 2012).

O polímero é composto por blocos que são formados por resíduos consecutivos de G (GGGGG), resíduos consecutivos de M (MMMMM) e alternados

(GMGMGM) (Figura 4). Alginatos extraídos de diferentes fontes diferem na composição de M e G assim como no comprimento dos blocos (LEE; MOONEY, 2012; VAZ, 2012).

Figura 4 - Estrutura do alginato de sódio, blocos compostos por β -D-manuronato (M) e α -L-gulonato (G)



Fonte: Aljohani *et al.*, 2017.

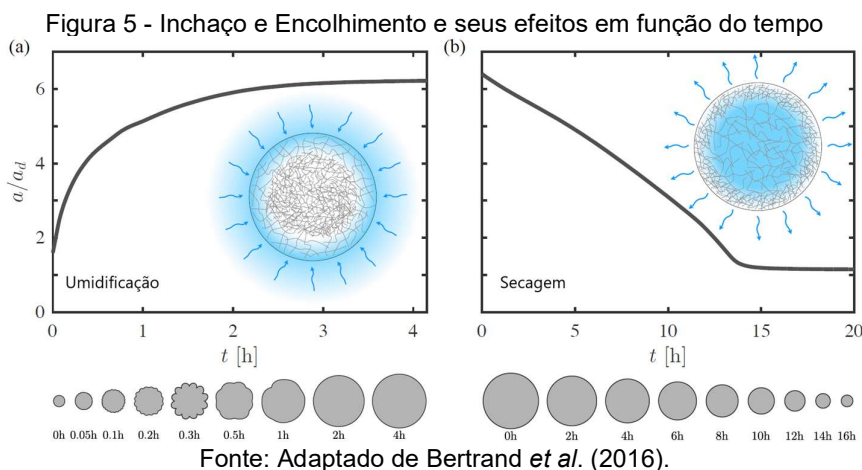
Na formação de uma matriz de gel na presença de íons cálcio, cátions bivalentes de cálcio são unidos a moléculas polianiónicas de alginato, formando uma zona de junção, possibilitando, assim, a formação da rede do gel em temperatura ambiente. A principal vantagem do gel de alginato é sua habilidade em ser termoestável, podendo ser armazenado a temperatura ambiente (ONSØYEN, 1997).

Micropartículas de alginato, quando reticuladas com íons de cálcio, possuem elevada capacidade de absorção de água na sua matriz. Mas, por serem insolúveis em água, são consideradas um hidrogel. Algumas propriedades relevantes em géis de alginato de cálcio incluem: rigidez mecânica, aumento de volume, colapso da matriz e resistência a interferentes, como cátions monovalentes, que são altamente dependentes da massa molecular desse polímero. Todas estas características são dependentes da proporção M e G que o alginato apresenta (VAZ, 2012).

3.2.2 Inchaço e Encolhimento

Em sistemas de liberação controlada é extremamente importante conhecer a capacidade de hidratação/reidratação das micropartículas produzidas, bem como o tamanho e a morfologia delas, para poder conhecer as propriedades de liberação controlada (processo de difusão) de um determinado princípio ativo que a micropartícula carregue. Neste processo de liberação de substâncias, as micropartículas sofrem um processo de alteração no volume.

O inchaço ocorre devido ao sólido estar banhado em água, alongando a cadeia, sendo encolhimento o processo inverso. Na Figura 5 são apresentadas curvas características de encolhimento na secagem e na umidificação de um hidrogel polimérico saturado com água, exibindo um esquema de como funcionam cada um desses processos e como eles influenciam na variação de volume da partícula em função do tempo (WAJE *et al.*, 2005).



O eixo das ordenadas representa a razão entre o raio final e inicial da partícula. Na secagem este valor mínimo é 1, onde o material está completamente seco. O eixo das abscissas representa o tempo.

A hidratação em solução aquosa apresentada pelas microcápsulas também é um fator importante no controle da taxa de liberação de compostos encapsulados, onde a expansão causa um aumento no tamanho do poro do gel e, conseqüentemente, a permeabilidade da cápsula é afetada. No estudo de Lucinda-Silva, Salgado e Evangelista (2010) a taxa de aumento de volume e de liberação de Triamcinolona foi observada em diferentes valores de pH. Em pH ácido (pH 1,2) a taxa

de liberação e aumento de volume foi menor que em pH neutro (pH 7,5), mostrando que o pH do meio também influencia neste processo.

3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE SECAGEM

A modelagem do processo é fundamental para que seja possível encontrar os parâmetros que definam as condições ótimas de operação, otimizando o processo de secagem. Para aplicar simplificações nos modelos matemáticos sem que estes descaracterizem o processo, é necessário avaliar as principais variáveis que o controlam (NICOLIN, D. J. *et al.*, 2017).

A descrição do processo de secagem pode ser feita a partir de equações fenomenológicas, empíricas ou semi-empíricas. Equações empíricas não apresentam um significado físico e são apenas uma representação matemática dos dados experimentais (CORRÊA *et al.*, 2007). As equações semi-empíricas ou semi-teóricas geralmente são derivadas de simplificações feitas nas Leis de Fick da Difusão. Esses modelos necessitam de um tempo menor de experimentação quando comparados aos mais complexos e não necessitam do conhecimento da geometria específica do material a ser seco (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

3.3.1 Modelos Empíricos

Diversos autores (BENNAMOUN; FRAIKIN; LÉONARD, 2014; FARIA *et al.*, 2012; NICOLIN, D. J. *et al.*, 2017) utilizaram modelos empíricos ou semi-empíricos para descrever o processo de secagem, obtendo resultados satisfatórios, sem acréscimo de excessiva complexidade matemática. A Tabela 1 apresenta uma variedade de modelos empíricos utilizados para descrever este fenômeno.

Designação do Modelo	Modelo
Page	$\theta = e^{-kt^n}$
Midilli	$\theta = e^{-kt^n} + bt$
Henderson e Pabis	$\theta = ae^{-kt}$
Henderson e Pabis modificado	$\theta = ae^{-kt} + be^{-k_0t} + e^{-k_1t}$
Aproximação por Difusão	$\theta = ae^{-kt} + (1-a)e^{-kbt}$
Dois Termos	$\theta = ae^{-k_0t} + be^{-k_1t}$
Exponencial de Dois Termos	$\theta = ae^{-kt} + (1-a)e^{-kat}$
Logarítmico	$\theta = ae^{-kt} + c$
Thompson	$\theta = e^{\frac{(-a-(a^2+4bt)^{0.5})}{2b}}$
Newton	$\theta = e^{-kt}$
Verma	$\theta = ae^{-kt} + (1-a)e^{-k_1t}$
Wang e Sing	$\theta = 1 + at + bt^2$

Fonte: Adaptado de FARIA *et al.*, 2012.

Onde:

- t – tempo em h.
- k, k₀ e k₁ – constantes ajustáveis dos modelos em h⁻¹.
- a, b, c – parâmetros ajustáveis dos modelos em unidades de umidade em base seca.

E θ representa a umidade adimensional definida pela Equação (3.3). É uma prática comum definir termos adimensionais na modelagem deste tipo de processo (CRANK, 1975).

$$\theta = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} \quad (3.3)$$

Onde X é o teor de umidade em base seca, X_e é a umidade de equilíbrio em base seca e X_i a umidade inicial, também em base seca.

Faria *et al.* (2012) realizaram experimentos de secagem de sementes do vegetal Crambe. Os autores utilizaram todos os modelos da Tabela 1 para verificar qual apresentaria melhor ajuste aos dados experimentais, analisando o erro médio relativo, o erro médio estimado e o coeficiente de determinação (R²). O modelo selecionado foi o da Aproximação por Difusão, por apresentar um erro relativo médio

abaixo de 10% e um coeficiente de determinação elevado (superior a 0,96 em todas faixas de temperatura).

Em um estudo de secagem de feijão realizado por Corrêa *et al.* (2007), os autores também utilizaram dos mesmos modelos da Tabela 1 para ajuste de dados experimentais. Com a mesma abordagem de análise do erro médio relativo e do coeficiente de determinação (R^2), os autores determinaram que os modelos Page, Midilli, Henderson e Pabis Modificado, Dois Termos e Aproximação por Difusão apresentaram os melhores ajustes, com erro relativo médio inferior ou ligeiramente superior a 10% e um coeficiente de determinação superior ou igual a 0,98.

Bennamoun, Fraikin e Léonard (2014), ao estudarem a transferência de calor e massa em lodo de águas residuais, obtiveram equações que descrevem os fenômenos por meio de balanços de massa e energia, porém era necessário conhecer o termo dX/dt (variação de umidade com o tempo) para resolver as equações diferenciais. Neste caso os autores ajustaram três modelos: Page, Logarítmico e Polinomial de Quarto Grau, sendo este último o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos.

Os modelos empíricos também são utilizados para expressar variação da difusividade, comprimento ou volume em função da umidade da partícula em modelos de secagem ou hidratação mais complexos. No estudo de De Farias Aires *et al.* (2017), os autores consideraram difusividade e volume variáveis. Para isto, foram utilizados modelos empíricos para se obter ajustes que se aproximassem dos dados experimentais. O experimento foi conduzido com fatias de banana em geometria cilíndrica, onde foram ajustadas equações que descrevem a redução do raio (R) e do comprimento (L) das fatias de banana em função da quantidade de água pelas equações (3.4) e (3.5).

$$R^* = \frac{1}{(-0,4792 * 10^{-2} c_w^{-t} + 1,477)} \quad (3.4)$$

$$L^* = 0,6595 \cosh(0,9493 * 10^{-2} c_w^{-t}) \quad (3.5)$$

Onde R^* é a variável raio adimensional, L^* é o comprimento adimensional e c_w^{-t} é a quantidade de água no volume de controle em um tempo t .

Neste mesmo estudo, a difusividade também foi ajustada de acordo com os dados experimentais por um modelo empírico. Após testar várias equações, a que obteve melhores indicadores estatísticos foi a Equação (3.6). Os resultados de previsão de umidade considerando estes parâmetros variáveis (difusividade, raio e comprimento) foram excelentes, apresentando coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,9 para experimentos realizados em diferentes temperaturas.

$$D_w = a(c_w^t)^2 + b \quad (3.6)$$

Onde D_w é a difusividade da água, a e b são parâmetros ajustáveis do modelo e c_w^t é a quantidade de água no volume de controle em um tempo t . As equações são válidas para c_w^{-t} variando numa faixa de 0 a 100, tendo dimensão g/100g.

3.3.2 Modelos Fenomenológicos

Os modelos fenomenológicos se baseiam nas etapas elementares da transferência de massa, apresentando significado físico consistente e maior fundamentação que os modelos empíricos (COUTINHO *et al.*, 2005).

Nesse contexto, Nicolin *et al* (2013) propuseram um modelo fenomenológico considerando um coeficiente de transferência de massa dependente da umidade dos grãos estudados, para que fosse possível analisar os resultados de um modelo com parâmetros concentrados no processo de hidratação de grãos de soja. O modelo proposto foi validado utilizando-se dados experimentais, demonstrando que o modelo pode ser utilizado para prever resultados de hidratação. O modelo é proveniente de um balanço de massa considerando que sua força motriz é predominantemente convectiva, seguindo a Equação (3.7):

$$V \frac{d\rho_a}{dt} = AK_s(\rho_{eq} - \rho_a) \quad (3.7)$$

Onde V é o volume do grão, ρ_a a concentração de água no grão, ρ_{eq} a concentração de equilíbrio do grão, A a área superficial e K_s a constante de transferência de massa. Sendo que o volume é considerado constante durante todo o

processo ($V = (4/3) \pi R^3$) e K_s varia linearmente com a densidade do grão ($K_s = a + b\rho_a$).

Da Silva Júnior *et al.* (2017) elaboraram uma pesquisa para avaliar a desidratação de pequenas fatias de banana. As fatias de banana são consideradas cilíndricas, e é considerado que a difusividade varia durante todo o processo. Foram feitos testes a 40°C e 70°C e ajustados parâmetros para o modelo, prevendo resultados altamente satisfatórios e demonstrando que o modelo é apropriado para estudar a difusão de água e sacarose na banana. A equação oriunda do balanço de massa em coordenadas cilíndricas, (Equação (3.8)) descreve como este processo ocorre:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (3.8)$$

Onde ϕ representa a quantidade de água ou sacarose da fruta (%), Γ^ϕ representa a difusividade mássica efetiva (água e sacarose), r e y são as coordenadas de posição e t é o tempo.

3.3.3 Problemas Envolvendo Contornos Móveis

O processo de difusão pode causar aumento ou redução no volume de controle, fazendo com que matéria apareça ou desapareça nos contornos do problema. Um exemplo simples é pensar no derretimento de gelo: calor flui da água para o gelo, reduzindo a quantidade de sólido e aumentando a quantidade de líquido proporcionalmente, reduzindo o volume do gelo (suas fronteiras não são fixas e variam em função do tempo). Problemas que apresentam estes aspectos são chamados de problemas de contornos móveis se as duas variáveis independentes forem espaço e tempo, ou contornos livres, se as duas forem variáveis espaciais (CRANK, 1975).

Originalmente, problemas de contornos móveis foram desenvolvidos para resolver problemas de transferência de calor. Porém, de acordo com Barry e Counce (2008), essa abordagem matemática não é exclusiva da transferência de calor, podendo aparecer em outras áreas, como na transferência de massa. Estes problemas também são chamados de problemas 'tipo Stefan', por terem sido desenvolvidos por Stefan (1890), que apresentou diversas definições sobre o assunto.

Nicolin *et al.* (2017) modelaram a hidratação de grãos de soja a partir de um balanço de massa em coordenadas esféricas, resultando na segunda Lei de Fick (Equação (3.9)), considerando difusividade constante. No momento de definir as condições de contorno os autores apresentaram que o raio final R é uma função do tempo, variando ao longo do processo. Conseqüentemente, foi necessário fazer um balanço de massa para saber como o fluxo de umidade se comporta no contorno do sistema (Equação (3.10)). As equações foram resolvidas simultaneamente por métodos numéricos e apresentaram resultados de previsão de umidade e raio altamente satisfatórios quando comparados aos dados experimentais.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (3.9)$$

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{\rho_{ss}}{\rho_{H_2O}} D \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} \quad (3.10)$$

Onde X é a umidade em base seca ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{ss}}$), D a difusividade (m^2/s), r a coordenada radial (m), t a coordenada temporal (s), X_0 a umidade inicial em base seca ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{ss}}$), X_{eq} a umidade de equilíbrio em base seca ($\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{ss}}$), R o raio do grão esférico, ρ_{H_2O} a densidade da água (kg/m^3) e ρ_{ss} a densidade do sólido seco (kg/m^3).

3.2.3.1 Encolhimento na Transferência de Massa

Alterações no volume de um material devem ser levadas em conta quando se pensa nas etapas de um processo industrial. No caso de um alimento, é importante saber as variações de volume que ele sofre para projetar operações de transporte, armazenamento e secagem. Quando a secagem é lenta, o estresse interno do material é reduzido e o problema apresenta uma redução de tamanho uniforme e quando é abrupta, o material pode adquirir formatos irregulares (RAGHAVAN; VENKATACHALAPATHY, 1999).

De forma geral, o processo de secagem de meios formados por alimentos ou polímeros, é acompanhado pelo encolhimento do material devido à contração que o sistema sofre ao perder umidade. Estudar o aumento ou diminuição do volume de alimentos é importante para implementar otimizações em processos industriais. Em relação aos polímeros estes fenômenos são estudados no segmento farmacêutico,

onde cápsulas têm seu tamanho reduzido por processos de dissolução. (BARRY; CAUNCE, 2008).

De Farias Aires *et al.* (2017) estudaram a desidratação por osmose em fatias de maçãs no formato de paralelepípedos. Foi realizado um balanço de massa considerando coordenadas cartesianas em duas dimensões (Equação (3.11)), levando em consideração a redução do volume da maçã e que as difusividades da sacarose e da água variavam em função da quantidade de água e sacarose contidas na fruta. Os resultados foram obtidos resolvendo-se a equação pelo método dos volumes finitos, considerando que a área em que ocorre a difusão varia, devido ao encolhimento da partícula.

Para calcular a área variável do volume de controle, os autores testaram diversos modelos para ajustar uma equação empírica aos valores experimentais de comprimento em x e y. O melhor ajuste foi o linear, assim o cálculo de comprimento no eixo x e no eixo y tornou-se uma equação de reta, que varia de acordo com a quantidade de água e sacarose.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (3.11)$$

Onde ϕ representa a quantidade de água ou sacarose da fruta (%), Γ^ϕ representa a difusividade mássica efetiva (água ou sacarose), x e y são as coordenadas de posição e t é o tempo.

No trabalho de Waje (2005), o autor propôs um modelo (Equação (3.13)) para a descrição do encolhimento de gel durante a secagem e definiu um coeficiente de contração da espessura do gel. Os parâmetros da Equação (3.12) foram ajustados pelos dados experimentais. Após calculado o coeficiente de contração (ϵ), este foi utilizado para calcular a nova espessura do gel seguindo a Equação (3.14). A espessura do gel se alterou com a redução da quantidade de água presente e vários fatores tiveram de ser levados em conta como: temperatura de secagem, espessura inicial do gel, concentração do agente de ligação cruzada (*cross-linking*) e quantidade de monômeros. Esta abordagem foi capaz de descrever a redução de tamanho do gel satisfatoriamente quando comparada aos dados experimentais e apresentou um coeficiente de contração que variou entre 0,5 e 0,77 para este polímero.

$$\varepsilon = 0,0107 \times T^{0,8196} R^{0,175} C^{-0,243} Z_0^{0,075} \quad (3.13)$$

$$Z = Z_0(1 - \varepsilon D_d) \quad (3.14)$$

Onde ε é o coeficiente de contração adimensional, T é a temperatura de secagem (°C), R é a quantidade de monômeros existentes (%), C é a concentração do agente *cross-link*, Z_0 é a espessura inicial do gel (mm) e D_d é o grau de secagem, uma razão entre a umidade e a umidade inicial.

4 METODOLOGIA

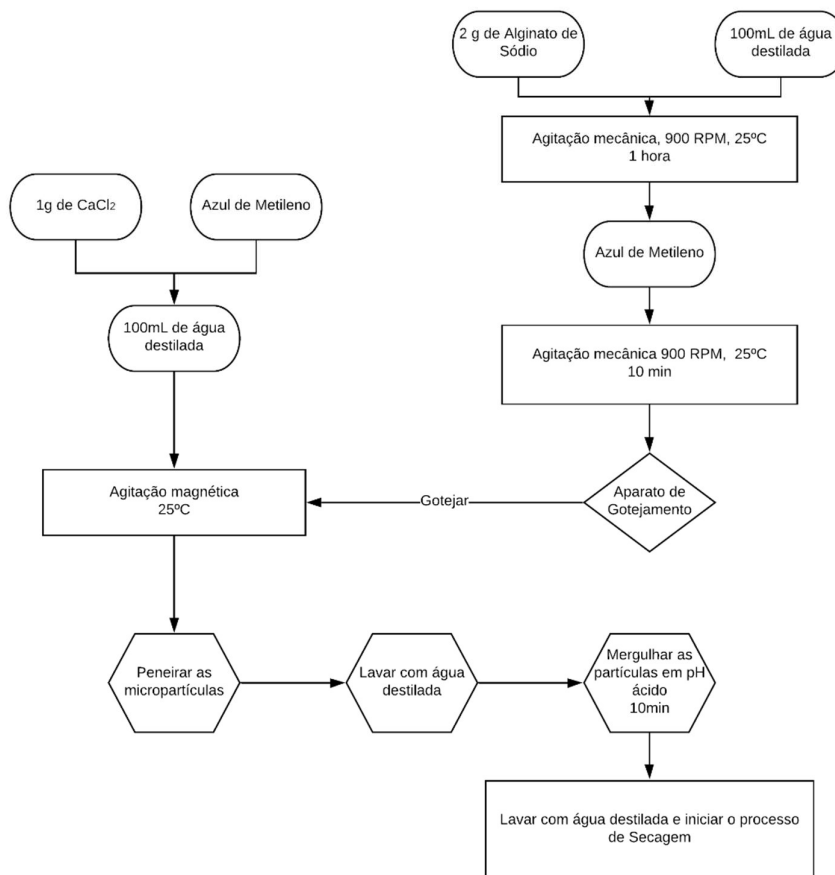
4.1 SÍNTESE DAS MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA

Para a elaboração das micropartículas, inicialmente são solubilizados 2 g de alginato de sódio (FMC BioPolymer) em 100 mL de água destilada, sob agitação mecânica (GEHAKA – AM-20) à 900 rpm por uma hora a temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionadas 10 gotas de corante azul de metileno (com a finalidade de coloração das partículas) e a solução foi mantida em agitação por um período adicional de 10 minutos. Paralelamente, preparou-se uma solução 1% (g/g) de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich) com 99% de pureza, que atuou como agente reticulante. Saturou-se, então, a solução reticulante com azul de metileno a fim de minimizar os efeitos difusivos das micropartículas. A solução de alginato foi gotejada lentamente sobre o reticulante utilizando-se uma bureta com orifício de 1 mm de diâmetro, posicionada a uma altura de 12 cm entre sua extremidade e a solução de cálcio. A solução reticulante foi mantida sob agitação magnética (EVEN – HJ-5) branda durante todo o processo. Após o gotejamento, as partículas foram mantidas em solução de cloreto de cálcio por mais 30 minutos. Por fim, as partículas foram separadas e lavadas em peneiras com água destilada.

As esferas de alginato são compostas quase que inteiramente por água após a reticulação. As partículas são muito flexíveis e se deformam com facilidade, sendo necessário um fortalecimento das matrizes poliméricas para que elas não percam o formato esférico. A inserção das partículas em um pH ácido faz com que o polímero fique não ionizado e tenha baixa distância intermolecular (CACURO; WALDMAN, 2018). Desta forma, torna-se mais estável e tem uma liberação mais controlada do composto armazenado dentro da cápsula (neste caso água).

Portanto, as partículas foram mergulhadas em solução ácida ($\text{pH} \approx 2,5$) para aumentar sua estabilidade, fazendo com que o formato esférico não seja tão deformado durante o procedimento. Todo este processo está em forma de fluxograma na Figura 5.

Figura 6 - Fluxograma do procedimento de síntese das micropartículas



Fonte: Autoria própria (2019).

4.2 PROCESSO DE SECAGEM E COLETA DE DADOS

Após o processo de síntese, as amostras foram colocadas em placas de petri e pesadas, anotando-se a massa inicial das amostras. Junto a este processo, retirou-se algumas esferas das placas e seu tamanho foi medido com auxílio de um micrômetro digital (resolução 0,001 mm) marca INSIZE (Modelo 0-025 X), para determinação do valor de diâmetro inicial de partícula. Desta forma, ao final dos experimentos, foi calculado um diâmetro médio de partícula de valor 4,3315 mm. Após esta etapa, foi iniciado o processo de secagem na estufa de Secagem e Esterilização Lucadema – LUCA – modelo 80/150.

Foram definidos intervalos de tempo para a retirada do material da estufa e realização de novas pesagens (Balança Analítica WebLaborSP, modelo – M214Ai), verificando-se a perda de massa de água do material com o passar do tempo. Nestas

retiradas das amostras da estufa, foram registradas imagens para analisar a diminuição do tamanho do raio das partículas, com o auxílio do *software* ImageJ. O *software* realiza uma medição dos objetos presentes nas imagens com base na quantidade de pixels que a imagem possui.

Este procedimento foi feito em triplicata e em três diferentes temperaturas de secagem: 40, 50 e 60°C.

Os dados de umidade foram calculados em base seca a partir da equação (4.1):

$$C = \frac{m_{H_2O}}{m_{ss}} \quad (4.1)$$

Onde C é a umidade em base seca (adimensional), m_{H_2O} é a massa de água contida na partícula (g) e m_{ss} é a massa de sólido seco (g).

Por fim, para determinação da massa seca, o material foi colocado na estufa durante 24h, a uma temperatura de 105 °C e em seguida pesado novamente.

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

4.3.1 Desenvolvimento do Modelo Matemático e Ajuste dos Parâmetros

As partículas de alginato de sódio geradas são consideradas pequenas (possuem diâmetro médio de 4,331 mm), deste modo a transferência de massa que ocorre por difusão no interior da partícula foi negligenciada. Conseqüentemente, foi proposto um modelo de parâmetros concentrados para avaliar a transferência de massa da partícula para o meio (neste caso o ar).

Utilizando uma equação similar à Lei de resfriamento de Newton, foi definido que o fluxo de massa ocorre por convecção e, que o volume não é constante. O modelo para descrever o comportamento da umidade e do raio com o tempo parte da Equação (4.2).

$$\frac{d(CV)}{dt} = k_c A (C_\infty - C) \quad (4.2)$$

Onde C é a concentração, V o volume, k_c a constante de transferência de massa, A a área de transferência de massa e C_∞ a concentração de equilíbrio.

Aplicando a regra da cadeia, a Equação (4.2) torna-se:

$$C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} = k_c A (C_\infty - C) \quad (4.3)$$

Sabendo que para uma esfera o volume é dado por $V = (4/3)\pi R^3$, a área que está em contato com o meio de secagem é dada por $A = 4\pi R^2$ e o termo diferencial de volume é dado por $dV = 4\pi R^2 dR$ a Equação (4.3) torna-se:

$$4\pi R^2 C \frac{dR}{dt} + \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{dC}{dt} = 4\pi R^2 k_c (C_\infty - C) \quad (4.4)$$

Simplificando a Equação (4.4), obtém-se:

$$C \frac{dR}{dt} + \frac{R}{3} \frac{dC}{dt} = k_c (C - C_\infty) \quad (4.5)$$

Os termos de concentração (C) e raio (R) foram normalizados, seguindo as Equações (4.6) e (4.7). Assim, fazendo-se as simplificações necessárias, finalmente chega-se à Equação (4.8).

$$C^* = \frac{C - C_0}{C_\infty - C_0} \quad (4.6)$$

$$R^* = \frac{R - R_0}{R_\infty - R_0} \quad (4.7)$$

$$\frac{dC^*}{dt} = \frac{3}{R^* + k_1} \left[-(C^* + k_3) \frac{dR^*}{dt} - \frac{k_c}{k_2} C^* \right] \quad (4.8)$$

Onde C é a umidade da partícula, C_0 é a umidade inicial, C_∞ é a umidade de equilíbrio, R é o raio da partícula, R_0 é o raio inicial, R_∞ é o raio de equilíbrio (ou raio final), C^* é a umidade adimensional, R^* é o raio adimensional, k_c é a constante cinética de transferência de massa e k_1 , k_2 e k_3 são termos constantes compostos pelo agrupamento de outros termos constantes do modelo, definidos abaixo.

$$k_1 = \frac{R_\infty}{3(R_0 - R_\infty)} \quad (4.8.1)$$

$$k_2 = R_0 - R_\infty \quad (4.8.2)$$

$$k_3 = \frac{C_\infty}{C_0 - C_\infty} \quad (4.8.3)$$

Para resolver esta equação como uma equação diferencial ordinária, o raio é considerado como uma função do tempo, conseqüentemente cria-se um sistema de EDO's. Neste estudo, foram utilizadas duas funções empíricas para descrever o comportamento do raio em função do tempo. Foram testadas diversas equações para esta descrição. A equação de Page (Equação (4.9)), e a equação Sigmoidal (Equação (4.10)), foram as equações empíricas que melhor descreveram o comportamento do raio.

$$R^*(t) = e^{-kt^n} \quad (4.9)$$

$$R^*(t) = \frac{2}{1 + e^{kt}} \quad (4.10)$$

Onde k e n são parâmetros de ajuste matemático dos modelos.

Acoplando o modelo de Page (Equação (4.9)) e o modelo Sigmoidal (Equação (4.10)) na Equação (4.8), é possível obter dois modelos de descrição de umidade e raio distintos. Deste modo, foram obtidos dois sistemas de equações diferenciais. Estes modelos serão mencionados diversas vezes a partir daqui, então foram adotadas siglas para os modelos: o modelo com a descrição do raio dada pela equação de Page será chamado de Modelo RP e o modelo com descrição do raio dada pela equação Sigmoidal de Modelo RS. Para o Modelo RP:

$$\frac{dC^*}{dt} = \frac{3}{R^* + k_1} \left[(C^* + k_3)(nk_p t^{(n-1)} e^{-k_p t^n}) - \frac{k_{cp}}{k_2} C^* \right] \quad (4.11)$$

$$\frac{dR^*}{dt} = -nk_p t^{(n-1)} e^{-k_p t^n} \quad (4.12)$$

Onde k_p e n são parâmetros que vêm da equação de Page (4.9).

Para o Modelo RS:

$$\frac{dC^*}{dt} = \frac{3}{R^* + k_1} \left[(C^* + k_3) \frac{2k_s e^{k_s t}}{(1 + e^{k_s t})^2} - \frac{k_{cs} C^*}{k_2} \right] \quad (4.13)$$

$$\frac{dR^*}{dt} = \frac{-2k_s e^{k_s t}}{(1 + e^{k_s t})^2} \quad (4.14)$$

Onde k_s é o parâmetro proveniente da Equação Sigmoidal (4.10).

As condições iniciais de ambos os modelos são $C^*(0) = 1$ e $R^*(0) = 1$. Para o processo de secagem o valor inicial de umidade adimensional é o valor máximo (no caso 1), devido à normalização das variáveis de umidade e raio.

A partir das equações de descrição de umidade, acopladas ao modelo de Page e o modelo Sigmoidal para descrição do raio, foram ajustados parâmetros para cada uma das equações utilizando os dados de raio e umidade adimensionais coletados experimentalmente. Posteriormente, o desempenho dos dois modelos foi comparado.

O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi feito numericamente no *software* MATLAB, por meio do método de Levenberg-Marquadt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963), pela minimização da função objetivo (Equação (4.15)). No método, foram utilizadas diferentes estimativas iniciais. Com isso, foi possível verificar que, independentemente dos chutes iniciais, o método levou aos mesmos valores dos parâmetros.. Neste trabalho, a função objetivo levou em consideração os valores de umidade experimental e calculada e, os valores de raio experimental e calculado, fornecendo parâmetros que minimizam a função, levando em conta as variações de raio e umidade.

$$\phi = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[\left(\frac{X_{\text{calc}}^i - X_{\text{exp}}^i}{X_{\text{exp}}^i} \right)^2 + \left(\frac{R_{\text{calc}}^i - R_{\text{exp}}^i}{R_{\text{exp}}^i} \right)^2 \right] \quad (4.15)$$

4.4 VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA E COMPARAÇÃO DOS MODELOS

Para avaliar estatisticamente os ajustes obtidos, foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk (SHAPIRO; WILK, 1965). O teste analisa se os resíduos provenientes

do modelo utilizado apresentam uma distribuição normal em torno da média zero, com 95% de confiança. Se o valor-p calculado for maior que 0,05 o teste aceita a hipótese que os valores são normais em torno da média zero, pro caso de valor-p < 0,05, o teste rejeita esta hipótese.

Por fim, os modelos foram comparados utilizando-se o teste de Akaike (AKAIKE, 1974). Este teste compara o desempenho de modelos pelo número de parâmetros e pelo valor de erro quadrático médio (MSE – *mean square error*) que eles possuem. O critério de informação de Akaike (*Akaike information criteria*) é calculado pela Equação (4.16).

$$\Delta AIC = N_e \ln \left(\frac{\phi_1^2}{\phi_2^2} \right) + 2(N_{P1} - N_{P2}) \quad (4.16)$$

N_e – Número de dados experimentais coletados para o ajuste;

Φ_1 – MSE do modelo 1;

Φ_2 – MSE do modelo 2;

N_{P1} – número de parâmetros do modelo 1;

N_{P2} – número de parâmetros do modelo 2;

Nesta equação, utiliza-se como base o modelo 1 como o modelo com mais parâmetros e o modelo 2 como o com menos parâmetros. O resultado $\Delta AIC < 0$ indica que o modelo mais complexo consegue descrever melhor os dados experimentais. Se $\Delta AIC > 0$, o modelo mais simples tem maior probabilidade de descrever os dados experimentais sem adição de parâmetros e complexidade matemática desnecessária.

5. RESULTADOS E DICUSSÃO

5.1 AJUSTE DE PARÂMETROS

Para o ajuste de parâmetros, foram utilizadas as condições operacionais de secagem. Os valores fixos de concentração de equilíbrio (C_{∞}), concentração inicial (C_0), raio de equilíbrio (R_{∞}) e raio inicial (R_0) para as três temperaturas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores operacionais do processo de secagem para as três temperaturas

Temperatura (°C)	C_0 (kg _{água} /kg _{ss})	C_{∞} (kg _{água} /kg _{ss})	R_0 (cm)	R_{∞} (cm)
40	45,409	0,476	0,216	0,083
50	90,382	0,612	0,216	0,084
60	65,294	0,606	0,216	0,081

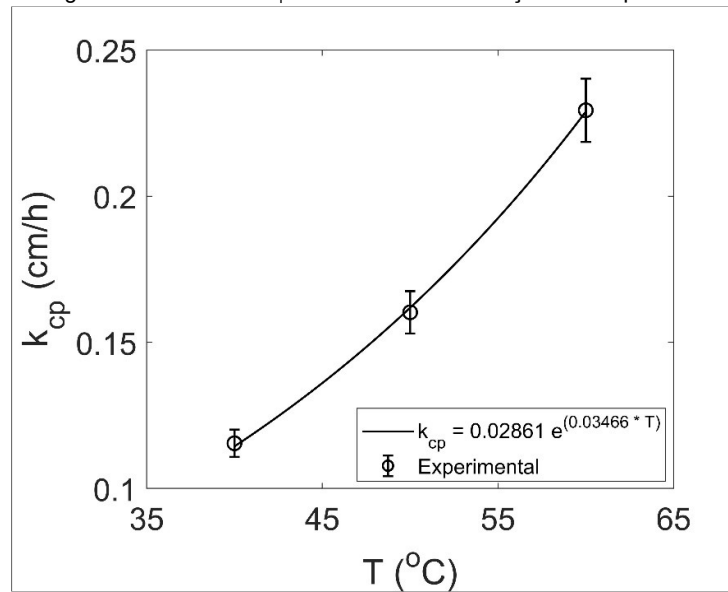
Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores de C_0 encontram-se distantes um dos outros. Isto ocorreu porque a massa de sólido seco é pequena (valores variaram entre 6 e 10 mg). Assim, na umidade em base seca, a razão de massa de água por massa de sólido seco sofre flutuações, pois a diferença relativa entre os valores de sólido seco é grande. Durante o processo de geração das esferas, as partículas passam por um aparato de gotejamento, que não garante que todas as gotas serão iguais. Isto faz com que todas as esferas não possuam exatamente a mesma massa, assim a massa de polímero pode variar de experimento para experimento.

5.1.1 Modelo RP

O Modelo RP (Equações (4.11) e (4.12)), possui um total de 3 parâmetros, tendo sua descrição da variação do raio fornecida pela equação de Page (Equação (4.9)). Os parâmetros foram ajustados simultaneamente pela minimização da função objetivo (Equação (4.15)).

Na Figura 7 é apresentado o parâmetro k_{cp} em função da temperatura com as barras de erro, que representam os intervalos de confiança.

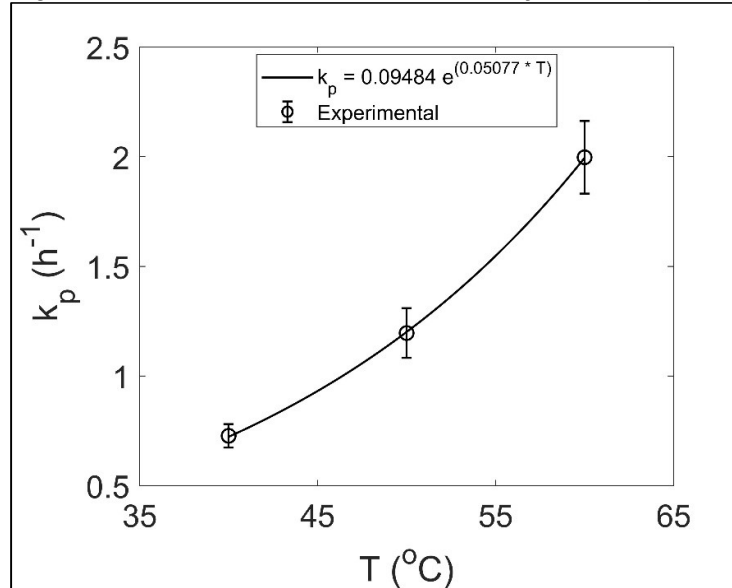
Figura 7 - Parâmetro k_{cp} do Modelo RP em função da temperatura

Fonte: Autoria própria (2019).

O parâmetro k_{cp} representa a constante de transferência de massa do Modelo RP. Observa-se que o valor do parâmetro cresceu exponencialmente com a temperatura, conseqüentemente significa que a taxa de perda de umidade cresce com o aumento da temperatura. Com isto em mente, foi ajustada uma função exponencial que descreve satisfatoriamente valores intermediários de k_{cp} ($R^2 = 0,9989$), para as temperaturas intermediárias, dentro da faixa experimental abordada neste trabalho.

Na Figura 8 é apresentado o parâmetro k_p em função da temperatura com seus desvios, que também apresentou um comportamento semelhante ao anterior. Também foi ajustada uma equação exponencial para descrever seu comportamento em temperaturas intermediárias ($R^2 = 0,9999$). O parâmetro k_p tem unidades de h^{-1} , tendo seu significado físico relacionado à constante cinética de decaimento do raio do modelo.

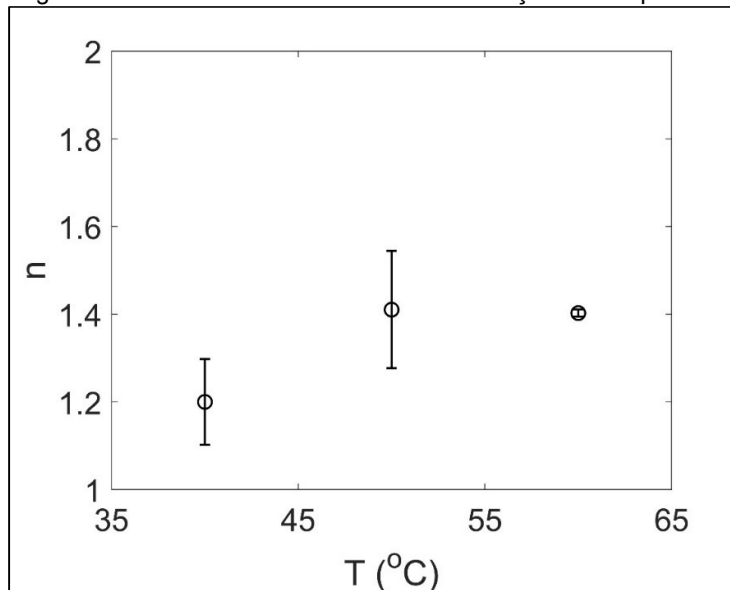
Figura 8 - Parâmetro k_p do Modelo RP em função da temperatura



Fonte: Autoria própria (2019).

O crescimento do parâmetro k_p indica que, com o aumento da temperatura, a função do raio decrescerá mais rapidamente. O raio diminui mais rápido, pois em temperaturas maiores as taxas de perda de água são maiores também. Assim como k_{cp} caracteriza o aumento da taxa de secagem com a temperatura, k_p possui esta mesma ideia, mas em relação ao raio. Já na Figura 9 é apresentado o parâmetro n do Modelo RP. O parâmetro n é oriundo do modelo de Page (4.9), representando a potência que acompanha os valores de tempo.

Figura 9 - Parâmetro n do Modelo RP em função da temperatura



Fonte: Autoria própria (2019).

Este parâmetro apresentou um comportamento parabólico e, de acordo com as barras de desvio, apresentou equivalência estatística nas temperaturas de 50 e 60°C. Na temperatura de 40°C também houve uma equivalência estatística com a de 50°C. Isto demonstra que o parâmetro n não apresentou influência estatisticamente significativa em função da temperatura.

Os valores dos parâmetros obtidos pelo Modelo RP para as três temperaturas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores obtidos dos parâmetros do Modelo RP

Temperatura (°C)	k_{cp} (cm/h)	k_p (h ⁻¹)	n (adimensional)
40	0,115	0,727	1,200
50	0,160	1,195	1,410
60	0,229	1,997	1,402

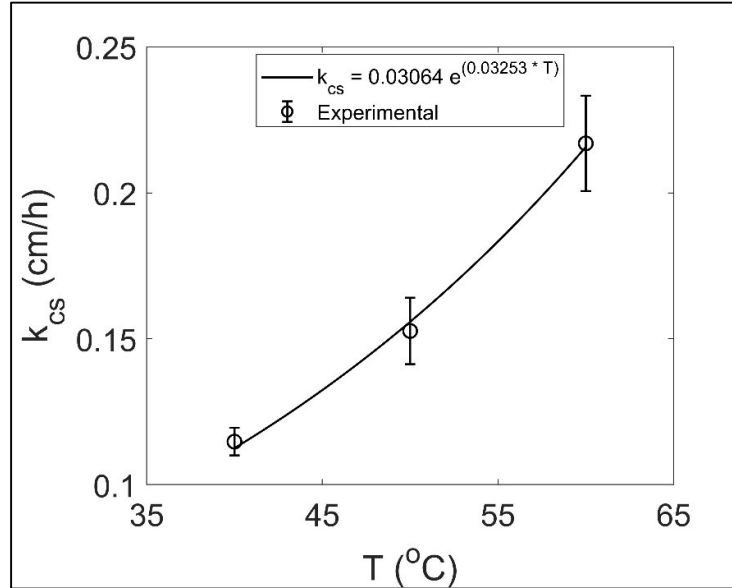
Fonte: Autoria própria (2019).

5.1.2 Modelo RS

O Modelo RS (Equações (4.13) e (4.14)) contém dois parâmetros e tem sua descrição de raio dada pela equação Sigmoideal (4.10). Na Figura 10, é apresentado o comportamento do parâmetro k_{cs} em função da temperatura junto aos seus intervalos de confiança. De forma similar ao parâmetro k_{cp} do Modelo RP, k_{cs} apresentou um

aumento exponencial com a temperatura e foi ajustada uma equação para descrevê-lo na faixa de temperatura experimental ($R^2 = 0,9939$).

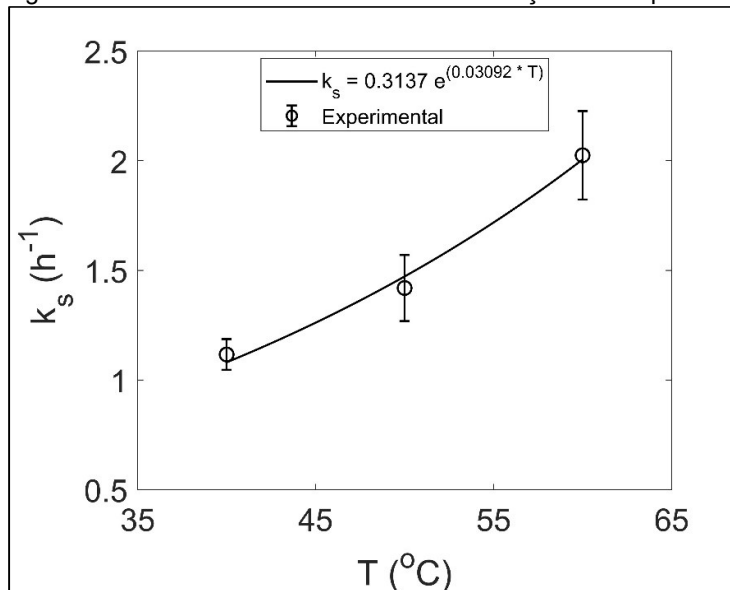
Figura 10 - Parâmetro k_{cs} do Modelo RS em função da temperatura



Fonte: Autoria própria (2019).

O parâmetro k_{cs} representa a constante de transferência de massa do Modelo RS. Seu aumento com a temperatura significa que a taxa com que o material perde umidade cresce com o aumento da temperatura.

Na Figura 11 é apresentado o parâmetro k_s do Modelo RS em função da temperatura com seus intervalos de confiança. Da mesma maneira que o parâmetro anterior, este apresentou um crescimento exponencial com a temperatura e teve seu comportamento descrito por uma equação exponencial na faixa de temperatura experimental ($R^2 = 0,9897$).

Figura 11 - Parâmetro k_s do Modelo RS em função da temperatura

Fonte: Autoria própria (2019).

O parâmetro k_s representa a constante cinética de decaimento do raio do Modelo RS, tendo unidades de h⁻¹. Seu crescimento com a temperatura demonstra que a taxa de diminuição do raio do material aumenta com a temperatura.

Os valores dos parâmetros obtidos pelo Modelo RS, ajustado aos dados experimentais, para as três temperaturas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores obtidos dos parâmetros do Modelo RS

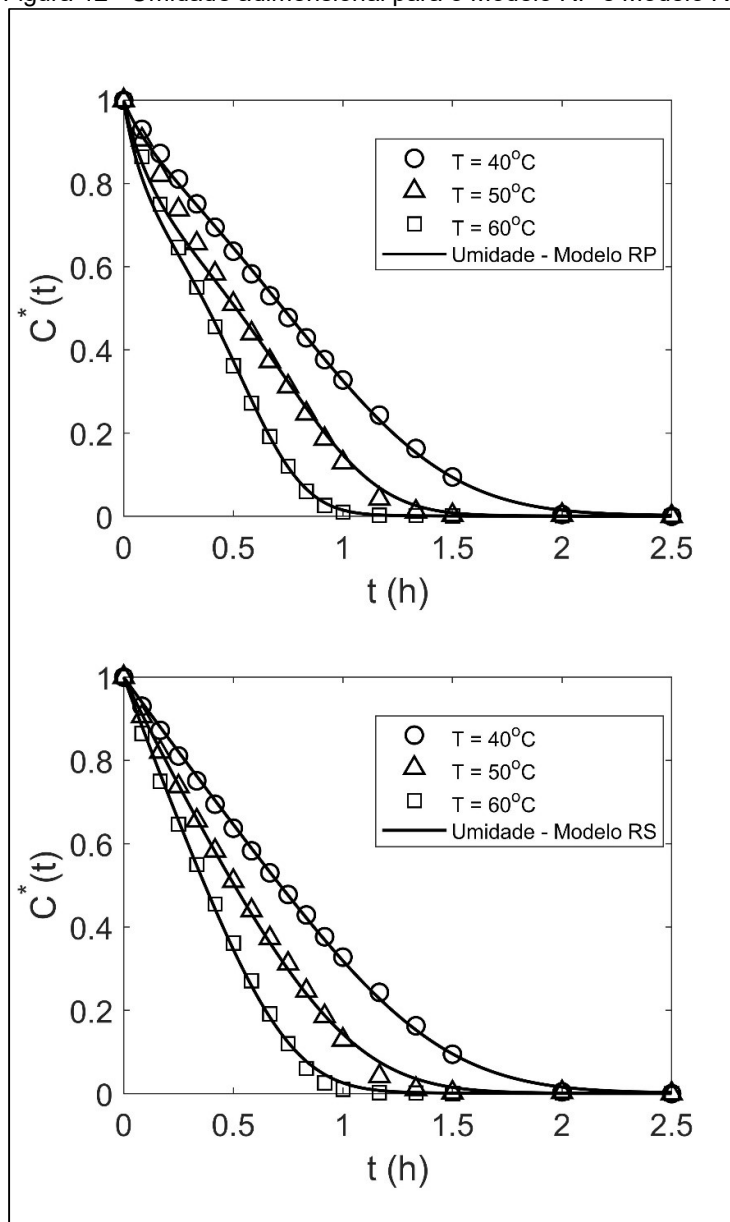
Temperatura (°C)	k_{cs} (cm/h)	k_s (h ⁻¹)
40	0,114	1,116
50	0,152	1,419
60	0,217	2,024

Fonte: Autoria própria (2019).

5.2 DESEMPENHO E COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS

O desempenho dos dois modelos pode ser observado de maneira qualitativa por meio das Figuras 12 e 13. Na Figura 12 estão os gráficos de Umidade Adimensional (C^*) em função do tempo e, na Figura 13, encontram-se os gráficos de raio adimensional (R^*) em função do tempo.

Figura 12 - Umidade adimensional para o Modelo RP e Modelo RS



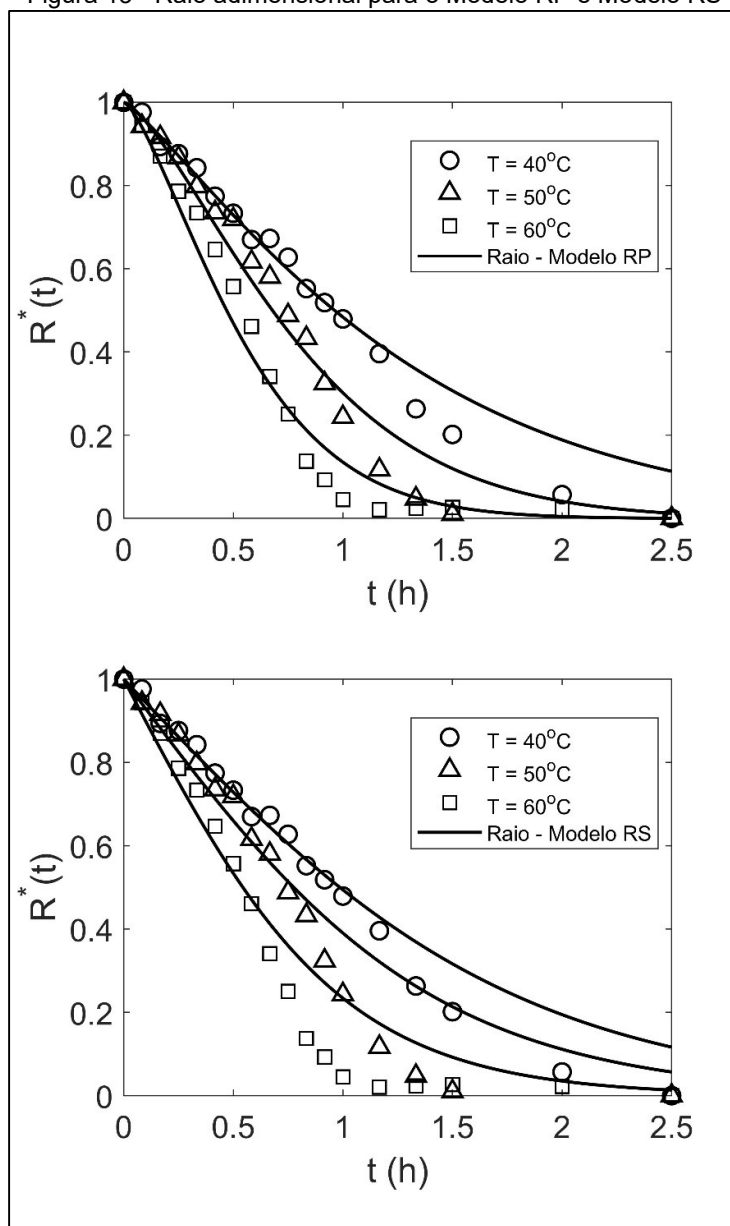
Fonte: Autoria própria (2019).

Qualitativamente é possível perceber que os dois modelos apresentaram um ajuste satisfatório quando comparados aos dados experimentais de umidade. O Modelo RP apresentou certas oscilações de valores no início do gráfico. A estrutura matemática do modelo após a consideração da equação de Page para o comportamento do raio aumentou em complexidade. Os desvios observados no Modelo MP podem ter ocorrido devido à não linearidade que o modelo possui e a questões numéricas para resolver o sistema de equações diferenciais na região de altas taxas de variação de umidade. Embora a previsão dada pelo modelo se afaste

levemente dos dados experimentais, estes afastamentos podem ser considerados mínimos. Já o Modelo RS possui uma complexidade matemática menor, apresentando uma curva mais suave, sem oscilações e adequando-se melhor aos dados experimentais nos instantes iniciais da secagem

Nos valores ajustados de raio adimensional é possível perceber que existe uma certa diferença entre os modelos, como apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Raio adimensional para o Modelo RP e Modelo RS



Fonte: Autoria própria (2019).

O Modelo RP apresentou um ajuste mais próximo dos valores obtidos experimentalmente, isto ocorre justamente devido ao tempo estar elevado à uma

potência n , oriunda do modelo de Page. O Modelo RP possui três parâmetros de ajuste, fazendo com que seja mais flexível quando submetido a um ajuste de dois vetores de dados experimentais (umidade e raio).

O Modelo RS apresentou um ajuste satisfatório mesmo possuindo menos parâmetros, porém quando comparado com o Modelo RP na descrição dos valores de raio, apresenta um desempenho inferior.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA E TESTE DE AKAIKE

Na Tabela 5 são apresentados os valores-p do teste de Shapiro-Wilk para os dois modelos, nas três temperaturas de experimento. O teste de Shapiro-Wilk foi aplicado aos resíduos entre valores experimentais e calculados de umidade e nos resíduos entre valores experimentais e calculados de raio, para verificar se os modelos são adequados para descrever os valores experimentais. Foi feita esta distinção, pois os resíduos de raio e umidade são de magnitudes diferentes.

Tabela 5 - Valores-p do teste de Shapiro-Wilk para os dois modelos

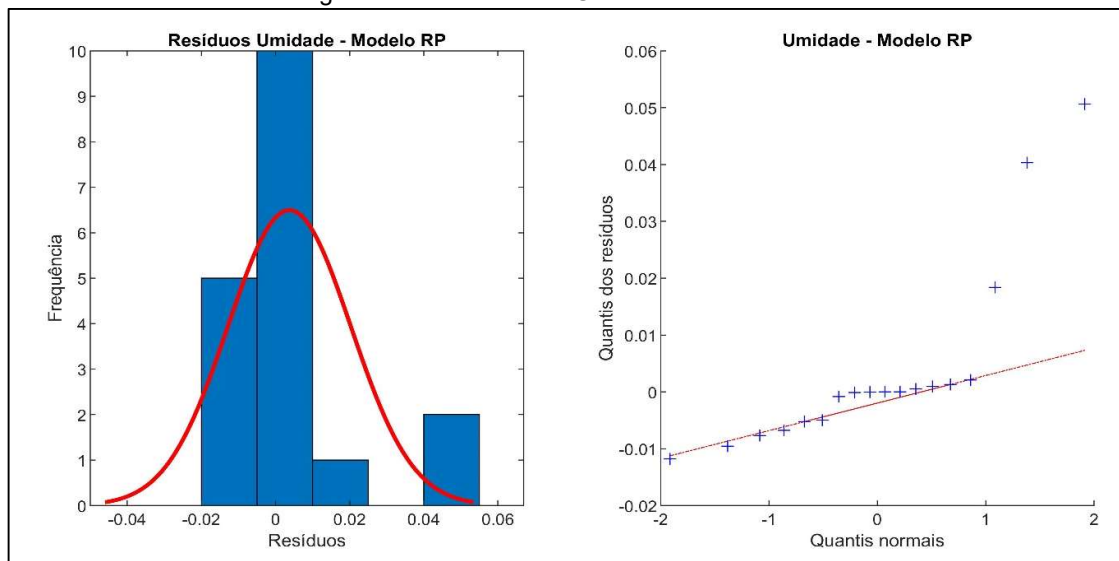
	Modelo RP		Modelo RS	
	Umidade	Raio	Umidade	Raio
Temperatura (°C)	valor-p	valor-p	valor-p	valor-p
40	0,212	0,002	0,095	0,001
50	0,004	0,214	0,077	0,018
60	1,3.10⁻⁴	0,272	0,189	0,004

Fonte: Autoria própria (2019).

O teste de Shapiro-Wilk rejeita a hipótese de que os valores provêm de uma população normal em torno da média zero quando o valor-p encontrado é menor que **0,05**. Os testes que falharam estão indicados em negrito na tabela.

Com os testes, é possível perceber que o Modelo RP produz resultados superiores de previsão de valores de raio, porém falha em prever valores de umidade suficientemente próximos aos valores experimentais nas temperaturas de 50 e 60°C. Porém, quando se analisa a Figura 12, percebe-se que a previsão de umidade pelo Modelo RP é satisfatória e, quando é analisado um histograma destes resíduos (Figura 14), é observado que os resíduos entre os valores calculados e experimentais se encontram sempre próximos de zero.

Figura 14 - Resíduos de Umidade do Modelo RP



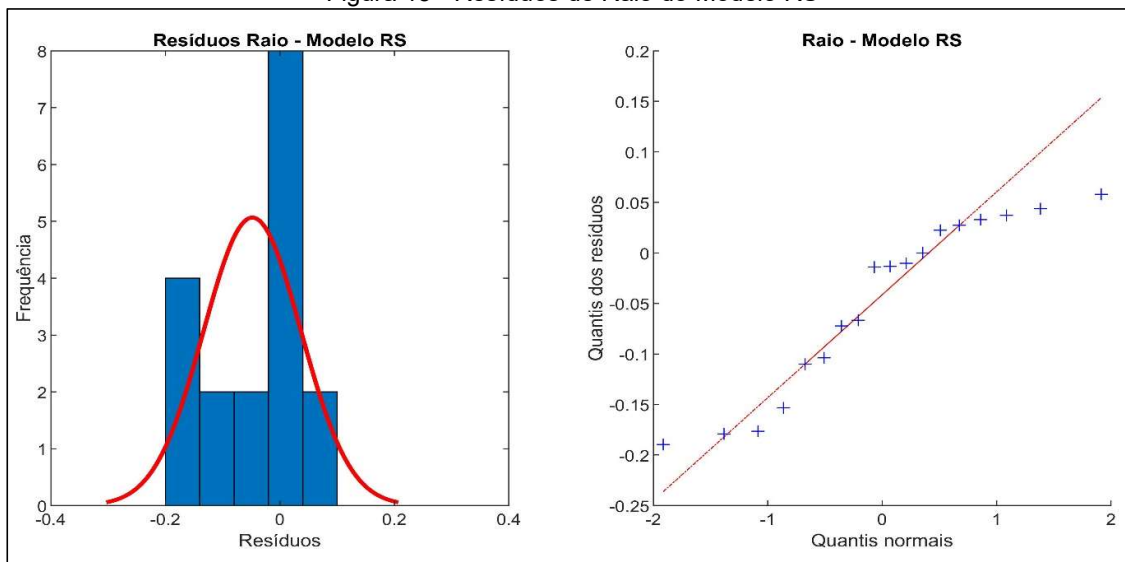
Fonte: Autoria própria (2019).

O histograma e o gráfico qqplot da Figura 14 referem-se a temperatura de 60°C. Foi decidido apresentar estes gráficos para apenas uma temperatura, tendo em vista que para todas as temperaturas eles tem comportamento semelhante.

Como é possível observar no histograma, os resíduos são distribuídos majoritariamente em torno da média zero, porém existem alguns valores que se distanciam da média, fazendo com que o teste falhe. Pelo gráfico qqplot (Quantis normais dos resíduos) observa-se que poucos pontos fogem ao comportamento normal de distribuição, porém como esta distância é grande o suficiente para fazer com que o teste de normalidade falhe.

Já no modelo RS, o teste de Shapiro-Wilk falha para todas as temperaturas quando são analisados os resíduos de raio. Analisando o histograma dos resíduos na Figura 15, é possível observar qualitativamente que eles se distribuem em torno da média zero em sua maioria. O gráfico de quantis normais também apresenta este resultado, com pontos próximos da reta de quantis teóricos, demonstrando que numa análise qualitativa é possível aceitar a hipótese de que os resíduos fazem parte de uma população normal em torno de zero. Porém, existem alguns valores que se distanciam da média, fazendo com que o teste, que é rigoroso, falhe.

Figura 15 - Resíduos de Raio do Modelo RS



Fonte: Autoria própria (2019).

Da mesma forma da Figura 14, aqui são apresentados o histograma e *qqplot* do Modelo RS na temperatura de 60°C, tendo em vista que apresentam comportamentos semelhantes.

Os testes estatísticos constituem um forte argumento para conclusões de um estudo, porém existem diversos fatores que influenciam no teste de hipótese e na geração dos valores-p. Dependendo do tamanho da amostra, variabilidade dos dados e características do estudo, o teste pode acabar falhando por não ter poder estatístico suficiente. “Os valores de p podem variar muito de acordo com a amostra e não devem ser vistos como uma verdade absoluta e inquestionável” (PAES, 2009).

Deste modo, é possível utilizar os resultados de testes estatísticos como uma ferramenta de auxílio na análise de dados, porém não como uma verdade absoluta. Assim, as análises qualitativas de histogramas e quantis também são válidas para concluir se o estudo foi significativo ou não.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de MSE (*Mean Squared Error* – Erro Médio Quadrático) dos dois modelos e os valores de ΔAIC (*Akaike Information Criteria* – Critério de Informação de Akaike) para as três temperaturas de experimentação. O teste de informação de Akaike faz a comparação entre o modelo mais complexo, que possui o maior número de parâmetros (Modelo RP), com o menos complexo, com menor número de parâmetros (Modelo RS), levando em consideração o MSE e o número de parâmetros de cada modelo.

Tabela 6 - Valores obtidos do Teste de Informação de Akaike

	Modelo RP	Modelo RS	
Temperatura (°C)	MSE	MSE	Δ AIC
40	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	-19,43
50	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$5,65 \cdot 10^{-3}$	-62,219
60	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	-70,337

Fonte: Autoria própria (2019).

Quando os valores de Δ AIC são negativos, significa que o modelo mais complexo tem maior probabilidade de ser o modelo adequado para representar os dados experimentais nas três temperaturas de experimentação. Isto demonstra que a maior complexidade matemática do Modelo RP acaba sendo recompensada, foram obtidos melhores resultados de descrição dos dados em geral devido ao baixo valor do MSE.

Também foi feita uma análise separada dos resíduos de Umidade e de Raio, para aplicar o teste de Akaike e ver qual seria o modelo com maior probabilidade de adequação a cada um dos dados. Na Tabela 7, encontram-se os valores de Δ AIC para a previsão de umidade e raio, nas três temperaturas de experimentação.

Tabela 7 - Valores de Δ AIC para Umidade e Raio para as 3 temperaturas

Temperatura (°C)	Δ AIC	
	Umidade	Raio
40	6,07	1,17
50	62,12	-35,30
60	31,56	-35,54

Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com os resultados da Tabela 7, o modelo mais adequado para representar os dados de Umidade é sempre o Modelo RS. Isto demonstra que, com um parâmetro a menos que o Modelo RP, o Modelo RS apresenta uma previsão excelente de dados de umidade. Já para os valores de raio, o modelo que se mostra mais adequado é o Modelo RP, demonstrando que o parâmetro adicional deste modelo faz diferença significativa na previsão dos dados de raio.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático com intuito de descrever simultaneamente o decaimento da umidade e do raio das esferas do polímero alginato de sódio. Para resolução do modelo foram utilizadas duas equações empíricas para representação do raio como uma função do tempo, o que gerou dois modelos diferentes.

Os modelos desenvolvidos no trabalho descreveram satisfatoriamente os dados experimentais, conseguindo superar o desafio de descrever dois vetores de dados ao mesmo tempo (umidade e raio). De acordo com o teste de Akaike, o modelo que tem maior probabilidade em ajustar-se aos dados é o Modelo RP, devido a presença de um parâmetro de ajuste a mais que o Modelo RS. Quando o teste de Akaike foi aplicado separadamente para os conjuntos de dados de raio e umidade, o resultado obtido foi que o Modelo RP apresenta desempenho inferior com os dados de umidade, porém isto é compensado tendo em vista que se adequa melhor aos valores de raio. Os testes de Shapiro-Wilk falharam para alguns casos, porém analisando os histogramas e gráficos *qqplot* dos resíduos, é possível observar que houve bons ajustes.

Com um tempo maior de experimentação, os modelos provavelmente teriam maior adequação aos dados, principalmente na temperatura de 40°C onde o sistema ainda não tinha atingido completamente o estado estacionário. A adição mais pontos a esta curva seria suficiente para captar de maneira superior o comportamento matemático dos dados pelo modelo.

REFERÊNCIAS

- AKAIKE, Hirotugu. A New Look at the Statistical Model Identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 19, n. 6, p. 716–723, 1974.
- ALJOHANI, Wael jumah et al. Application of Sodium Alginate Hydrogel. **IOSR Journal of Biotechnology and Biochemistry**, v. 03, n. 3, p. 19–31, 2017.
- BARRY, Steven I.; CAUNCE, James. Exact and numerical solutions to a Stefan problem with two moving boundaries. **Applied Mathematical Modelling**, v. 32, n. 1, p. 83–98, 2008.
- BENBOUDJEMA, F.; MEFTAH, Fekri; TORRENTI, J. M. Interaction between drying, shrinkage, creep and cracking phenomena in concrete. **Engineering Structures**, v. 27, n. 2, p. 239–250, 2005.
- BENNAMOUN, Lyes; FRAIKIN, Laurent; LÉONARD, Angélique. Modeling and Simulation of Heat and Mass Transfer During Convective Drying of Wastewater Sludge with Introduction of Shrinkage Phenomena. **Drying Technology**, v. 32, n. 1, p. 13–22, 2014.
- BERTRAND, Thibault et al. Dynamics of Swelling and Drying in a Spherical Gel. **Physical Review Applied**, v. 6, n. 6, p. 1–19, 2016.
- CACURO, Thiago Aguiar; WALDMAN, Walter. Alginate and its use as pH-sensitive polymer. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1607–1617, 2018.
- CORRÊA, Paulo C et al. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 2, p. 501–510, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eagri/v27n2/a20v27n2.pdf>>.
- COUTINHO, Mônica Ronobo et al. Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 603–610, 2005.
- CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. [S.l: s.n.], 1975.
- CREMASCO, Marco Aurélio. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2015.
- DA SILVA JÚNIOR, Aluizio Freire et al. Osmotic dehydration kinetics of banana slices considering variable diffusivities and shrinkage. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 6, p. 1313–1325, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10942912.2016.1209215>>.
- DE FARIAS AIRES, Juarez Everton et al. Description of osmotic dehydration of apple using two-dimensional diffusion models considering shrinkage and variations in process parameters. **Drying Technology**, v. 35, n. 7, p. 815–826, 2017.

DE KEE, D.; LIU, Q.; HINESTROZA, J. Viscoelastic (Non-Fickian) Diffusion. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, n. 6, p. 913–929, 2008.
Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.5450830601>>.

FARIA, Rute Q De et al. Drying kinetics of crambe seeds. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573–583, 2012.

FOUST, A S et al. Principles of Unit Operations, John Wiley & Sons. **New York, NY**, 1980.

GOMES, F.P. et al. Drying kinetics of crushed mass of 'jambu': Effective diffusivity and activation energy. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 7, p. 499–505, 2018.

GUDIÑO, Elías; SEQUEIRA, Adélia. 3D mathematical model for blood flow and non-Fickian mass transport by a coronary drug-eluting stent. **Applied Mathematical Modelling**, v. 46, p. 161–180, 2017.

HERNÁNDEZ, J. A.; PAVÓN, G.; GARCÍA, M. A. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 45, n. 1, p. 1–10, 2000.

HSU, KENNETH H. A Diffusion Model with a Concentration-Dependent Diffusion Coefficient for Describing Water Movement in Legumes During Soaking. **Journal of Food Science**, v. 48, n. 2, p. 618–622, 1983.

LEE, Kuen Yong; MOONEY, David J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 1, p. 106–126, 2012.
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>>.

LEVENBERG, Kenneth. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least. **Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, n. 2, p. 164–168, 1944.

LUCINDA-SILVA, Ruth Meri; SALGADO, Hérica Regina Nunes; EVANGELISTA, Raul Cesar. Alginate-chitosan systems: In vitro controlled release of triamcinolone and in vivo gastrointestinal transit. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 260–268, 2010.

LUO, Huan et al. Diffusive Model with Variable Effective Diffusivity Considering Shrinkage for Hot-Air Drying of Lightly Salted Grass Carp Fillets. **Drying Technology**, v. 31, n. 7, p. 752–758, 2013.

MAKKAWI, Yassir T; OCONE, Raffaella. Mass Transfer in Fluidized Bed Drying of Moist Particulate. **Chemical Engineering**, n. February, p. 1–24, 2011.

MARQUARDT, Donald W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431–441, jun. 1963.

NICOLIN, D. J. et al. Aplicação De Derivadas Fracionárias Na Modelagem Da

Cinética De Secagem De Grãos De Soja. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 8, 2016.

NICOLIN, D.J. et al. Modelagem Da Hidratação De Grãos De Soja Como Um Problema Do Tipo Stefan: Método Da Imobilização Dos Contornos. **ENEMP 2017**, n. 2014, p. 11, 2017.

NICOLIN, D.J. et al. Mathematical modeling of soybean drying by a fractional-order kinetic model. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 2, 2017.

NICOLIN, D.J. et al. Solução analítica e validação experimental de um modelo para hidratação de soja com. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, n. 19 a 22 outubro de 2014, p. 1–8, 2013.

OLIVEIRA, Ricardo C. de et al. Evaluation of semi-empirical and non-linear drying models by Bayesian inference. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 4, p. 635–641, 2014.

ONSØYEN, E. Alginates. **Thick. Gelling Agents Food**. Boston, MA: Springer US, 1997. p. 22–44.

PAES, Ângela Tavares. Por dentro da estatística. **einstein: Educação Continuada em Saúde**, v. 7, p. 3–4, 2009.

PINTO, L. A A; TOBINAGA, S. Diffusive model with shrinkage in the thin-layer drying of fish muscles. **Drying Technology**, v. 24, n. 4, p. 509–516, 2006.

RAGHAVAN, G. S.V.; VENKATACHALAPATHY, K. Shrinkage of strawberries during microwave drying. **Drying Technology**, v. 17, n. 10, p. 2309–2321, 1999.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591, 1965.

STEFAN, J. Ueber die Verdampfung und die Auflosung als Vorgange der Diffusion. **Annalen der Physik**, v. 277, n. 12, p. 725–747, 1890.

THEODORE, L. Bergman et al. **Fundamentos de Calor e de Massa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

VAZ, Juliana Miguel. **Preparação e caracterização de biofilme ativos à base de alginato de diferentes estruturas poliméricas reticulado com cálcio**. 2012. 154 f. UNICAMP, 2012.

WAJE, S.S. et al. Drying and Shrinkage of Polymer Gels. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 02, p. 209–216, 2005.

ZHANG, Jun et al. Shrinkage and interior humidity of concrete under dry-wet cycles. **Drying Technology**, v. 30, n. 6, p. 583–596, 2012.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B. Effective moisture diffusivity estimation from

drying data. A comparison between various methods of analysis. **Drying Technology**, v. 14, n. 7–8, p. 1543–1573, 1996.

APÊNDICE A – Rotina Computacional de Otimização dos Modelos

Arquivo para definição da função objetivo:

```
function fo = TCC_adim(P,~)

% VALORES INICIAIS E FINAIS DE UMIDADE
% VALORES INICIAIS E FINAIS DE RAI0

texp =
(1/60)*[0;5;10;15;20;25;30;35;40;45;50;55;60;70;80;90;120;
150]; % tempo em horas

tspan = linspace(0,texp(end),5000);

rhoi = [1;1]; % condições iniciais do modelo adimensional

[~,rho] = ode15s(@alginat,tspan,rhoi);

function drhodt = alginat(t,rho)
% Constantes do modelo adimensional
k1 = Re/(3*(Ri-Re));
k2 = Ri-Re;
k3 = rhoe/(rho0-rhoe);

% Definição do sistema de edo's
% rho(1) = umidade adimensional
% rho(2) = raio adimensional
% P(1) = kc
% P(2) = k
% P(3) = n

drhodt = zeros(2,1);

drhodt(1) =
(3/(rho(2)+k1)).*((rho(1)+k3)*P(3)*P(2)*(t^(P(3)-1))*exp(-
P(2)*t^P(3))-P(1)/k2)*rho(1));
% MODELO RP
drhodt(2) = -P(3)*P(2)*(t^(P(3)-1))*exp(-P(2)*t^P(3));

%drhodt(1) = 3 / ( rho(2) + k1 ) * ( - ( rho(1) + k3 )
* -2 * P(2) * exp(P(2) * t) / ( ( 1 + exp(P(2) * t ) ) ^
2 ) - P(1) * rho(1) / k2);
% MODELO RS
%drhodt(2) = -2 * P(2) * exp(P(2) * t) / ( ( 1 +
exp(P(2) * t ) ) ^ 2 );

end
```

```

rhocalc = interp1(tspan,rho(:,1),texp,'pchip');
rcalc = interp1(tspan,rho(:,2),texp,'pchip');

fo = [rhocalc;rcalc];

end

```

Definição da rotina de otimização da função objetivo:

```

close all
clc

%-----VETORES-----
-----%

% Chutes iniciais dos parâmetros

%-----
-----%

%VETORES DE DADOS DE UMIDADE EXPERIMENTAIS

%VETORES DE DADOS DE RAIOS EXPERIMENTAIS

%-----
-----%

RHOEXP = (rhoexp-rhoexp(end))/(rhoexp(1)-rhoexp(end));
REXP = (Rexp-Rexp(end))/(Rexp(1)-Rexp(end));

EXP = [RHOEXP;REXP];

options =
statset('Display','iter','RobustWgtFun','welsch');
%

[P,RESIDS,J,COVB,MSE] =
nlinfit(t0,EXP,'TCC_adim',P0,options);

RMSE = sqrt(MSE);

ci = nlparci(P,RESIDS,J);

[rho,sigma] = corrcov(COVB);

residuo = RESIDS(1:18,1);

```



```

residuo2 = RESIDS(19:36,1);

np = 3;
AIC = 36*log(MSE^2)+ 2*np;

MSEt = sum(RESIDS.^2)/(36-np);
MSE1 = sum(RESIDS(1:18).^2)/(18-np);
MSE2 = sum(RESIDS(19:36).^2)/(18-np);

[H, pvalue, SWstatistic] = swtest(residuo, 0.05);
[H2, pvalue2, SWstatistic2] = swtest(residuo2, 0.05);

a = normalitytest(residuo');
b = normalitytest(residuo2');

rhopred = TCC_adim(P,t0);

rhoc = rhopred(1:18,1);
Rc = rhopred(19:36,1);

figure(1)
plot(t0,rhoc,t0,RHOEXP,'o','linewidth',1.5,'markersize',7)
xlabel('t (h)','fontsize',24)
ylabel('C(t)','fontsize',24)
set(gca,'fontsize',14)

figure(2)
plot(t0,Rc,t0,REXP,'o','linewidth',1.5,'markersize',7)
xlabel('t (h)','fontsize',24)
ylabel('R(t)','fontsize',24)
set(gca,'fontsize',14)

figure(3)
subplot(1,2,1);
histfit(residuo)
title('(a) Resíduos Umidade - Modelo RP')
xlabel('Resíduos')
ylabel('Frequência')
subplot(1,2,2);
qqplot(residuo)
title('(b) Umidade - Modelo RP')
xlabel('Quantis normais')
ylabel('Quantis dos resíduos')

```