

**JOÃO RODRIGUES PEREIRA JÚNIOR**

**Modelagem e simulação de sistemas de injeção de gás ozônio para  
fumigação de grãos de milho (*Zea mays L.*) utilizando a Mecânica dos  
Fluidos Computacional**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como parte  
das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Agrícola, para  
obtenção do título de Magister Scientiae.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2009**

**JOÃO RODRIGUES PEREIRA JÚNIOR**

**Modelagem e simulação de sistemas de injeção de gás ozônio para  
fumigação de grãos de milho (*Zea mays L.*) utilizando a Mecânica dos  
Fluidos Computacional**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como parte  
das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Agrícola, para  
obtenção do título de Magister Scientiae.

Aprovada em 17 de abril de 2009

---

Prof. Júlio César Costa Campos

---

Profa. Jane Sélia dos Reis Coimbra

---

Prof. José Helvecio Martins

---

Profa. Kátia Cecília de Souza Figueiredo

---

Prof. Márcio Arêdes Martins

(Orientador)

*“Généralement, les gens qui savent  
peu parlent beaucoup, et les gens  
qui savent beaucoup parlent peu.”*  
Jean-Jacques Rousseau

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as graças que me proporciona, pela força e saúde que me dá todos os dias.

À minha mãe, Elza, pelo amor, pela confiança, pelos conselhos e ensinamentos, pelo exemplo de vida a ser seguido.

À minha irmã, Patrícia, e às minhas tias, Reis e Dindinha, que sempre confiaram em mim, pelo amor e carinho de sempre.

À Juliana, minha companheira para tudo, meu Amorzinho, pela força, pelo incentivo, pela paciência, confiança, pelo seu grande amor e por sonhar junto comigo.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realizar esse desafio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos, e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo financiamento do projeto.

Ao professor Márcio Arêdes, pelos ensinamentos, pela confiança, amizade e por me apresentar a mecânica dos fluidos computacional (CFD).

Aos professores co-orientadores, Lêda Rita D'Antonino Faroni e Daniel Marçal de Queiroz.

Aos professores Júlio César Costa Campos, José Helvecio Martins, Jane Sélia dos Reis Coimbra e Kátia Figueiredo, pela participação na banca examinadora.

À Regiane e ao Diego, pela amizade e ajuda nos momentos de necessidade.

Ao Michel, pela ajuda com CFD.

Ao Aamon, Nergal, Corisco, Lampião e meu pequeno Vostro, pelo trabalho incansável, gratuito e sem reclamações, sem vocês este trabalho não seria possível.

Muito obrigado a todos vocês.

## **BIOGRAFIA**

JOÃO RODRIGUES PEREIRA JÚNIOR, filho de João Rodrigues Pereira e de Elza Helena Pessoa Rodrigues, nasceu na cidade de Patos de Minas, Estado de Minas Gerais, em 21 de fevereiro de 1982.

Em 2001, iniciou o curso de Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em outubro de 2006.

Em março de 2007, iniciou o mestrado em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de Armazenamento e Processamentos de Produtos Agrícolas.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ix</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>1</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>4</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2. MODELO NUMÉRICO</b>	<b>16</b>
<b>3. IMPLEMENTAÇÃO</b>	<b>20</b>
3.1. <i>Caso 1: Convecção-difusão</i>	21
3.2. <i>Caso 2: Difusão-reação</i>	23
3.3. <i>Caso 3: Injeção de ozônio em leito fixo de milho</i>	24
3.4. <i>Avaliação do erro numérico</i>	25
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>26</b>
4.1. <i>Modelagem da cinética de saturação de O<sub>3</sub> em grãos de milho</i>	26
4.2. <i>Caso 1: Convecção-difusão</i>	27
4.3. <i>Caso 2: Difusão-reação</i>	29
4.4. <i>Caso 3: Injeção de ozônio em leito fixo de milho</i>	32
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>35</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>36</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>39</b>
<b>2. MODELO NUMÉRICO</b>	<b>40</b>
<b>3. IMPLEMENTAÇÃO</b>	<b>44</b>
3.1. <i>Caso 1: Injeção de ozônio em leito fixo de milho</i>	45
3.2. <i>Caso 2: Sistema de injeção de O<sub>3</sub> em silos</i>	46
3.3. <i>Avaliação do erro numérico</i>	48
<b>4. RESULTADOS e DISCUSSÃO</b>	<b>49</b>
4.1. <i>Modelagem da cinética de saturação de O<sub>3</sub> em grãos de milho</i>	49
4.2. <i>Caso 1: Injeção de ozônio em leito fixo de milho</i>	50
4.3. <i>Caso 2: Sistema de injeção de O<sub>3</sub> em silos</i>	53

<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>59</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>60</b>
<b>CONCLUSÕES GERAIS</b>	<b>62</b>

## RESUMO

PEREIRA JUNIOR, João Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2009. **Modelagem e simulação de sistemas de injeção de gás ozônio para fumigação de grãos de milho (*Zea mays L.*) utilizando a Mecânica dos Fluidos Computacional.** Orientador: Márcio Arêdes Martins. Co-orientadores: Lêda Rita D'Antonino Faroni e Daniel Marçal de Queiroz.

A safra nacional de grãos 2007/2008 foi uma das maiores na história do Brasil, atingindo uma marca em torno de 143,87 milhões de toneladas, com destaque para o milho que responde por, aproximadamente, 40,7% (58,58 milhões de toneladas) deste total. O controle de pragas em grãos armazenados tem sido feito por meio de fumigação e a fosfina é o principal produto usado. São muito escassas as opções para substituir a fosfina, o que representa um grande risco de desenvolvimento de resistência dos insetos a esse produto. O gás ozônio, um forte oxidante, é uma nova tecnologia com potencial para o controle de pragas. Diante deste contexto e devido aos sistemas nacionais de armazenamento que tornam os testes experimentais essencialmente dispendiosos, a mecânica dos fluidos computacional (CFD) desponta como uma importante técnica para predição, manipulação e estudo dos processos de injeção do gás ozônio em sistemas de armazenamento de grãos. Sendo assim, objetivou-se com este trabalho modelar um sistema de injeção de gás ozônio para utilização em armazéns a granel utilizando a técnica de CFD aplicada a meios porosos. Foram modelados dois casos unidimensionais de transporte de massa por convecção-difusão e difusão-reação com soluções analíticas conhecidas. As simulações foram realizadas variando-se o número de Péclet ( $Pe$ ), no primeiro caso, e o módulo de Thiele ( $\lambda$ ), no segundo. Foram sugeridos e ajustados os modelos para a cinética de decomposição e saturação do ozônio. O terceiro caso foi um estudo do transporte de  $O_3$  em um leito fixo em que as medidas experimentais de Kells *et al.* (2001) foram comparadas com os resultados obtidos nas simulações. O quarto caso estudado foi um problema de transporte de ozônio em um leito fixo de milho em que foram avaliadas duas formas de injeção do gás ozônio em um silo de armazenamento. Para o primeiro caso, verificou-se que quanto menor o valor de  $Pe$  maior é o gradiente de concentração entre a entrada e saída da coluna (predomínio do termo difusivo). Observou-se que para elevados valores de  $Pe$ , um refinamento de malha deve ser efetuado. No segundo caso, verificou-se que, para altos valores do  $\lambda$ , os gradientes de concentração de ozônio são elevados e ocorre rápido consumo devido à

reação (predomínio do fenômeno reativo em relação ao difusivo). O módulo de Thiele para o ozônio é 41, o que decorre em maior taxa de decomposição em relação à taxa de difusão na massa de grãos. Desta forma, diferente da aplicação de fumigantes tais como a fosfina, o ozônio deve ser aplicado por um fluxo convectivo. Os resultados obtidos pelo modelo proposto no terceiro caso apresentam um bom ajuste em relação aos resultados experimentais. O erro associado é baixo e a diferença em relação aos dados experimentais pode ser explicada pela diferença nas propriedades físicas do milho utilizadas. O modelo proposto é válido e possibilita a simulação de sistemas de injeção de ozônio em colunas. Foram simulados dois sistemas de injeção de ozônio: pela base do silo e por sondas. Para atingir a concentração de 50 ppm de ozônio (dose letal para insetos) em mais de 95 % da massa de grãos é necessária uma injeção mínima de ozônio pela base e por sonda de  $1,27 \text{ kg s}^{-1}$  e  $9,50 \text{ kg s}^{-1}$ , respectivamente. Desta forma, conclui-se que a injeção pela base do silo é mais eficiente, pois requer um menor fluxo de massa. O modelo proposto para o transporte de ozônio em meios porosos é válido e pode ser utilizado em outros estudos de sistemas de injeção de ozônio em grãos.

## ABSTRACT

PEREIRA JUNIOR, João Rodrigues, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2009. **CFD modeling and simulation of ozone gas injection systems for maize grains.** Advisor: Márcio Arêdes Martins. Co-advisors: Lêda Rita D'Antonino Faroni and Daniel Marçal de Queiroz.

The national crop production of grains from 2007 to 2008 was the largest in the history of Brazil, reaching 143.87 million of tons. Among this amount, maize grains respond for 40.7% (58.58 million of tons). The pest control in stored grains is carried out mainly by fumigation with fosfine. It is verified in literature that some insects has been developed resistance to fosfine, and there is no practical fumigant available. The ozone gas is a strong oxidant and it consists on a new technology with great potential for pest control in stored grains. Due to the size of the Brazilian structures for grain storage, experimental tests with alternative fumigants are essentially costly, so the computational fluid mechanics (CFD) arises as a powerful tool for prediction and design injection systems for ozone gas. The aim of this study was the modeling and simulation of injection systems for ozone gas for maize grains stored in a commercial bin using the CFD technique applied to porous media. Two one-dimensional cases of mass transport by convection-diffusion and diffusion-reaction, in which the exact solutions were known, were employed to validate the CFD model. The effects of Péclet number and Thiele modulus on the mass transfer along the porous media were investigated. It was verified that for smaller Péclet numbers the gradient concentration tend to be smooth and constant along the porous media, and when the Péclet number increase, a mesh refinement should be made near the outlet. When the Thiele modulus increases, the concentration gradient for the ozone gas also increases due to its fast consumption by reaction when compared to the axial diffusion transport. The Thiele modulus for the ozone is 41, which means that the decomposition rate is greater than the diffusion rate in the grains mass. Thus, different from the application of fumigants such as the fosfine, the ozone should be injected by convection into the grains mass. For the convection-diffusion-reaction transport of ozone gas in porous media, the decomposition and saturation kinetics were modeled and used in the CFD model. The ozone gas transport in the model was used to simulate the ozone gas in a fixed bed and the concentration profile was compared to experimental data reported by Kells *et al.* (2001). The simulation results show good agreement to experimental results and the associated error

norm was low. Therefore, the proposed CFD model can be used for simulation of gas ozone injection systems in maize grains. The performance of two injection systems of ozone gas was compared using CFD simulation in a commercial storage bin. Two injection systems were simulated: injection at the base of the silo and using probes. A minimum injection rate of  $1.27 \text{ kg s}^{-1}$  and  $9.50 \text{ kg s}^{-1}$ , for injection at the base and by probes, respectively, was required to reach 50 ppm of ozone in more than 95% of the grain mass. Thus, the injection by the base of the bin is more efficient since it require a smaller mass flow. The proposed model for the ozone transport in porous media is valid and it can be used in other studies of injection systems of ozone in stored grains.

## INTRODUÇÃO GERAL

A safra nacional de grãos entre 2007 e 2008 foi uma das maiores na história do Brasil, atingindo uma marca em torno de 143,87 milhões de toneladas, com destaque para o milho e a soja que respondem por, aproximadamente, 40,7 % (58,58 milhões de toneladas) e 41,7% (60,05 milhões de toneladas) deste total, respectivamente (CONAB, 2008). O Brasil é o terceiro maior produtor de milho do mundo, ficando atrás apenas de Estados Unidos e da China (ANUÁRIO BRASILEIRO DO MILHO, 2007). O milho é uma cultura de variada aplicação sendo utilizado tanto em pequenas quantidades na alimentação humana como em grandes quantidades na alimentação animal (EMBRAPA, 2009).

O armazenamento de grãos é parte integrante do sistema de pré-processamento de produtos agrícolas e tem como objetivo a preservação das características e manutenção da qualidade. Nesta fase, os grãos são submetidos a fatores físicos, químicos e biológicos, que podem interferir na sua conservação e qualidade (BROOKER *et al.*, 1992). É necessária uma contínua proteção dos produtos armazenados contra a deterioração, evitando-se perdas quantitativas e de qualidade durante o armazenamento (PADIN *et al.*, 2002).

O controle de pragas em grãos armazenados é feito por meio de fumigação (MARTINAZZO *et al.*, 2000; FARONI *et al.*, 2002). A fosfina (PH<sub>3</sub>) é o principal produto de fumigação usado para combater as pragas de armazenamento. São muito escassas as opções para substituí-la, o que representa um grande risco de desenvolvimento de resistência dos insetos a esse produto (GWINNER *et al.*, 1997).

O gás ozônio surge como uma nova alternativa para fumigação de grãos armazenados. Este gás é um forte agente oxidante que pode ser gerado localmente, possui um tempo de meia-vida de menos de uma hora (KIM *et al.*, 1999) e descarta a necessidade de manipulação, armazenamento ou eliminação dos recipientes de produtos químicos, não deixando resíduo de produto indesejável (KELLS *et al.*, 2001; MENDEZ *et al.*, 2003).

O ozônio (O<sub>3</sub>) é um gás reativo e sua cinética de decomposição na superfície do grão é assumida como duas reações distintas em paralelo: saturação e decomposição

propriamente dita. Na primeira fase, os transportes convectivo e difusivo ocorrem acompanhados de rápida decomposição do ozônio, sendo observada uma baixa concentração do gás na massa de grãos. Na segunda fase, o ozônio passa a se decompor mediante uma cinética diferenciada e mais lenta, permitindo, assim, uma percolação intergranular mais efetiva e a operação ocorre com menor vazão de gás. Segundo Kim *et al.* (1999), os sítios ativos responsáveis pela degradação do ozônio ficam saturados durante esta etapa. Dhandapani e Oyama (1997) observaram que estes dois mecanismos foram verificados na decomposição de O<sub>3</sub> em óxidos metálicos. Segundo Santos (2008), a fase de decomposição do ozônio segue uma cinética de primeira ordem.

O transporte de gases em meios porosos apresenta um vasto campo de estudo com muitas aplicações científicas e na engenharia, tais como, a aeração e fumigação de grãos e a secagem industrial e de produtos alimentícios. Uma compreensão detalhada dos mecanismos fundamentais e processos de transporte de gases em meios porosos é essencial para a concepção, desenvolvimento e otimização desses sistemas.

O transporte de um gás não reativo é governado pelos mecanismos de difusão e convecção. Na difusão, o transporte do gás é causado por um movimento aleatório em uma região em que existe um gradiente de concentração. Na convecção, o transporte de massa ocorre por meio do movimento global, ou macroscópico, do fluido. O escoamento do fluido pode ser induzido por forças externas, como um ventilador, ou ocorrer de forma natural, devido a diferenças de concentração (WELTI-CHANES *et al.*, 2002).

Diferente da fosfina, gás fumigante mais utilizado, que é aplicada apenas por difusão, o ozônio é aplicado por meio de um escoamento forçado com auxílio de um sistema de ventilação. Segundo Incropera e Dewitt (2003), em um escoamento forçado, o coeficiente de transferência de massa pode ser até 100 vezes maior que o coeficiente para um escoamento livre. Além disso, outra vantagem do transporte de gases em um leito fixo de partículas é o contato íntimo entre a fase gasosa e a fase estacionária.

Devido ao porte dos sistemas nacionais de armazenamento que tornam os testes experimentais essencialmente dispendiosos, a mecânica dos fluidos computacional (CFD) desponta como uma importante técnica para predição, manipulação e estudo dos processos de injeção do gás ozônio em sistemas de armazenamento de grãos.

A mecânica dos fluidos computacional refere-se à modelagem matemática e solução de equações que governam o comportamento dos fluidos, incluindo a

transferência de calor e de massa, sendo esta última governante do processo de injeção de  $O_3$ . Estas equações são tão complexas que nem mesmo os melhores matemáticos do mundo obtiveram sua solução analítica.

Apenas com o advento do computador digital moderno, nos anos 70, foram desenvolvidas técnicas de solução numérica para estas equações. As primeiras aplicações ocorreram na indústria aeroespacial, mas, com o passar do tempo, sua utilização se espalhou progressivamente por todo o espectro industrial.

Antes da mecânica dos fluidos computacional, a indústria tinha que contar com a modelagem física para avaliar e melhorar o desempenho de equipamentos. A modelagem física proporciona bons resultados, mas possui limitações como simulação de única fase ou de problemas isotérmicos. A mecânica dos fluidos computacional pode ser aplicada a qualquer processo fornecendo resultados muito diferentes daqueles da modelagem física (AKHTAR *et al.*, 2006).

A técnica de CFD consiste em dividir a área do escoamento em um grande número de células ou volumes de controle em um conjunto de primitivas geométricas denominadas de malha ou grade. As equações de Navier-Stokes e demais equações acopladas são então aproximadas e discretizadas em nível de volumes de controle, resultando em um sistema de equações lineares, cujo tamanho é correspondente ao número de nós (ou vértices) da malha. Os sistemas de equações lineares são altamente acoplados, um para cada variável, sendo resolvidos por métodos iterativos robustos. A solução destes sistemas descreve a solução das leis de conservação em cada célula e sua interpretação exige que se tenha conhecimento não apenas do processo simulado, mas principalmente dos fundamentos da mecânica dos fluidos, transferência de calor e de massa (HAMIL, 1996).

Diante do exposto, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver e implementar um modelo para o transporte do gás ozônio ( $O_3$ ) em meios porosos, considerando os mecanismos de difusão, reação e convecção. Objetivou, ainda, modelar um sistema de injeção de ozônio para utilização em armazéns a granel empregando a mecânica dos fluidos computacional (CFD).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, M. A.; TADE, M. O.; PAREEK, V. K. Modern trends in CFD simulations: Application to GTL technology. **Chemical Product and Process Modeling 1: A2**, 2006.

ANUÁRIO BRASILEIRO DO MILHO 2007. Santa Cruz do Sul (SC), Ed. Gazeta Santa Cruz, 136 p., 2007.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, 450p.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira 2007/2008** – Décimo Segundo Levantamento. Brasília, set. 2008. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 20/02/2009.

DHANDAPANI, B.; OYAMA, S. T. Gas phase ozone decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, p. 129-166, 1997.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Cultura do milho. Disponível em: <<http://www.cnpms.embrapa.br>>. Acesso em: 22/02/2009.

FARONI, L. R. D.; BERBERT, P. A.; MARTINAZZO, A. P.; COELHO, E. M. Qualidade da farinha obtida de grãos de trigo fumigados com dióxido de carbono e fosfina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, n.2, p.354-357, 2002.

GWINNER, J.; HARNISCH, R.; MÜCK, O. **Manual sobre a prevenção das perdas de grãos depois da colheita**. Deutsche Gesellschaft für, Eschborn, 1997. Disponível em:<<http://www.fao.org/inpho/content/documents/vlibrary/gtzhtml/x0065p/X0065P00.htm#Contents>>. Acesso em: 10/12/2007.

HAMIL, N. CFD comes of age in the CPI. **Chemical Engineering**, p. 65-72, 1996.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos da transferência de calor**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, p. 371-383, 2001.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; DAVE, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. **Journal of Food Protection**, 62(9), 1071–1087, 1999.

MARTINAZZO, A. P.; FARONI, L. R. D.; BERBERT, P. A.; REIS, F. P. Utilização da fosfina em combinação com o dióxido de carbono no controle do *Rhizopertha dominica* (f.). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, n.6, p.1063-1069, jun. 2000.

MENDEZ, F.; MAIERB, D.E.; MASONC, L.J.; WOLOSHUK, C.P. Penetration of ozone into columns of stored grains and effects. **Journal of Stored Products Research**, v. 39, p. 33-44, 2003.

PADIN, S.; BELLO, G. D.; FABRIZIO, M. Grain loss caused by *Tribolium castaneum*, *Sitophilus oryzae* and *Acanthoscelides obtectus* in stored durum wheat and beans treated with *Beauveria bassiana*. **Journal of Stored Products Research**, v.38, p.69-74, 2002.

SANTOS, J. E. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. UFV, 2008. 54 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola).

WELTI-CHANES, J.; VELEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CANOVAS, G. V. **Transport phenomena in food processing**. CRC Press, 2002.

### **1. IMPORTÂNCIA DOS MÉTODOS NUMÉRICOS**

O uso de técnicas numéricas para a solução de problemas complexos de engenharia e da física é hoje uma realidade, graças ao desenvolvimento de computadores de alta velocidade e de grande capacidade de armazenamento. Em função dessa disponibilidade computacional, que cresce exponencialmente, o desenvolvimento de algoritmos para a solução dos mais diversos problemas tem recebido enorme atenção dos analistas numéricos e engenheiros. Além disso, a versatilidade e a generalidade dos métodos numéricos para a simulação de problemas de engenharia, e a relativa simplicidade de aplicação dessas técnicas, são outros fatores motivadores para seu uso.

Os métodos analíticos e os métodos numéricos constituem a classe dos métodos teóricos, pois ambos objetivam resolver as equações diferenciais que representam o modelo matemático de um fenômeno físico. A diferença entre os métodos reside na capacidade de resolver equações diferenciais complexas e em domínios arbitrários em várias dimensões. Tendo como base o universo dos problemas de engenharia, os métodos analíticos são aplicáveis apenas a problemas cujas hipóteses simplificativas os desviam demasiadamente do fenômeno físico real. Além disso, são normalmente aplicados a domínios de cálculo simples. Obviamente, as soluções analíticas não devem ser descartadas, e uma das suas importantes aplicações é, exatamente, para validar casos limites de modelos matemáticos e auxiliar no desenvolvimento de métodos numéricos mais robustos. Uma vantagem significativa é a obtenção da solução em forma fechada, requerendo reduzido tempo de computação. A experimentação numérica (simulação numérica) apresenta poucas restrições, sendo utilizada para resolver problemas em domínios complexos e gerando resultados com tempo de processamento aceitável.

O tempo e o custo do projeto de um novo equipamento podem ser sensivelmente reduzidos com o uso da simulação numérica. Atualmente, as ferramentas de CFD começam a ser integradas com outras ferramentas numéricas, criando um ambiente de trabalho interativo, em que se chega a praticamente ao projeto final do equipamento

através de computadores, limitando as experiências finais de ajuste e teste do equipamento em protótipos.

Os métodos numéricos usuais para a solução numérica de equações diferenciais são os métodos de Diferenças Finitas, de Volumes Finitos e de Elementos Finitos. Com o grande desenvolvimento dos métodos numéricos e a conseqüente emprego em problemas de engenharia, estudos comparativos tem sido apresentados sobre a eficiência e robustez destes métodos (MARTINS, 2002).

Atualmente, duas metodologias são usualmente utilizadas para a discretização de equações diferenciais em malhas não-estruturadas: elementos finitos e volumes finitos. O método de elementos finitos foi concebido para a utilização imediata em malhas não-estruturadas, ao passo que o método de volumes finitos foi fundamentado em malhas estruturadas. As malhas estruturadas possuem o mesmo número de elementos vizinhos e são ortogonais. Ambos os métodos são utilizados na engenharia, sobretudo nos problemas de transferência de calor e de massa, mecânica dos fluidos e de estruturas. No entanto, o método de elementos finitos apresenta um desenvolvimento matemático relativamente mais fundamentado. Este desenvolvimento foi fundamental para o desenvolvimento das estimativas de erro apresentadas na literatura (ZIENKIEWICZ e TAYLOR, 1994).

O grande avanço no método de volumes finitos (utilizando malhas não-estruturadas) é recente, impulsionado por aplicações em engenharia e pelas contribuições provenientes da matemática. O crescente número de artifícios utilizados no método de volumes finitos em malhas estruturadas, sobretudo para a solução de equações diferenciais em domínios complexos, motivou o desenvolvimento de metodologias aplicadas a malhas não-estruturadas. Dentre estes artifícios, destacam-se a decomposição de um domínio complexo em subdomínios regulares, e a prescrição de regiões inativas do domínio por meio de prescrição de propriedades físicas. (MARTINS, 2002)

O método de volumes finitos é o método empregado em grande parte do programas de simulação de problemas de escoamento fluido, transferência de calor e de massa na indústria. A preferência por este método de solução se deve a robustez e as características conservativas. Em escoamentos fluidos, é muito importante satisfazer os princípios de conservação em nível discreto, característica do método de volumes finitos. Dessa forma, não existe possibilidade da existência de gerações/sumidouros de

quantidades, como massa, quantidade de movimento e energia, no interior do domínio de cálculo. Por outro lado, se a conservação das propriedades é satisfeita apenas pelas condições de contorno, podem existir gerações/sumidouros das propriedades de origem numérica dentro do domínio, o que modificará o perfil da solução.

## **2. MÉTODO DE VOLUMES FINITOS**

O método de volumes finitos é uma metodologia de discretização utilizada para a solução numérica de diversas equações diferenciais parciais elípticas, parabólicas ou hiperbólicas, representando os fenômenos de transporte de massa, quantidade de movimento e energia. O método de volumes finitos pode ser aplicado tanto em malhas estruturadas quanto em malhas não estruturadas, o que possibilita a discretização de geometrias complexas. Dentre as características do método, a conservação local do fluxo das propriedades: massa, energia e quantidade de movimento é sempre satisfeita. Esta característica motivou a aplicação deste método nos problemas supracitados, uma vez que estes são regidos por princípios de conservação.

Na última década, o método numérico de volumes finitos em malhas não estruturadas tem apresentado um desenvolvimento relevante. Parte deste desenvolvimento se deve à colaboração dos pesquisadores da matemática, que trabalharam no estabelecimento de uma fundamentação matemática para o método, que até então era usualmente utilizado por engenheiros. A elaboração de formulações puramente matemáticas, juntamente com a fundamentação teórica do método, possibilitou aos pesquisadores de engenharia a resolução de problemas de maior complexidade. Este fato tornou o método mais genérico e, conseqüentemente, mais robusto, possibilitando a resolução de diversas classes de problemas com menor número de alterações no código computacional.

### **2.1 Geração de Malhas**

Os métodos numéricos de elementos finitos e volumes finitos utilizam malhas para a aproximação discreta da variável dependente em um dado domínio de solução.

Uma malha computacional pode ser definida como a união de poliedros, usualmente formada por triângulos e quadriláteros. As metodologias de geração de malhas não são usualmente descritas em trabalhos de modelagem e simulação de fenômenos da engenharia. No entanto, com o crescente número de aplicações em computação gráfica (PRAKASH e MANOHAR, 1995) e em problemas de engenharia essencialmente tridimensionais (BIEDER et al., 1999), e com refinamento de malha localizado (MAVRIPLIS, 1995), as metodologias de geração de malhas estão sendo continuamente modificadas, atualizadas e referenciadas. Os métodos de elementos finitos adaptativos requerem uma geração sucessiva de malhas distintas, em que um algoritmo robusto e de alto desempenho é requerido, apesar de ser antagônico.

Existem diversos programas disponíveis para geração de malhas, sejam comerciais ou de domínio público. No entanto, alguns recursos desejáveis tais como a prescrição de múltiplos subdomínios preservando a fronteira entre eles, e a distribuição de tamanho dos poliedros independente de como a fronteira é discretizada, não são disponíveis nestes programas.

No método numérico de volumes finitos em malhas estruturadas (PATANKAR, 1991; MALISKA, 1995), os volumes de controle são definidos por meio de polígonos quadriláteros, dispostos de forma que a propriedade de ortogonalidade seja sempre satisfeita, e o número de vizinhos seja sempre constante. A propriedade de ortogonalidade e o número de vizinhos constante definem a malha como estruturada.

A geração de malhas estruturadas em geometrias complexas é eventualmente impraticável, havendo para tais a necessidade de decompor o domínio em subdomínios convexos, conhecidos como blocos (MALISKA, 1995). A utilização de malhas não estruturadas é mais adequada em inúmeras geometrias existentes nos problemas de engenharia, uma vez que estas podem ser utilizadas pelo método de volumes finitos.

## **2.2 Discretização – Problema Adimensional de Convecção-Difusão-Reação em Regime Permanente em CFD**

Os problemas de transporte de massa, energia e quantidade de movimento podem ser descritos pela equação de transporte escalar ( $C$ ) com termo fonte linear ( $kC$ ).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - kC \quad (1)$$

Em que  $t$  é o tempo (s),  $x$  é direção do transporte de  $C$  (m),  $v$  é a velocidade advectiva ( $\text{m s}^{-1}$ ) e  $D$  é a difusividade ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Considerando que o transporte ocorra em regime permanente:

$$v \frac{dC}{dx} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dC}{dx} \right) - kC \quad (2)$$

Com o propósito de avaliar a contribuição relativa do fluxo difusivo, fluxo convectivo e termo fonte no transporte de  $C$ , a equação 2 pode ser reescrita na forma adimensional:

$$Pe \frac{dC^*}{dx^*} = \frac{d}{dx^*} \left( \frac{dC^*}{dx^*} \right) - \lambda^2 C^* \quad (3)$$

Em que  $Pe$  é o número de Peclet ( $vL/D$ ),  $\lambda$  é o módulo de Thiele ( $\sqrt{kL^2/D}$ ),  $x^*$  é a posição adimensional, definida como  $x/L$ ,  $L$  é o comprimento de escala (m),  $C^*$  é a concentração adimensional, definida como  $C/C_0$ , e  $C_0$  é a concentração de referência.

O princípio do método de volumes finitos é o balanço da quantidade escalar  $C$  no volume de controle discreto  $i$ , representado na Figura 1.

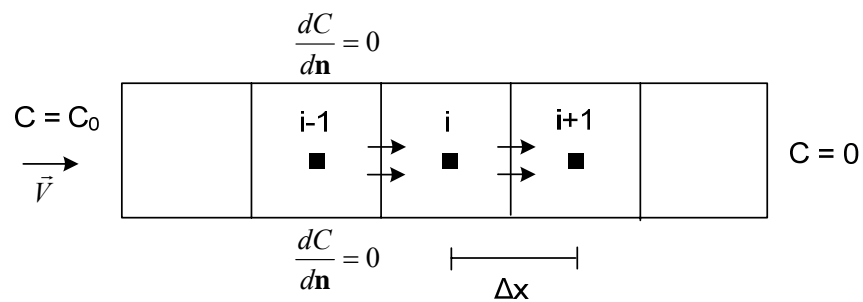


Figura 1 – Malha quadrilateral ortogonal e condições de contorno para o problema de transporte escalar.

De acordo com a Figura 1, a condição de contorno de Neumann está sendo aplicada nas faces superior e inferior do domínio discreto, composto por 5 volumes de controle quadrilaterais idênticos, de comprimento  $\Delta x$ . A aplicação destas condições de contorno caracteriza o transporte como unidimensional, na direção  $x$ . Nas faces esquerda e direita são aplicadas condições de contorno de Dirichlet, onde se impõe valores de  $C$  constantes. O fluxo de  $C$  que atravessa as faces dos volumes de controle ( $m$ ), representadas pelas setas na Figura 1, se deve a convecção ( $m_{conv}$ ) e a difusão ( $m_{dif}$ ) é definido como:

$$m = m_{conv} + m_{dif} = vC - D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

Assim como a variável  $C$ , o fluxo também pode ser escrito na forma adimensional, ou seja:

$$m^* = m \frac{L}{DC_0} = PeC^* - \frac{dC^*}{dx^*} \quad (5)$$

O princípio do método se baseia na conservação do fluxo da variável de transporte  $C$  nas faces de cada volume de controle. Considerando o volume de controle  $i$  da Figura 1, um balanço nas 4 faces é efetuado, conforme representado na Figura 2.

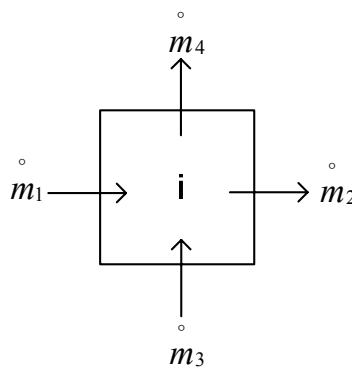


Figura 2 – Balanço no volume de controle discreto.

O balanço global é enunciado por meio da seguinte relação:

$$\text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} = \text{Acúmulo} \quad (6)$$

A equação 6 considera a quantidade total acumulada no volume  $\Delta x \Delta y \Delta z$ , cuja área normal ao fluxo na direção  $x$  é igual a  $\Delta y \Delta z$ . Considerando o regime permanente, tem-se que o acúmulo é nulo, logo:

$$(m_1 - m_2) \Delta y \Delta z + (m_3 - m_4) \Delta x \Delta z + m_g \Delta x \Delta y \Delta z = 0 \quad (7)$$

em que  $m_g$  é a taxa de geração (ou consumo) de  $C$  por unidade de volume. Com a face superior e a face inferior são impermeáveis,  $m_3 = m_4 = 0$ . Dividindo pela área normal a direção  $x$ , obtém-se:

$$m_1 - m_2 + m_g \Delta x = 0 \quad (7)$$

Aplicando a definição do fluxo adimensional de  $C$  (equação 4), tem-se:

$$\left( Pe C^* - \frac{dC^*}{dx^*} \right)_1 - \left( Pe C^* - \frac{dC^*}{dx^*} \right)_2 + m_g \Delta x \frac{\Delta x}{DC_0} = 0 \quad (8)$$

Como  $m_g = -kC$ , a equação 8 pode ser reescrita em função dos adimensionais relativos ao transporte ( $Pe$  e  $\lambda$ ), ou seja:

$$\left( Pe C^* - \frac{dC^*}{dx^*} \right)_1 - \left( Pe C^* - \frac{dC^*}{dx^*} \right)_2 - \underbrace{\frac{k \Delta x^2}{D}}_{\lambda^2} \underbrace{\frac{C_0}{C^*}} = 0 \quad (9)$$

O valor de  $C$  e sua derivada nas duas faces do volume de controle são definidos como valores médios, ou seja, assume-se que existe uma variação linear de  $C$  entre dois volumes adjacentes, logo, tem-se que:

$$Pe\left(\frac{C_{i-1}^* + C_i^*}{2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{dC^*}{dx^*}\Big|_{i-1} + \frac{dC^*}{dx^*}\Big|_i\right) - Pe\left(\frac{C_i^* - C_{i+1}^*}{2}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{dC^*}{dx^*}\Big|_i + \frac{dC^*}{dx^*}\Big|_{i+1}\right) - \lambda^2 C_i^* = 0 \quad (10)$$

Utilizando a série de Taylor truncada na derivada de primeira ordem, o gradiente de  $C$  pode ser escrito em termos dos valores de  $C$  nas faces adjacentes, ou seja:

$$Pe(C_{i-1}^* - C_{i+1}^*) + \frac{C_{i+1}^* - C_i^*}{\Delta x} - \frac{C_i^* + C_{i-1}^*}{\Delta x} - 2\lambda^2 C_i^* = 0 \quad (11)$$

Agrupando os termos comuns, obtém-se a seguinte equação algébrica:

$$\left(\frac{2}{\Delta x} + 2\lambda^2\right)C_i^* + \left(Pe - \frac{1}{\Delta x}\right)C_{i+1}^* + \left(Pe - \frac{1}{\Delta x} + \right)C_{i-1}^* = 0 \quad (12)$$

A equação 12 representa um sistema de equações lineares acoplados em é resolvido por métodos iterativos nos programas computacionais de CFD. Considerando a malha da Figura 1, a discretização de volumes finitos irá gerar um sistema de 5 equações, correspondente ao balanço de  $C$  em cada volume de controle, e 5 incógnitas, corresponde aos valores de  $C$  em cada volume de controle.

Mesmo utilizando um programa computacional para a solução das equações de transporte, é de fundamental importância adimensionalizar as equações e discretizá-las. A inspeção da magnitude de cada termo que compõe os coeficientes da equação 12 ( $Pe$ ,  $1/\Delta x$  e  $\lambda^2$ ) justifica problemas de convergência e erros entre os valores obtidos pela simulação e por soluções de referência.

A equação de convecção-difusão-reação será utilizada neste trabalho como modelo para descrever o transporte de gás ozônio em uma massa de grãos de milho.

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIEDER, U.; CALVIN, C.; EMONOT, P. **Industrial Applications of Large Eddy Simulations: Validation of a New Numerical Scheme**. CEA-Grenoble Report 38054, Département de Recherches Nucléaires, Grenoble, FR, 1999.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 1º Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, BR, 1995.

MARTINS, M. A.; OLIVEIRA, L. S.; BURGARELLI, D.; VALLE, R. M. Error estimation and adaptivity for finite volume methods on unstructured triangular meshes: elliptic heat transfer problems. **Numerical Heat Transfer Part B - Fundamentals**, v. 42, n. 5, p. 461-483, 2002.

MAVRIPLIS, D. J.; VENKATAKRISHNAN, V. **Agglomeration Multigrid for Viscous Turbulent Flows**. Report 94-62, Institute for Computer Applications in Science and Engineering, NASA Langley Research Center, Humpton, VA, 1994.

PATANKAR, S.V. **Computation of Conduction and Duct Flow Heat Transfer**. Innovative Inc., Maple Grove, USA, 1991.

PRAKASH, C. E.; MANOHAR, S. Volume Rendering of Unstructured Grids – A Voxelization Approach. **Computers & Graphics**, vol. 19, n. 5, pp. 771-726, 1995.

ZIENKIEWICZ, O.C.; TAYLOR, R.L. **The Finite Element Method**. 4th Edition, vol. 1, McGraw-Hill, London, United Kingdom, 1994.

## *Capítulo 2 - Transporte de Ozônio (O<sub>3</sub>) em leito fixo de milho*

### **1. INTRODUÇÃO**

O transporte de gases em meios porosos constitui-se em um vasto campo de estudo com muitas aplicações científicas e na engenharia, tais como, a aeração e fumigação de grãos e a secagem industrial e de produtos alimentícios. Uma compreensão detalhada dos mecanismos fundamentais e processos de transporte de gases em meios porosos é essencial para a concepção, desenvolvimento e otimização desses sistemas.

O transporte de um gás é governado pelos mecanismos de difusão e convecção. Na difusão, o transporte do gás é causado por um movimento aleatório em uma região em que existe um gradiente de concentração. Na convecção, o transporte de massa ocorre por meio do movimento global, ou macroscópico, do fluido. O escoamento do fluido pode ser induzido por forças externas, como um ventilador, ou ocorrer de forma natural devido a diferenças de concentração (WELTI-CHANES *et al.*, 2002).

O transporte do gás ozônio em meios porosos surge como uma nova tecnologia para fumigação de grãos armazenados. A fosfina, gás fumigante mais utilizado, é aplicada apenas por difusão, enquanto o ozônio é aplicado por meio de um escoamento forçado usando um sistema de ventilação.

Segundo Incropera e Dewitt (2003), em um escoamento forçado, o coeficiente de transferência de massa pode ser até 100 vezes maior que o coeficiente para um escoamento livre. Além disso, outra vantagem do transporte de gases em um leito fixo de partículas é o contato íntimo entre a fase gasosa e a fase estacionária.

Diante deste contexto e devido aos sistemas nacionais de armazenamento que tornam os testes experimentais dispendiosos, a mecânica dos fluidos computacional (CFD) desponta como uma importante técnica para predição, manipulação e estudo dos processos de injeção do gás ozônio em sistemas de armazenamento de grãos. A mecânica dos fluidos computacional (CFD) está baseada no uso de técnicas matemáticas para obter soluções numéricas para as equações de conservação de

grandezas físicas, incluindo a transferência de calor e de massa, sendo esta última governante do processo de injeção de O<sub>3</sub>.

Em vista do exposto, objetivou-se com este trabalho: (a) desenvolver e implementar um modelo para o transporte do gás ozônio (O<sub>3</sub>) em meios porosos, considerando os mecanismos de difusão, reação e convecção, utilizando o programa computacional CFX (ANSYS, 2007); (b) validar a implementação dos mecanismos de transporte de O<sub>3</sub> utilizando dados experimentais e soluções analíticas como referência.

## 2. MODELO NUMÉRICO

Considerando uma situação em que um meio poroso homogêneo e isotrópico é percolado por um fluido, as equações governantes do escoamento podem ser definidas como:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{q})}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \mathbf{q} \cdot \nabla(\rho \mathbf{q}) = -\nabla \mathbf{p} + \frac{\mu}{\varepsilon} \nabla^2 \mathbf{q} - \mathbf{m} + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

em que

$\mathbf{q}$ : vetor de velocidades (m s<sup>-1</sup>);

$\rho$ : massa específica do fluido (kg m<sup>-3</sup>);

$\mathbf{m}$ : força resistiva (N m<sup>-3</sup>);

$\varepsilon$ : porosidade;

$\mathbf{p}$ : pressão (Pa);

$\mu$ : viscosidade do fluido (kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>);

$\mathbf{g}$ : vetor da aceleração da gravidade (m s<sup>-2</sup>).

As equações (1) e (2) são conhecidas como equação da continuidade e de quantidade de movimento, respectivamente.

Em meios porosos, a velocidade intersticial ou velocidade real ( $\mathbf{u}$ ) é definida por meio da porosidade ( $\varepsilon$ ) e velocidade superficial do fluido ( $\mathbf{q}$ ).

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{q}}{\varepsilon} \quad (3)$$

Quando o ar é forçado a passar por uma massa de grãos, uma resistência ao fluxo denominada perda de carga se desenvolve como resultado da energia perdida devido à fricção (atrito viscoso), à turbulência e às variações de velocidade (energia cinética) (BROOKER *et al.*, 1992). A força resistiva por unidade de volume  $\mathbf{m}$  é definida pela equação:

$$\mathbf{m} = \frac{\mu}{k} \mathbf{q} + \frac{c\rho|\mathbf{q}|}{\sqrt{k}} \mathbf{q} \quad (4)$$

em que

$k$ : permeabilidade do meio ( $\text{m}^2$ );

$c$ : parâmetro adimensional.

Os parâmetros  $k$  e  $c$  dependem apenas de fatores estruturais da massa de grãos, caso não haja interações químicas ou físicas entre a massa de grãos e o fluido.

A equação (4) é conhecida como forma quadrática de Forchheimer e é válida para o escoamento viscoso em meios onde  $k$  e  $c$  são constantes ou variam com a posição no sistema. Caso o escoamento não seja isotérmico, a equação também é válida desde que se verifiquem as variações da massa específica e viscosidade do fluido ao longo do escoamento (MASSARANI, 2002).

Para vazões de ar características dos processos de secagem, utiliza-se a forma quadrática de Forchheimer para representar a força resistiva, porém na situação em que o escoamento de fluido na massa de grãos é lento, vazões de ar características de processos de aeração, o segundo termo da equação (4) tem pequena contribuição e a forma quadrática de Forchheimer recai na forma linear representada pela equação (5) que é conhecida como Lei de Darcy.

$$\mathbf{m} = \frac{\mu}{k} \mathbf{q} \quad (5)$$

Para o caso do escoamento com velocidades uniformes, a equação (2) pode ser escrita como:

$$0 = -\nabla \mathbf{p} - \mathbf{m} + \rho \mathbf{g} \quad (6)$$

A equação (6) é conhecida como equação de Darcy, de acordo com Massarani (2002), e sua utilização é satisfatória mesmo em situações em que o escoamento é acelerado.

A equação (6) pode ser escrita como (MASSARANI, 2002):

$$-\nabla \mathbf{p} = \frac{\mu}{k} \mathbf{q} + \frac{c\rho|\mathbf{q}|}{\sqrt{k}} \mathbf{q} \quad (7)$$

em que o parâmetro  $c$  e a permeabilidade são definidos em função de propriedades do meio poroso como:

$$c = \frac{0,14}{\varepsilon^{1,5}} \quad (8)$$

$$k = \frac{(D_p \phi)^2 \varepsilon^3}{36\beta(1-\varepsilon)^2} \quad (9)$$

em que

$\beta$ : fator de forma ( $3,2 < \beta < 6$ );

$D_p$ : diâmetro das partículas (m);

$\phi$ : esfericidade.

Em meios porosos característicos de sistemas agrícolas, como processos de aeração de grãos, com fluxos de ar variando entre  $0,02$  e  $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ ton}^{-1}$ , utiliza-se o modelo empírico de Shedd para calcular o gradiente de pressão (BROOKER *et al.*, 1992), reescrito na forma vetorial:

$$-\nabla \mathbf{p} = \frac{a|\mathbf{q}|\mathbf{q}}{\ln(1+b|\mathbf{q}|)} \quad (10)$$

em que

$a$  e  $b$ : constantes em função do produto.

O transporte de espécies químicas em meios porosos, como o gás ozônio, é representado pela equação de transporte escalar, escrita em termos de sua concentração (ppm):

$$\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} C) = \nabla \cdot (D \nabla C) + \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_r \quad (11)$$

em que

$C$ : concentração de ozônio (ppm);

$D$ : coeficiente de difusão efetivo do ozônio no meio poroso ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );

$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_r$ : taxa de reação do  $\text{O}_3$  ( $\text{ppm s}^{-1}$ ).

A cinética de decomposição do ozônio em grãos de milho é assumida como duas reações distintas em paralelo: saturação e decomposição propriamente dita. Na primeira fase, os transportes convectivo e difusivo ocorrem acompanhados de rápida decomposição do ozônio, sendo observada uma baixa concentração do gás na massa de grãos. Após a saturação dos sítios ativos na superfície do grão, o ozônio passa a se decompor mediante uma cinética diferenciada e mais lenta, permitindo assim uma percolação intergranular mais efetiva. Na segunda fase, o ozônio flui com baixa taxa de decomposição e a operação ocorre com menor vazão de gás. Segundo Kim *et al.* (1999), os sítios ativos responsáveis pela degradação do ozônio ficam saturados durante esta etapa. Dhandapani e Oyama (1997) observaram que estes dois mecanismos foram verificados na decomposição de  $\text{O}_3$  em óxidos metálicos.

Segundo Santos (2008), a fase de decomposição do ozônio segue uma cinética de primeira ordem conforme a equação (12):

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_d = -k_d \cdot C \quad (12)$$

em que

$t$ : tempo (s);

$k_d$ : constante da taxa de reação de decomposição ( $\text{s}^{-1}$ ).

Santos (2008) obteve o valor experimental de  $0,002073 \text{ s}^{-1}$  para a constante de reação de primeira ordem ( $k_d$ ); no entanto, a cinética de saturação não foi modelada. Diferente de fase de decomposição, a fase de saturação não segue as ordens padrões da cinética clássica. Desta forma, sugere-se que a saturação siga uma reação de pseudo primeira ordem conforme a equação (13).

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_s = -k_s(C_0 - C) \quad (13)$$

em que

$C_0$ : concentração inicial de  $\text{O}_3$  (ppm);

$k_s$ : constante saturação ( $\text{s}^{-1}$ ).

A constante  $k_s$  foi obtida por meio do ajuste do modelo proposto aos dados experimentais de Santos (2008).

As equações de conservação e da cinética de decomposição do ozônio apresentadas anteriormente foram implementadas e resolvidas pelo programa computacional CFX (ANSYS, 2007). Este programa utiliza o esquema de volumes finitos (MARTINS *et al.*, 2002) para resolver numericamente as equações, etapa conhecida como discretização.

O modelo de transporte de convecção-reação-difusão foi validado por meio de casos-teste nos quais todos os mecanismos de transporte pudessem ser avaliados. Foram utilizados problemas de transporte cujas soluções analíticas ou dados experimentais são reportados na literatura.

### 3. IMPLEMENTAÇÃO

Neste trabalho, o milho foi usado como meio poroso e suas propriedades físicas são apresentadas na Tabela 1.

A partir dos valores apresentados na Tabela 1 e das equações (8) e (9), obtêm-se os valores de  $c$  igual a 0,5733 e  $k$  igual a  $1,02 \times 10^{-7} \text{ m}^2$  para o milho. Substituindo os valores de  $c$  e  $k$  na equação (7), obtêm-se o valor do coeficiente quadrático da equação de Forchheimer igual a  $2102 \text{ kg m}^{-4}$ .

Tabela 1 – Propriedades Físicas do Milho

Porosidade ( $\epsilon$ )	0,38 a 0,40
Esfericidade ( $\phi$ )	0,994
Diâmetro da partícula ( $D_p$ )	9,804 mm

Fonte: Brooker *et al.* (1992)

### 3.1. Caso 1: Convecção-difusão

Este problema tem por objetivo verificar a implementação dos transportes difusivos e convectivos em um meio poroso homogêneo. Casos semelhantes a este foram estudados por Galloet *et al.* (2000), Eymard *et al.* (2002) e Bejcek *et al.* (2007). Uma solução analítica para a equação de transporte escalar unidimensional é conhecida (CAREY e PARDHANANI, 1989; MARTINS *et al.*, 2002), podendo ser escrita como:

$$\frac{C(z)}{C_0} = 1 - \frac{e^{\frac{Pe \cdot z}{L}} - 1}{e^{Pe} - 1} \quad (14)$$

em que

$Pe$ : número de Péclet (adimensional que representa a contribuição relativa dos termos convectivos e difusivos)  $\left( Pe = \frac{qL}{D} \right)$ ;

$L$ : comprimento do meio poroso (m);

$z$ : distância da origem (m).

O volume de controle utilizado na simulação foi um meio poroso cilíndrico unitário com diâmetro e comprimento iguais a 1 m. O volume de controle e as condições de contorno utilizados são apresentados na Figura 1.

Uma geometria cilíndrica tridimensional com as mesmas dimensões apresentadas na Figura 1 foi construída. Duas malhas computacionais foram geradas com o programa computacional CFX Mesh, sendo apresentadas na Figura 2. A malha 2(a) possui 11003 nós e 57386 tetraedros e a malha da Figura 2(b), mais refinada,

possui 160575 nós e 897332 tetraedros. As duas malhas foram construídas para verificar o efeito do refinamento sobre os gradientes locais de concentração.

Para obtenção da solução numérica, foi utilizado o programa computacional CFX que resolve as equações de transferência de quantidade de movimento e massa envolvidas no problema e as simulações foram realizadas variando-se os valores do número de Péclet.

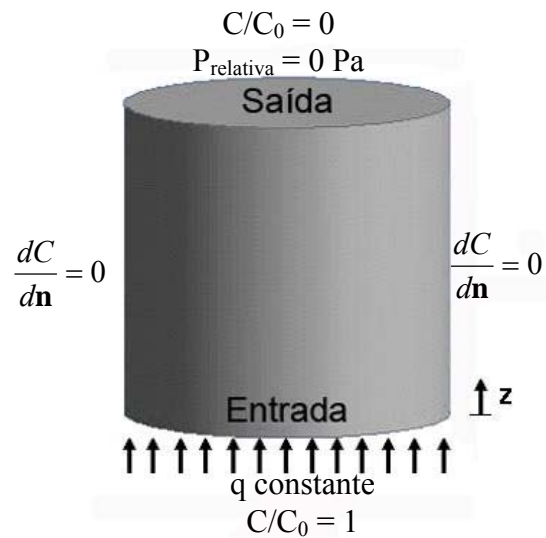


Figura 1 – Geometria tridimensional e condições de contorno.

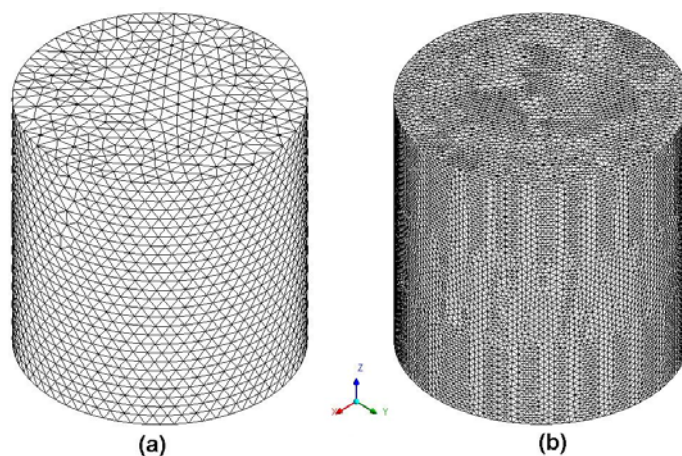


Figura 2 – Malhas computacionais (a) e (b).

### 3.2. Caso 2: Difusão-reação

Este problema foi escolhido com o objetivo de analisar o comportamento da solução numérica, frente à variação do módulo de Thiele. Este número adimensional representa a razão entre a velocidade de reação de primeira ordem e a velocidade de difusão. Portanto, é um parâmetro que permite avaliar a extensão do fenômeno difusivo em relação à velocidade reacional. Casos semelhantes a este foram estudados por Nan *et al.* (1996), Alhumaizi *et al.* (2003) e Alhumaizi (2007). As condições de contorno para este problema são apresentadas na Figura 3.

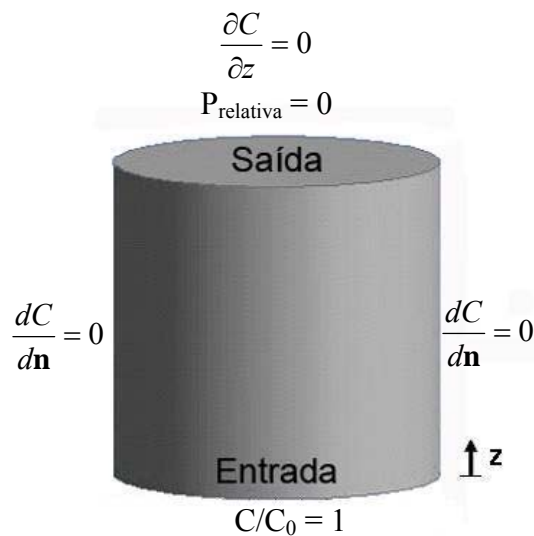


Figura 3 – Condições de contorno para difusão-reação.

Para este problema, a solução analítica é expressa pela equação (15) e foi utilizada para validação do modelo (MARTINS *et al.*, 2002; MAGYARI, 2008).

$$\frac{C(z)}{C_0} = \frac{\cosh\left[\lambda\left(\frac{z}{L}-1\right)\right]}{\cosh[\lambda]} \quad (15)$$

em que

$\lambda$ : módulo de Thiele;

L: comprimento do meio poroso (m);

z: distância a partir da origem (m).

O módulo de Thiele pode ser definido como:

$$\lambda = \sqrt{\frac{kL^2}{D}} \quad (16)$$

As malhas utilizadas foram as mesmas apresentadas anteriormente na Figura 2. As simulações foram realizadas variando-se os valores do módulo de Thiele.

### 3.3. Caso 3: Injeção de ozônio em leito fixo de milho

O terceiro caso consiste de um problema de transporte de massa tridimensional em um leito fixo de milho cujas medidas experimentais da concentração do gás ozônio em função da posição na coluna foram reportadas por Kells *et al.* (2001).

Uma geometria em forma de uma coluna cilíndrica de diâmetro igual a 1 m e altura igual a 2,7 m foi construída. O volume de controle e as condições de contorno utilizadas no caso são apresentados na Figura 4.

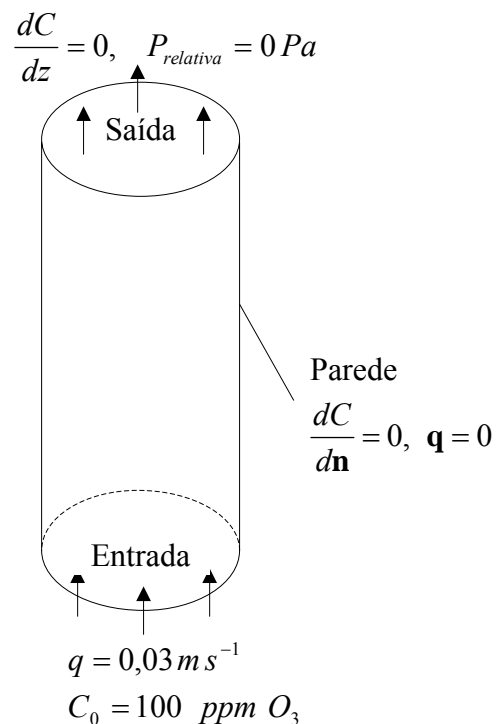


Figura 4 – Volume de controle e condições de contorno.

A partir da geometria apresentada anteriormente foi gerada uma malha com 13919 nós e 24960 elementos para o estudo, sendo apresentada na Figura 5.

A cinética de decomposição do ozônio foi definida e implementada conforme as equações (12) e (13) apresentadas anteriormente, utilizando-se o valor de  $k_d$  encontrado por Santos (2008) e o valor de  $k_s$  obtido neste trabalho.

Para obtenção da solução numérica, foi utilizado o programa computacional CFX que resolve as equações acopladas de transferência de quantidade de movimento e massa envolvidas no problema. As simulações foram realizadas até se atingir o regime permanente com injeção de ozônio na coluna em uma concentração de 50 ppm a uma velocidade superficial de  $0,03 \text{ m s}^{-1}$ , sendo as mesmas condições utilizadas por Kells *et al.* (2001). A validação do modelo foi feita comparando-se os dados obtidos na simulação com os dados experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001).

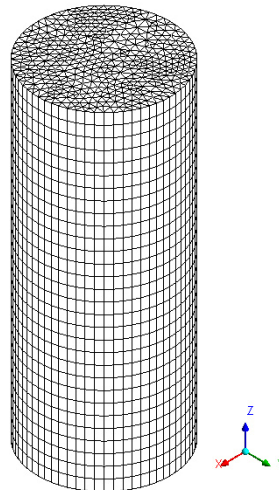


Figura 5 – Malha computacional em três dimensões.

### 3.4. Avaliação do erro numérico

Em todos os casos apresentados anteriormente, os erros apresentados foram calculados por meio da norma  $L_2$ , aplicada a um domínio de cálculo ( $\Omega$ ), apresentada pelas equações (17) a (20) (HERBIN, 1995).

$$\|e\|_{L_2,\Omega}^2 = \sum_{T \in \tau} \|e\|_{L_2}^2 = \sum_{T \in \tau} \int (C - C_h)^2 dV \quad (17)$$

em que

$\|e\|_{L_2,\Omega}^2$ : norma de erro no espaço  $L_2$ ;

$C$ : concentração obtida por meio da solução de referência (ppm);

$C_h$ : concentração obtida por meio da solução numérica (ppm);

$V$ : volume.

Em volumes finitos, técnica utilizada pelo programa CFX, os valores de  $C$  e  $C_h$  são constantes nos elementos (T) da malha ( $\tau$ ) de volume  $V$ . Assim, a norma é expressa como:

$$\|e\|_{L_2,\Omega}^2 = \sum_{T \in \tau} \int_T (C - C_h)^2 dV = \sum_{T \in \tau} (C - C_h)^2 V \quad (18)$$

Assim como o erro, a norma da concentração é expressa como:

$$\|C\|_{L_2,\Omega}^2 = \sum_{T \in \tau} C^2 V \quad (19)$$

O erro relativo é expresso por:

$$\eta = \sqrt{\frac{\|e\|_{L_2,\Omega}^2}{\|C\|_{L_2,\Omega}^2}} \quad (20)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Modelagem da cinética de saturação de $O_3$ em grãos de milho

O modelo proposto para a cinética de saturação do  $O_3$  foi sugerido como sendo da seguinte forma:

$$C = C_0 [1 - \exp(-k_s t)] \quad (21)$$

O modelo proposto foi ajustado às medidas experimentais obtidas por Santos (2008) e o gráfico obtido é apresentado na Figura 6.

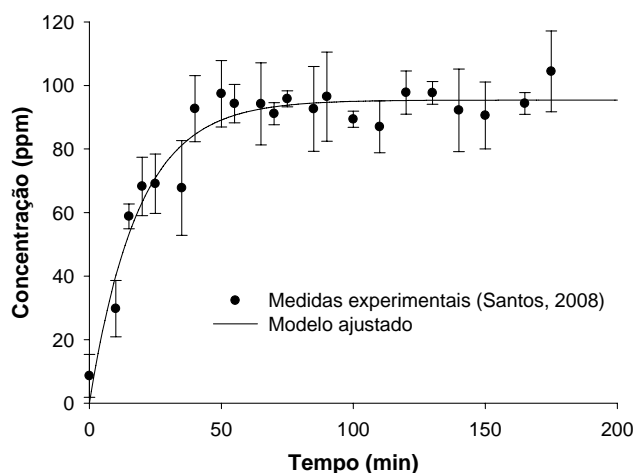


Figura 6 – Medidas experimentais da concentração de O<sub>3</sub> (Santos, 2008) e o modelo ajustado.

A partir do ajuste do modelo proposto aos valores experimentais obtidos por Santos (2008), obtiveram-se os valores dos parâmetros  $C_0$  e  $k_s$ . O valor obtido para o parâmetro  $C_0$  foi de 95,4 ppm e o valor obtido para o parâmetro  $k_s$  foi de  $0,000907 \text{ s}^{-1}$ . O valor de  $R^2$  para o modelo ajustado foi de 0,9316, que é aceitável para esse estudo. O valor de  $C_0$  obtido corresponde ao valor médio da concentração residual de O<sub>3</sub> após a saturação dos sítios ativos ter sido encerrada, verificada após 70 min (Figura 6).

#### 4.2. Caso 1: Convecção-difusão

As simulações foram realizadas variando-se os valores do número de Péclet e os gráficos das Figuras 7 e 8 apresentam o efeito deste parâmetro sobre a concentração adimensional do gás em uma linha que passa pelo centro do meio poroso em função da posição adimensional. Em todas as simulações, o coeficiente de difusão efetivo foi de  $0,01 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Observa-se, pelas Figuras 7 e 8, que quanto maior o número de Péclet maior é o gradiente de concentração local na coluna. Nesse caso, a contribuição do termo convectivo predomina sobre o termo difusivo, criando, para  $Pe$  tendendo a infinito, uma descontinuidade do campo de concentração na saída, o que decorreria em erro infinito neste ponto. Os erros absoluto e relativo em função do número de Péclet e da malha

estão apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente, onde se verifica o aumento progressivo do erro em função do aumento do  $Pe$ .

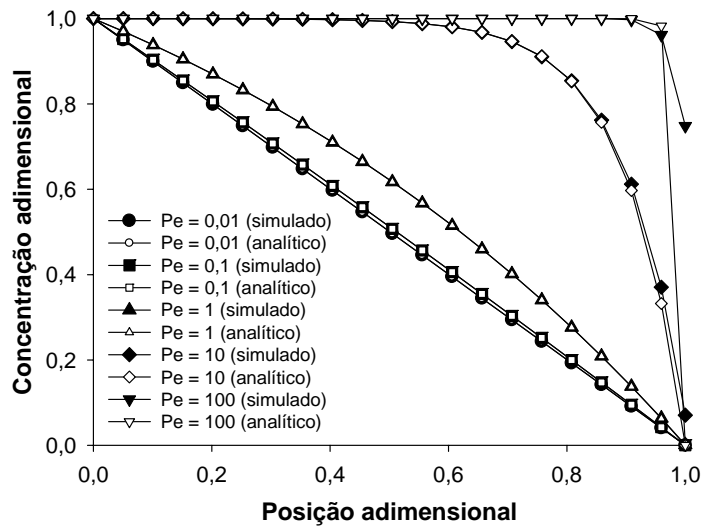


Figura 7 – Concentração adimensional do gás em função da posição adimensional apresentada na Figura 2a.

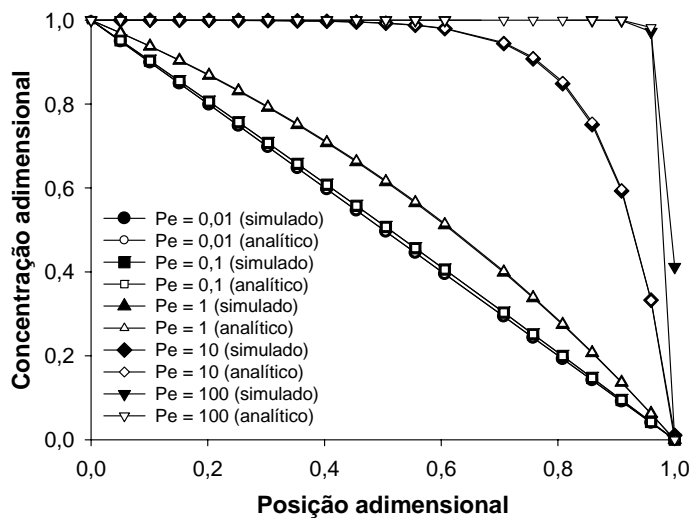


Figura 8 – Concentração adimensional do gás em função da posição adimensional apresentada na Figura 2b.

Observa-se, nas Tabelas 2 e 3, que o erro é dependente do gradiente local de concentração. Para valores de Péclet variando entre 0,01 e 10, os valores de erro obtidos são baixos. Portanto, conclui-se que o modelo implementado é válido para estudos de transporte de espécies químicas. Para Péclet igual a 100, os maiores valores de erro

encontrados são relacionados à presença de elevados gradientes para poucos pontos locais de malha. A malha da Figura 2b apresenta um erro menor em relação à malha da Figura 2a devido ao seu maior refinamento.

Tabela 2 – Erro absoluto (ppm) em função do número de Péclet e da malha

Malha	Péclet				
	0,01	0,1	1	10	100
11003 nós	$2,34 \times 10^{-11}$	$1,21 \times 10^{-9}$	$1,94 \times 10^{-7}$	$3,67 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-2}$
160575 nós	$3,64 \times 10^{-9}$	$5,42 \times 10^{-8}$	$4,35 \times 10^{-6}$	$8,38 \times 10^{-6}$	$4,32 \times 10^{-3}$

Tabela 3 – Erro relativo (%) em função do número de Péclet e da malha

Malha	Péclet				
	0,01	0,1	1	10	100
11003 nós	0,000821	0,00584	0,0675	2,11	20,8
160575 nós	0,0104	0,0396	0,321	0,316	6,67

Para os processos de aeração, de secagem em baixa temperatura e secagem em alta temperatura são utilizadas vazões de ar iguais a  $0,1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$  grão e  $10 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ , respectivamente. Utilizando estes fluxos de ar e o coeficiente de difusão efetivo para o  $\text{O}_3$  de  $1,29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (SANTOS, 2008), os números de Péclet característicos da aeração, da secagem em baixa e alta temperatura são de 953, 19380 e 95039, respectivamente.

Para estes casos, verifica-se que o transporte de  $\text{O}_3$  no meio poroso é governado, necessariamente, pela convecção caso estas vazões sejam utilizadas para o transporte de  $\text{O}_3$ . Desta forma, sempre que elevados gradientes de concentração forem verificados, um refinamento de malha deve ser efetuado.

### 4.3. Caso 2: Difusão-reação

As simulações foram realizadas variando-se os valores do módulo de Thiele e os gráficos das Figuras 9 e 10 apresentam o efeito deste parâmetro sobre a concentração adimensional do gás em uma linha que passa pelo centro de cada uma das malhas em função da posição adimensional.

Observa-se pelas Figuras 9 e 10 que os resultados obtidos estão de acordo com os esperados. Para baixos valores do módulo de Thiele, o gradiente de concentração local na coluna é baixo e há um baixo consumo de  $O_3$  pela massa de grãos, pois o fenômeno difusivo predomina em relação à velocidade reacional. Inversamente, para altos valores do módulo de Thiele, o gradiente de concentração local na coluna é elevado e ocorre rápido consumo de massa pela reação, devido ao predomínio do fenômeno reativo em relação ao difusivo.

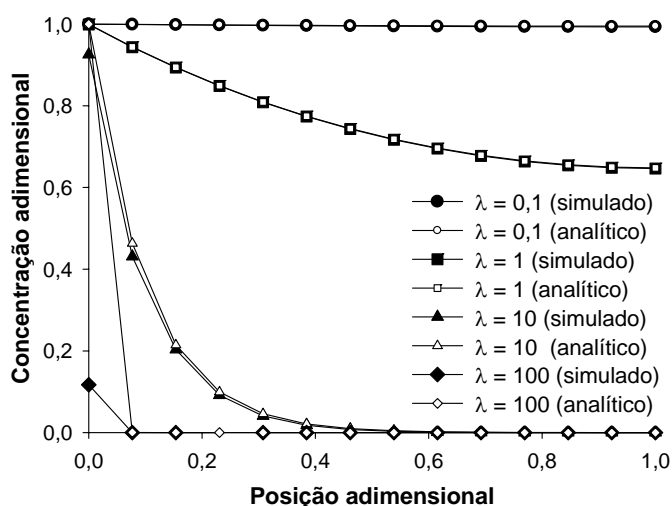


Figura 9 – Concentração adimensional do gás em função da posição adimensional na malha da Figura 2a.

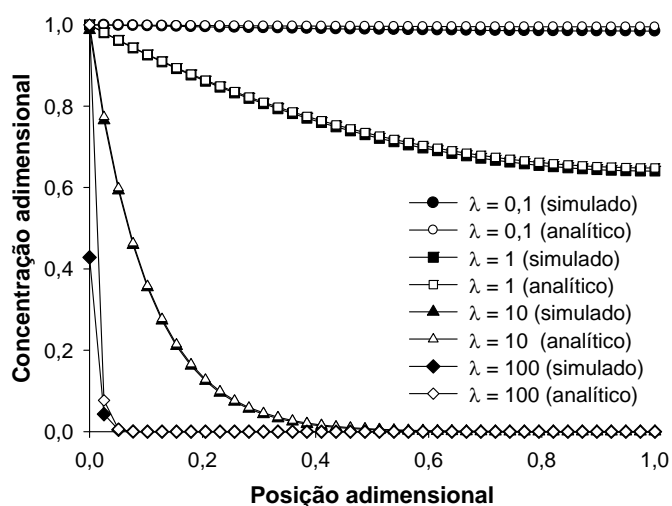


Figura 10 – Concentração adimensional do gás em função da posição adimensional na malha da Figura 2b.

Os erros absolutos e relativos em função do módulo de Thiele e da malha são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Erro absoluto (ppm) em função do módulo de Thiele e da malha.

Malha	Módulo de Thiele			
	0,1	1	10	100
11003 nós	$5,44 \times 10^{-7}$	$5,67 \times 10^{-7}$	$1,71 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-2}$
160575 nós	$5,54 \times 10^{-5}$	$2,87 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$8,20 \times 10^{-3}$

Tabela 5 – Erro relativo (%) em função módulo de Thiele e da malha.

Malha	Módulo de Thiele			
	0,1	1	10	100
11003 nós	0,125	0,164	7,33	88,3
160575 nós	0,747	0,695	1,44	57,1

Analisando-se as Tabelas 4 e 5, verifica-se que os erros são baixos para valores do módulo de Thiele entre 0,1 e 10. Verifica-se também que para baixos valores do módulo de Thiele, os erros associados à malha mais refinada são mais elevados que aqueles associados à malha menos refinada. Para módulo de Thiele igual a 100, os maiores valores de erro encontrados são relacionados à presença de elevados gradientes de concentração para poucos pontos locais de malha. A malha da Figura 2b apresenta um erro menor em relação à malha da Figura 2a devido ao seu maior refinamento.

Portanto, conclui-se que o modelo implementado é válido para estudos de transporte de espécies químicas com reação, desde que se tenha uma malha com refinamento adequado.

Para o processo de reação-difusão do gás ozônio, os resultados são apresentados nas Figuras 11 e 12.

Considerando a aplicação do  $O_3$  na base da coluna sem induzir o escoamento por um campo de velocidade, o transporte de  $O_3$  ocorrerá por difusão. Utilizando o coeficiente de difusão do  $O_3$  reportado por Santos (2008) e a constante de taxa de decomposição igual a  $0,002203 \text{ s}^{-1}$ , o módulo de Thiele é  $\lambda = 41$ . Comparando este valor e as curvas das Figuras 11 e 12 com as curvas da Figura 10, verifica-se que o  $O_3$  decompõe-se muito rápido quando comparado com a velocidade com que este se

difunde pela massa de grãos. Desta forma, diferente da aplicação de fumigantes tais como a fosfina, o  $O_3$  deve ser aplicado por meio de um fluxo convectivo.

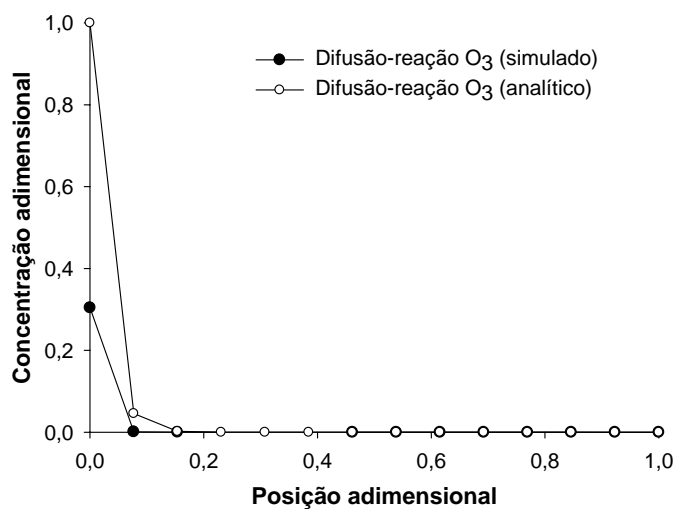


Figura 11 – Concentração adimensional do gás ozônio em função da posição adimensional na malha da Figura 2a.

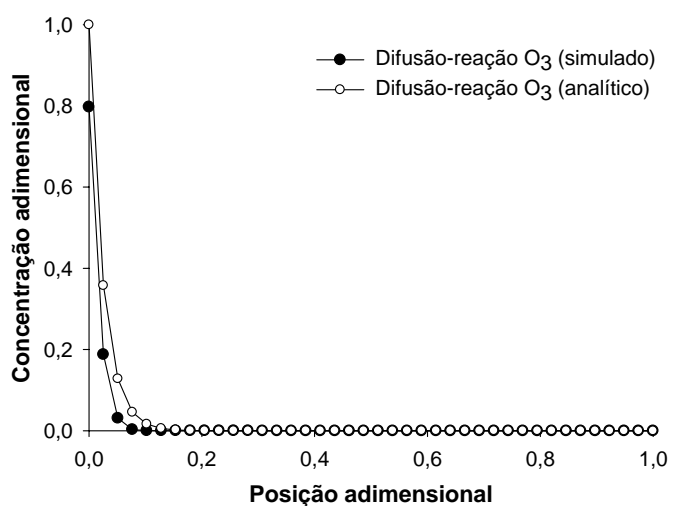


Figura 12 – Concentração adimensional do gás ozônio em função da posição adimensional na malha da Figura 2b.

#### 4.4. Caso 3: Injeção de ozônio em leito fixo de milho

No experimento realizado por Kells *et al.* (2001), o transporte é caracterizado como convecção-reação, uma vez que o número de Péclet e o módulo de Thiele são iguais a 62790 e 112, respectivamente. Devido ao elevado número de Péclet, considera-

se que o escoamento seja dominado pela convecção. Considerando ainda o regime como permanente e a cinética de decomposição do ozônio como de primeira ordem, pode-se simplificar a equação (11) reescrevendo-a da seguinte forma:

$$w \frac{dC}{dz} = -kC \quad (22)$$

em que

$C$ : concentração de  $O_3$  na massa de grãos de milho (ppm);

$w$ : velocidade de injeção de ozônio na direção  $z$  ( $m s^{-1}$ );

$k$ : constante de reação de primeira ordem ( $s^{-1}$ );

$z$ : posição na direção  $z$  (m).

A equação (22) é uma equação diferencial ordinária, que pode ser integrada, obtendo-se a seguinte solução:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{k}{w}z \quad (23)$$

Em regime permanente, Kells *et al.* (2001) obtiveram um gradiente de concentração constante de 1 ppm de ozônio a cada 0,3 m de coluna depois da injeção de ozônio usando uma velocidade de  $0,03 m s^{-1}$  em uma coluna preenchida com milho.

A partir dos valores experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001) e da equação (23), obteve-se o valor da inclinação da reta ( $-k/w$ ) igual a  $-0,0734 m^{-1}$  (Figura 13). O valor da inclinação da reta permite a obtenção do valor de  $k$  igual a  $0,002203 s^{-1}$ . Santos (2008) obteve o valor de  $0,002073 s^{-1}$  para a constante de reação de primeira ordem do ozônio, depois da etapa de saturação. Comparando os valores destas taxas, verifica-se que a constante de taxa medida por Santos (2008) é coerente.

A Figura 14 apresenta as curvas de concentração do gás ozônio ao longo da coluna durante a injeção de 50 ppm deste gás a uma velocidade de  $0,03 m s^{-1}$ . As simulações foram realizadas para a porosidades ( $\epsilon$ ) do milho de 0,38 e 0,40, que são valores usuais para esse grão.

O modelo proposto ajustou-se muito bem aos resultados experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001). A Tabela 6 apresenta os erros absoluto e relativo em função dos valores da porosidade.

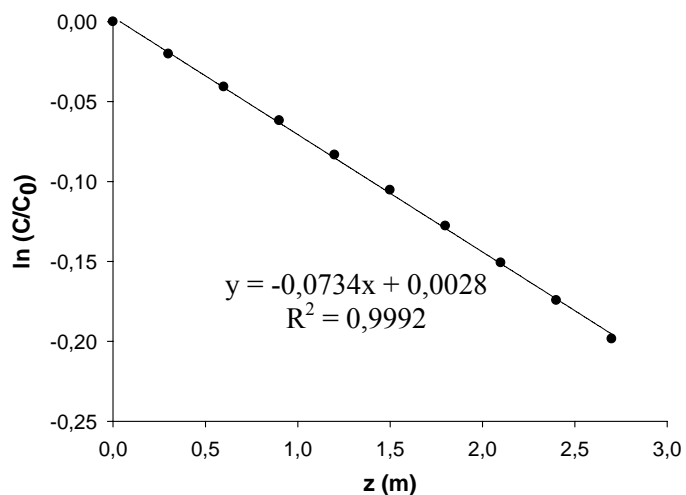


Figura 13 – Ajuste da equação (23) aos valores experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001).

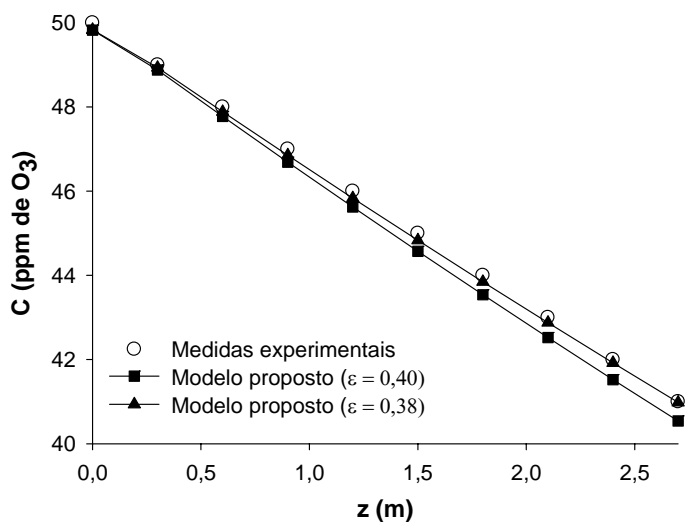


Figura 14 – Concentração do gás ozônio em função da posição na direção  $z$ .

Tabela 6 – Medidas de erros absoluto e relativo no processo de injeção do gás ozônio em função da porosidade.

Medidas de erro	Porosidade ( $\epsilon$ )	
	0,40	0,38
Erro absoluto (ppm)	1,400	0,170
Erro relativo (%)	0,82	0,29
Desvio padrão (ppm)	0,394	0,137

Analisando a Tabela 6, verifica-se que o erro associado é baixo para ambos os valores de porosidade. A diferença em relação aos dados experimentais pode ser explicada pela diferença nas propriedades físicas do milho utilizado por Kells *et al.* (2001) e as definidas em cada uma das simulações, pois os valores das propriedades físicas do milho na foram definidas no trabalho de Kells *et al.* (2001).

Portanto, conclui-se que o modelo de saturação-decomposição do ozônio implementado é válido, possibilitando a simulação de sistemas de injeção de ozônio em colunas.

## 5. CONCLUSÕES

Um modelo para simular o transporte de gás ozônio em uma coluna de milho foi apresentado e discutido neste trabalho. Técnicas de mecânica dos fluidos computacional, utilizando o programa CFX, foram utilizadas para solucionar as equações. As simulações foram realizadas e os dados foram comparados com soluções analíticas e valores experimentais.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

- Os modelos de convecção-difusão e reação-difusão unidimensionais apresentaram bons ajustes às soluções analíticas apresentadas. Para os casos em que o número de Péclet e o módulo de Thiele são elevados, faz-se necessário o uso de uma malha computacional com maior refinamento.
- O valor da constante de taxa de reação,  $k_d$ , obtido experimentalmente por Santos (2008) é coerente com o valor obtido por Kells *et al.* (2001).
- O modelo proposto para a injeção de  $O_3$  em leito fixo de milho, que leva em consideração a cinética de primeira ordem para a decomposição do  $O_3$ , obtida por Santos (2008) e o modelo sugerido para a cinética de saturação do  $O_3$  apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001).
- O modelo sugerido para a cinética de saturação do  $O_3$  mostrou-se coerente.

- Os modelos propostos podem ser utilizados em simulações de sistemas de injeção de ozônio em colunas de grãos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHUMAIZI, K.; HENDA, R.; SOLIMAN, M. Numerical analysis of a reaction-diffusion-convection system. **Computers and Chemical Engineering**, v. 27, p. 579-594, 2003.

ALHUMAIZI, K. Flux-limiting solution techniques for simulation of reaction-diffusion-convection system. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 12, p. 953-965, 2007.

ANSYS. **ANSYS CFX 11 (Program and Program Documentation**, Release 11.0, ANSYS Inc. 2007.

BEJCEK, M.; FEISTAUER, M.; GALLOUET, T.; HAJEK, J.; HERBIN, R. Combined triangular FV-triangular FE method for nonlinear convection-diffusion problems. **Journal of Applied Mathematics and Mecchanics**, v. 7, p. 499 – 517, 2007.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, 450p.

CAREY, G. F.; PARDHANANI, A. Multigrid solution and grid redistribution for convection-diffusion. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 27, p. 655-664, 1989.

DHANDAPANI, B.; OYAMA, S. T. Gas phase ozone decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, p. 129-166, 1997.

EYMARD, R.; GALLOUET, T.; HERBIN, R. Error estimate for approximate solutions of a nonlinear convection-diffusion problem. **Advances in Differential Equations**, v. 7, p. 419-440, 2002.

GALLOUET, T.; HERBIN, R.; VIGNAL, M. H. Error estimates on the approximate finite volume solution of convection diffusion equations with general boundary conditions. **SIAM - Journal on Numerical Analysis**, v. 37, 6, p. 1935 - 1972, 2000.

HERBIN, R. An Error Estimate for a Finite Volume Scheme for a Diffusion-Convection Problem on a Triangular Mesh. **Numerical Methods in Partial Differential Equations**, v. 11, p. 165-173, 1995.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos da transferência de calor**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, p. 371-383, 2001.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; DAVE, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. **Journal of Food Protection**, 62(9), 1071–1087, 1999.

MAGYARI, E. Exact analytical solution of a non-linear reaction-diffusion model in porous catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 167-171, 2008.

MARTINS, M. A.; OLIVEIRA, L. S.; BURGARELLI, D.; VALLE, R. M. Error estimation and adaptivity for finite volume methods on unstructured triangular meshes: elliptic heat transfer problems. **Numerical Heat Transfer Part B - Fundamentals**, v. 42, n. 5, p. 461-483, 2002.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2002, 192p.

NAN, H. S.; DIAS, M. M.; LOPES J. C. B.; RODRIGUES, A. E. Diffusion, convection and reaction in catalyst particles: analogy between slab and cylinder geometries. **The Chemical Engineering Journal**, v. 61, p. 113-122, 1996.

SANTOS, J. E. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. UFV, 2008. 54 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola).

WELTI-CHANES, J.; VELEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CANOVAS, G. V. **Transport phenomena in food processing**. CRC Press, 2002.

## *Capítulo 3 - Sistema de injeção de ozônio (O<sub>3</sub>) em leito fixo de milho*

### **1. INTRODUÇÃO**

O armazenamento de grãos é parte integrante do sistema de pré-processamento de produtos agrícolas. Nesta fase, os grãos são submetidos a fatores físicos, químicos e biológicos, que podem interferir na sua conservação e qualidade (BROOKER *et al.*, 1992). É necessária uma contínua proteção dos produtos armazenados contra a deterioração, evitando-se perdas quantitativas e de qualidade durante o armazenamento (PADIN *et al.*, 2002).

No área agrícola, alguns estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de preservar a qualidade dos grãos. Dentre as novas tecnologias no controle de pragas, o ozônio pode tornar-se uma alternativa ecologicamente correta e economicamente viável no âmbito da manutenção e preservação da qualidade dos produtos de origem vegetal (ROZADO *et al.*, 2008).

A aplicação de gases estáveis, assim como a fosfina, é feita sem uso de aparelhos de ventilação. Neste caso, o transporte do gás pelo meio poroso ocorre apenas por meio de difusão em elevadas escalas de tempo, ou seja, o escoamento é induzido por um gradiente de concentração. Esse tipo de aplicação é possível devido à estabilidade do gás que não é consumido por uma reação ou sorção durante a fumigação. A aplicação de gases reativos, assim como o ozônio que é consumido por uma reação, é feita com aparelhagem de ventilação utilizada para circulação do gás fumigante. Nesses casos, a injeção é feita pela base da coluna ou por sondas que penetram no meio poroso (NATARAJAN *et al.*, 2005).

Diante deste contexto, faz-se necessário o estudo de formas eficazes de injeção de ozônio em unidades armazenadoras. Porém, os testes experimentais são muito onerosos devido ao porte das estruturas de armazenamento no Brasil. A mecânica dos fluidos computacional (CFD) surge, então, como uma ferramenta eficiente e de baixo custo que permite simular sistemas de injeção de ozônio em silos armazenadores de grãos de forma rápida e precisa.

Em vista do exposto, objetivou-se com este trabalho: (a) desenvolver e implementar um modelo para o transporte do gás ozônio (O<sub>3</sub>) em meios porosos, considerando os mecanismos de difusão, reação e convecção utilizando o programa computacional CFX (ANSYS, 2007); (b) modelar um sistema de injeção de ozônio (O<sub>3</sub>) para utilização em silos utilizando a mecânica dos fluidos computacional (CFD) em meios porosos; (c) avaliar o desempenho do sistema de injeção de ozônio pela base do silo e por sondas; (d) validar a implementação dos mecanismos de transporte de O<sub>3</sub> utilizando dados experimentais e soluções analíticas de referência.

## 2. MODELO NUMÉRICO

Considerando uma situação em que um meio poroso homogêneo e isotrópico seja percolado por um fluido, as equações governantes do escoamento podem ser definidas como:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{q})}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \mathbf{q} \cdot \nabla (\rho \mathbf{q}) = -\nabla \mathbf{p} + \frac{\mu}{\varepsilon} \nabla^2 \mathbf{q} - \mathbf{m} + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

em que

$\mathbf{q}$ : vetor de velocidades (m s<sup>-1</sup>);

$\rho$ : massa específica do fluido (kg m<sup>-3</sup>);

$\mathbf{m}$ : força resistiva (N m<sup>-3</sup>);

$\varepsilon$ : porosidade;

$\mathbf{p}$ : pressão (Pa);

$\mu$ : viscosidade do fluido (kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>);

$\mathbf{g}$ : vetor da aceleração da gravidade (m s<sup>-2</sup>).

As equações (1) e (2) são conhecidas como equação da continuidade e de quantidade de movimento, respectivamente.

Em meios porosos, a velocidade intersticial ou velocidade real ( $\mathbf{u}$ ) é definida por meio da porosidade ( $\varepsilon$ ) e velocidade superficial do fluido ( $\mathbf{q}$ ).

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{q}}{\varepsilon} \quad (3)$$

Quando o ar é forçado a passar por uma massa de grãos, uma resistência ao fluxo denominada perda de carga se desenvolve como resultado da energia perdida devido à fricção (atrito viscoso), à turbulência e às variações de velocidade (energia cinética) (BROOKER *et al.*, 1992). A força resistiva por unidade de volume,  $\mathbf{m}$ , é definida pela equação:

$$\mathbf{m} = \frac{\mu}{k} \mathbf{q} + \frac{c\rho|\mathbf{q}|}{\sqrt{k}} \mathbf{q} \quad (4)$$

em que

$k$ : permeabilidade do meio ( $\text{m}^2$ );

$c$ : parâmetro adimensional.

Os parâmetros  $k$  e  $c$  dependem apenas de fatores estruturais da massa de grãos, caso não haja interações químicas ou físicas entre a massa de grãos e o fluido.

A equação (4) é conhecida como forma quadrática de Forchheimer e é válida para o escoamento viscoso em meios onde  $k$  e  $c$  são constantes ou variam com a posição no sistema. Caso o escoamento não seja isotérmico, a equação também é válida desde que se verifiquem as variações da massa específica e viscosidade do fluido ao longo do escoamento (MASSARANI, 2002).

Para vazões de ar características dos processos de secagem, utiliza-se a forma quadrática de Forchheimer para representar a força resistiva. Porém, na situação em que o escoamento de fluido na massa de grãos é lento, vazões de ar características de processos de aeração, o segundo termo da equação (4) tem pequena contribuição e a forma quadrática de Forchheimer recai na forma linear, representada pela equação (5), que é conhecida como Lei de Darcy.

$$\mathbf{m} = \frac{\mu}{k} \mathbf{q} \quad (5)$$

Para o caso do escoamento com velocidades uniformes, a equação (2) pode ser reescrita como:

$$0 = -\nabla \mathbf{p} - \mathbf{m} + \rho \mathbf{g} \quad (6)$$

A equação (6) é conhecida como equação de Darcy, de acordo com Massarani (2002), e sua utilização é satisfatória mesmo em situações em que o escoamento é acelerado.

A equação (6) pode ser escrita como (MASSARANI, 2002):

$$-\nabla \mathbf{p} = \frac{\mu}{k} \mathbf{q} + \frac{c\rho|\mathbf{q}|}{\sqrt{k}} \mathbf{q} \quad (7)$$

em que o parâmetro  $c$  e  $k$  são definidos em função de propriedades do meio poroso como:

$$c = \frac{0,14}{\varepsilon^{1,5}} \quad (8)$$

$$k = \frac{(D_p \phi)^2 \varepsilon^3}{36\beta(1-\varepsilon)^2} \quad (9)$$

em que

$\beta$ : fator de forma ( $3,2 < \beta < 6$ );

$D_p$ : diâmetro das partículas (m);

$\phi$ : esfericidade.

Em meios porosos característicos de sistemas agrícolas, como processos de aeração de grãos, com fluxos de ar variando entre  $0,02$  e  $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ , utiliza-se o modelo empírico de Shedd para calcular o gradiente de pressão (BROOKER *et al*, 1992), reescrito na forma vetorial:

$$-\nabla \mathbf{p} = \frac{a|\mathbf{q}|\mathbf{q}}{\ln(1+b|\mathbf{q}|)} \quad (10)$$

em que

$a$  e  $b$ : constantes em função do produto.

O transporte de espécies químicas em meios porosos, como o gás ozônio, é representado pela equação de transporte escalar, escrita em termos de sua concentração (ppm):

$$\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{q} C) = \nabla \cdot (D \nabla C) + \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_r \quad (11)$$

em que

$C$ : concentração de ozônio (ppm);

$D$ : coeficiente de difusão efetivo do ozônio no meio poroso ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );

$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_r$ : taxa de reação do  $\text{O}_3$  ( $\text{ppm s}^{-1}$ ).

A cinética de decomposição do ozônio em grãos de milho é assumida como duas reações distintas em paralelo: saturação e decomposição propriamente dita. Na primeira fase, os transportes convectivo e difusivo ocorrem acompanhados de rápida decomposição do ozônio, sendo observada uma baixa concentração do gás na massa de grãos. Depois da saturação dos sítios ativos na superfície do grão, o ozônio passa a se decompor mediante uma cinética diferenciada e mais lenta, permitindo, assim, uma percolação intergranular mais efetiva. Na segunda fase, o ozônio flui com baixa taxa de decomposição e a operação ocorre com menor vazão de gás. Segundo Kim *et al.* (1999), os sítios ativos responsáveis pela degradação do ozônio ficam saturados durante esta etapa. Dhandapani e Oyama (1997) observaram que estes dois mecanismos foram verificados na decomposição de  $\text{O}_3$  em óxidos metálicos.

Segundo Santos (2008), a fase de decomposição do ozônio segue uma cinética de primeira ordem conforme a equação (12):

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_d = -k_d \cdot C \quad (12)$$

em que

$t$ : tempo (s);

$k_d$ : constante da taxa de reação de decomposição ( $\text{s}^{-1}$ ).

Santos (2008) obteve o valor experimental de  $0,002073 \text{ s}^{-1}$  para a constante de reação de primeira ordem ( $k_d$ ). No entanto, a cinética de saturação não foi modelada. Diferente de fase de decomposição, a fase de saturação não segue as ordens padrões da cinética clássica. Desta forma, sugere-se que a saturação siga uma reação de pseudo primeira ordem conforme a equação (13).

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_s = -k_s (C_0 - C) \quad (13)$$

em que

$C_0$ : concentração inicial de  $\text{O}_3$  (ppm);

$k_s$ : constante de saturação ( $\text{s}^{-1}$ ).

A constante  $k_s$  foi obtida por meio do ajuste do modelo proposto aos dados experimentais de Santos (2008).

As equações de conservação e da cinética de decomposição do ozônio apresentadas anteriormente, foram resolvidas utilizando o programa computacional CFX (ANSYS, 2007). Este programa utiliza o esquema de volumes finitos (MARTINS *et al.*, 2002) para resolver numericamente as equações, etapa conhecida como discretização.

O modelo de transporte de convecção-reação-difusão foi validado por meio de casos-teste nos quais todos os mecanismos de transporte pudessem ser avaliados. Foram utilizados problemas de transporte cujas soluções analíticas ou dados experimentais são reportados na literatura.

### 3. IMPLEMENTAÇÃO

Neste trabalho, o milho foi usado como meio poroso e suas propriedades físicas são apresentadas na Tabela 1.

A partir dos valores apresentados na Tabela 1 e das equações (8) e (9), foram obtidos os valores de  $c$  igual a 0,5733 e  $k$  igual a  $1,02 \times 10^{-7} \text{ m}^2$  para o milho.

Tabela 1 – Propriedades Físicas do Milho

Porosidade ( $\epsilon$ )	0,38 a 0,40
Esfericidade ( $\phi$ )	0,994
Diâmetro da partícula ( $D_p$ )	9,804 mm

Fonte: Brooker *et al.* (1992)

### 3.1. Caso 1: Injeção de ozônio em leito fixo de milho

O primeiro caso consiste de um problema de transporte de massa tridimensional em um leito fixo de milho cujas medidas experimentais da concentração do gás ozônio em função da posição na coluna foram reportadas por Kells *et al.* (2001).

Uma geometria em forma de uma coluna cilíndrica de diâmetro igual a 1 m e altura igual a 2,7 m foi construída. O volume de controle e as condições de contorno utilizados no caso são apresentados na Figura 1.

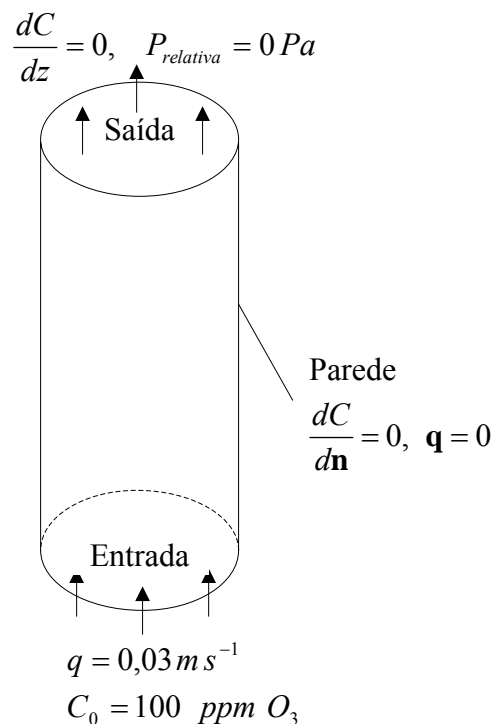


Figura 1 – Volume de controle e condições de contorno.

A partir da geometria apresentada anteriormente foi gerada uma malha com 13919 nós e 24960 elementos para o estudo, sendo apresentada na Figura 2.

A cinética de decomposição do ozônio foi definida e implementada conforme as equações (12) e (13) apresentadas anteriormente, utilizando-se o valor de  $k_d$  encontrado por Santos (2008) e o valor de  $k_s$  obtido neste trabalho.

Para obtenção da solução numérica, foi utilizado o programa computacional CFX que resolve as equações acopladas de transferência de quantidade de movimento e massa envolvidas no problema. As simulações foram realizadas até se atingir o regime permanente com injeção de ozônio na coluna em uma concentração de 50 ppm a uma velocidade superficial de  $0,03 \text{ m s}^{-1}$ , sendo as mesmas condições utilizadas por Kells *et al.* (2001). A validação do modelo foi feita comparando-se os dados obtidos na simulação com as medidas de Kells *et al.* (2001).

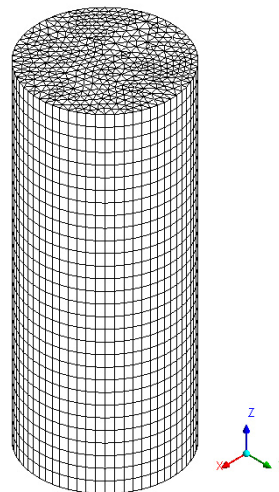


Figura 2 – Malha computacional em três dimensões.

### 3.2. Caso 2: Sistema de injeção de $\text{O}_3$ em silos

O segundo caso consiste de um problema de transporte de massa tridimensional em um leito fixo de milho onde foram avaliadas duas formas de injeção do gás ozônio em um silo de armazenamento.

Uma geometria em forma de uma coluna cilíndrica de raio igual a 6 m e altura igual a 16 m foi construída. O volume de controle e as condições de contorno utilizados

no caso são apresentados na Figura 3. A Figura 3a apresenta a geometria para o caso em que a injeção é feita pela base do silo e a Figura 3b apresenta a geometria para o caso em que a injeção é feita por uma sonda de 13 m de comprimento e 0,0254 m de diâmetro. A sonda consiste de um tubo perfurado ao longo de todo o comprimento efetivo que é de 10 m, permitindo uma distribuição do gás ozônio axialmente.

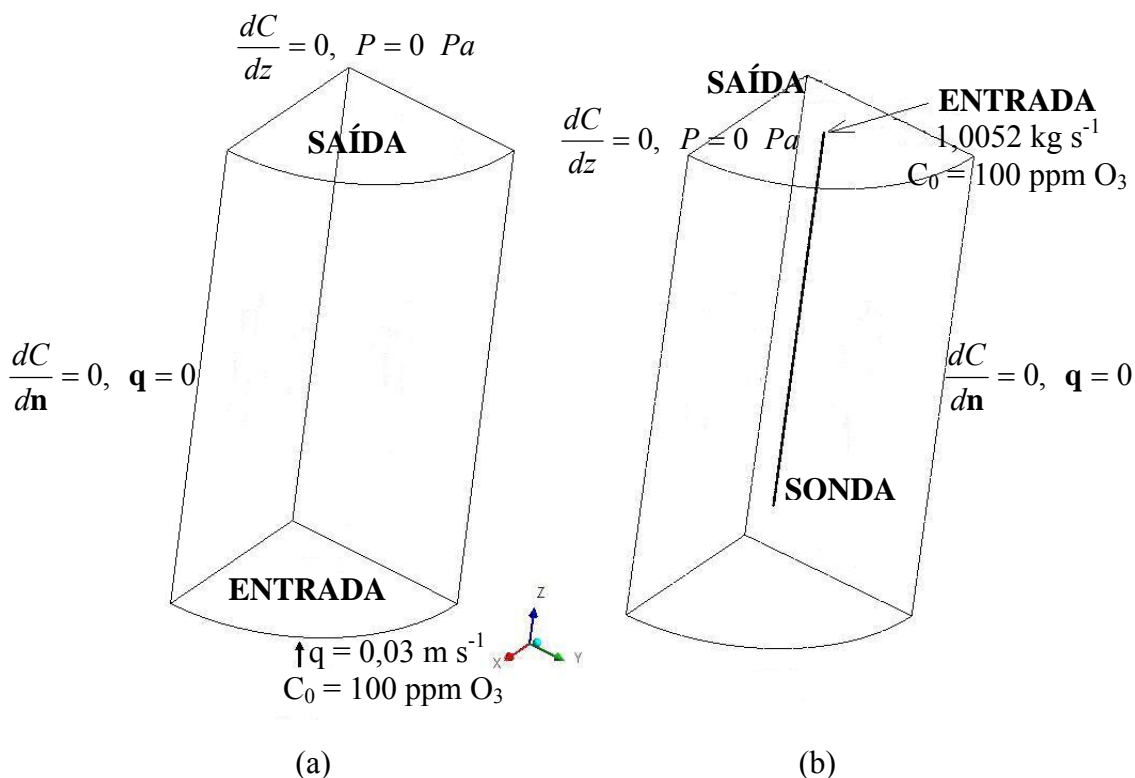


Figura 3 – Volume de controle e condições de contorno.

Existem dois planos de simetria nas colunas apresentadas. Dessa forma, apenas um quarto das colunas foi utilizado. Optou-se por esse tipo de geometria, pois, no caso da injeção de  $O_3$  por sondas, o custo computacional para a simulação de um caso utilizando toda a coluna seria elevado, haja vista que a malha completa necessitaria de mais 1.000.000 de elementos.

A partir das geometrias apresentadas anteriormente foram geradas duas malhas, sendo apresentadas na Figura 4. A malha da Figura 4a possui 3264 elementos e 3861 nós. A malha da Figura 4b possui 375654 elementos e 69752 nós.

Foi verificado em estudos preliminares que, para elevados gradientes locais de concentração em determinadas regiões de uma malha, é necessário um maior

refinamento dela. A região da sonda apresenta um elevado gradiente de concentração, por isso a malha da Figura 4b apresenta um maior refinamento. O nível de refinamento destas malhas foi previamente testado em simulações, sendo o erro associado à discretização espacial minimizado.

A cinética de decomposição do ozônio foi definida e implementada conforme as equações (12) e (13) apresentadas anteriormente.

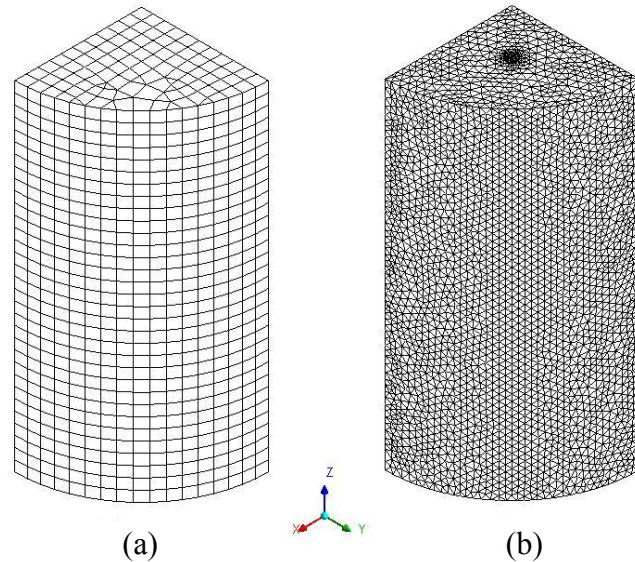


Figura 4 – Malhas computacionais em três dimensões.

Para obtenção da solução numérica, foi utilizado o programa computacional CFX que resolve as equações de transferência de quantidade de movimento e massa envolvidas no problema.

### 3.3. Avaliação do erro numérico

Em todos os casos apresentados anteriormente, os erros apresentados foram calculados por meio da norma  $L_2$ , aplicada a um domínio de cálculo ( $\Omega$ ), descrita pelas equações (14) a (17) (HERBIN, 1995).

$$\|e\|_{L_2, \Omega}^2 = \sum_{T \in \tau} \|e\|_{L_2}^2 = \sum_{T \in \tau} \int (C - C_h)^2 dV \quad (14)$$

em que

$\|e\|_{L_2,\Omega}^2$ : norma de erro no espaço  $L_2$ ;

$C$ : concentração obtida por meio da solução de referência (ppm);

$C_h$ : concentração obtida por meio da solução numérica(ppm);

$V$ : volume.

Em volumes finitos, técnica utilizada pelo programa CFX, os valores de  $C$  e  $C_h$  são constantes nos elementos (T) da malha ( $\tau$ ) de volume  $V$ . Assim, a norma é expressa como:

$$\|e\|_{L_2,\Omega}^2 = \sum_{T \in \tau} \int (C - C_h)^2 dV = \sum_{T \in \tau} (C - C_h)^2 V \quad (15)$$

Assim como o erro, a norma da concentração é expressa como:

$$\|C\|_{L_2,\Omega}^2 = \sum_{T \in \tau} C^2 V \quad (16)$$

O erro relativo é expresso por:

$$\eta = \sqrt{\frac{\|e\|_{L_2,\Omega}^2}{\|C\|_{L_2,\Omega}^2}} \quad (17)$$

## 4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

### 4.1. Modelagem da cinética de saturação de $O_3$ em grãos de milho

O modelo proposto para a cinética de saturação do  $O_3$  foi sugerido como sendo da seguinte forma:

$$C = C_0 [1 - \exp(-k_s t)] \quad (18)$$

O modelo proposto foi ajustado às medidas experimentais obtidas por Santos (2008) e o gráfico obtido é apresentado na Figura 5.

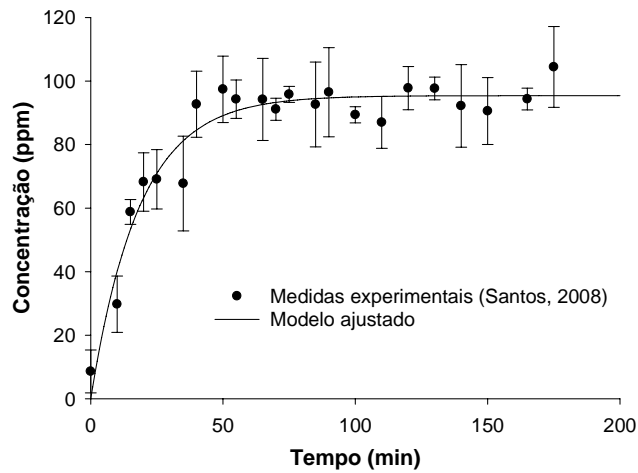


Figura 5 – Medidas experimentais da concentração de O<sub>3</sub> (Santos, 2008) e o modelo ajustado.

A partir do ajuste do modelo proposto e dos valores experimentais obtidos por Santos (2008), obtiveram-se os valores dos parâmetros  $C_0$  e  $k_s$ . O valor obtido para o parâmetro  $C_0$  foi de 95,4 ppm e o valor obtido para o parâmetro  $k_s$  foi de  $0,000907 \text{ s}^{-1}$ . O valor de  $R^2$  para o modelo ajustado foi de 0,9316, que é aceitável para esse estudo. O valor de  $C_0$  obtido corresponde ao valor médio da concentração residual de O<sub>3</sub> depois da saturação dos sítios ativos ter sido encerrada, verificada depois de 70 min (Figura 5).

#### 4.2. Caso 1: Injeção de ozônio em leito fixo de milho

No experimento realizado por Kells *et al.* (2001), a penetração de O<sub>3</sub> em colunas de grãos armazenados foi estudada. Em uma coluna cilíndrica, com 1 m de diâmetro e 2,7 m de altura preenchida com milho, foram injetados 50 ppm de O<sub>3</sub> a uma velocidade de  $0,03 \text{ m s}^{-1}$  e a sua concentração foi medida a cada 0,3 m de altura a partir da base da coluna.

O número de Péclet, parâmetro adimensional que representa a contribuição relativa dos termos convectivos e difusivos no transporte de massa, é definido como:

$$Pe = \frac{qL}{D} \tag{19}$$

em que

$q$ : velocidade de injeção ( $\text{m s}^{-1}$ );

$L$ : altura da coluna (m);

$D$ : coeficiente de difusão efetivo do ozônio,  $1,29 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Santos, 2008).

O módulo de Thiele, adimensional que representa a razão entre a velocidade de reação de primeira ordem e a velocidade de difusão, é definido como:

$$\lambda = \sqrt{\frac{kL^2}{D}} \quad (20)$$

O transporte é caracterizado como convecção-reação, uma vez que o número de Péclet e o módulo de Thiele são iguais a 62790 e 112, respectivamente. Devido ao elevado número de Péclet, considera-se que o escoamento seja dominado pela convecção. Considerando ainda o regime como permanente e a cinética de decomposição do ozônio como de primeira ordem, pode-se simplificar a equação (11) reescrevendo-a da seguinte forma:

$$w \frac{dC}{dz} = -kC \quad (21)$$

em que

$C$ : concentração de  $\text{O}_3$  na massa de grãos de milho (ppm);

$w$ : velocidade de injeção de ozônio na direção  $z$  ( $\text{m s}^{-1}$ );

$k$ : constante de reação de primeira ordem ( $\text{s}^{-1}$ );

$z$ : posição na direção  $z$  (m).

A equação (21) é uma equação diferencial ordinária, que pode ser integrada, obtendo-se a seguinte solução:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{k}{w}z \quad (22)$$

Em regime permanente, Kells *et al.* (2001) obtiveram um gradiente de concentração constante de 1 ppm de ozônio a cada 0,3 m de coluna depois da injeção de ozônio usando uma velocidade de  $0,03 \text{ m s}^{-1}$  em uma coluna preenchida com milho.

A partir dos valores experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001) e da equação (22), obteve-se o valor da inclinação da reta ( $-k/w$ ) igual a  $-0,0734 \text{ m}^{-1}$  (Figura 6). O valor da inclinação da reta permite a obtenção do valor de  $k$  igual a  $0,002203 \text{ s}^{-1}$ . Santos (2008) obteve o valor de  $0,002073 \text{ s}^{-1}$  para a constante de reação de primeira ordem do

ozônio, depois da etapa de saturação. Comparando estes valores, verifica-se que a constante de taxa medida por Santos (2008) é coerente.

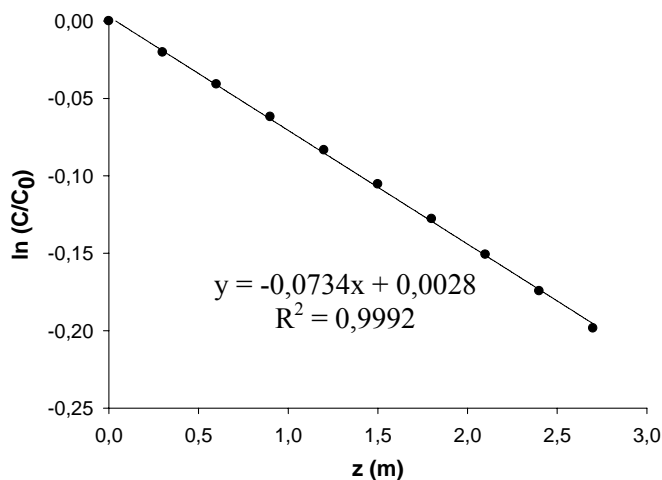


Figura 6 – Linearização dos valores experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001).

A Figura 7 apresenta as curvas de concentração do gás ozônio ao longo da coluna durante a injeção de 50 ppm deste gás a uma velocidade de  $0,03 \text{ m s}^{-1}$ . As simulações foram realizadas para a porosidades ( $\epsilon$ ) do milho de 0,38 e 0,40, que são valores usuais para esse grão.

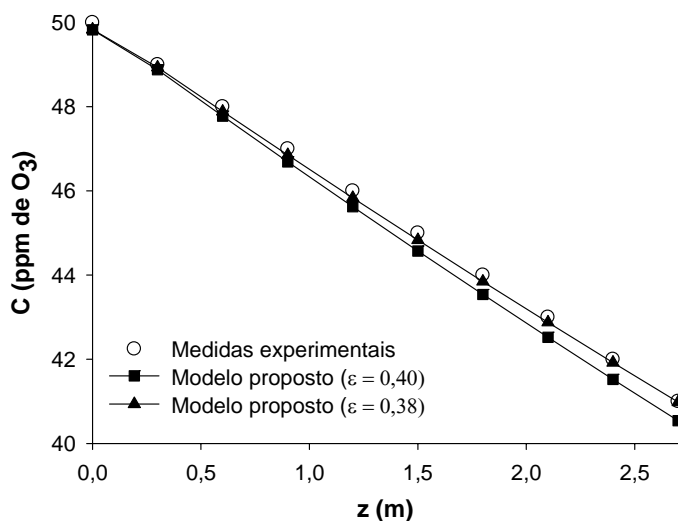


Figura 7 – Concentração do gás ozônio (ppm) em função da posição na direção  $z$ .

O modelo proposto ajustou-se muito bem aos resultados experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001). A Tabela 2 apresenta os erros absoluto e relativo em função dos valores da porosidade.

Tabela 2 – Medidas de erros no processo de injeção do gás ozônio em função da porosidade.

Medidas de erro	Porosidade ( $\epsilon$ )	
	0,40	0,38
Erro absoluto (ppm)	1,400	0,170
Erro relativo (%)	0,82	0,29
Desvio padrão (ppm)	0,394	0,137

Analisando a Tabela 2, verifica-se que o erro associado é baixo para ambos os valores de porosidade. A diferença em relação aos dados experimentais pode ser explicada pela diferença nas propriedades físicas do milho utilizado por Kells *et al.* (2001) e as definidas em cada uma das simulações, pois os valores das propriedades físicas do milho não foram definidas no trabalho de Kells *et al.* (2001).

Portanto, conclui-se que o modelo de saturação-decomposição do ozônio implementado é válido, possibilitando a simulação de sistemas de injeção de ozônio em colunas.

#### 4.3. Caso 2: Sistema de injeção de O<sub>3</sub> em silos

Objetivou-se com este caso comparar a injeção de O<sub>3</sub> em grãos de milho, pela base do silo e por meio de sondas, assim como encontrar um valor para velocidade de injeção que permitisse obter uma concentração de O<sub>3</sub> maior que 50 ppm, considerada mínima para uma eficiente conservação do grão.

A Figura 8 apresenta a comparação entre as curvas de concentração obtidas pela simulação de um caso com injeção de ozônio pela base a uma velocidade de 0,03 m s<sup>-1</sup> e concentração de 100 ppm e pela extrapolação dos dados obtidos por Kells *et al.* (2001) que obteve uma queda de 1 ppm de O<sub>3</sub> a cada 0,3 m na direção axial (z).

Observa-se pela Figura 8 que existe uma diferença entre os valores obtidos na simulação e a extrapolação dos valores obtidos por Kells *et al.* (2001). Essa diferença pode ser explicada pela diferença nas propriedades físicas utilizadas neste estudo e as utilizadas por Kells *et al.* (2001), as quais não foram relatadas. Outra justificativa é a extrapolação das medidas, já que Kells *et al.* (2001) trabalharam com uma coluna de apenas 2,7 m de altura, 0,5 m de raio e injeção de 50 ppm de O<sub>3</sub>, enquanto neste

trabalho, a simulação foi realizada para um silo típico com 16 m de altura, 6 m de raio e injeção de 100 ppm de O<sub>3</sub>.

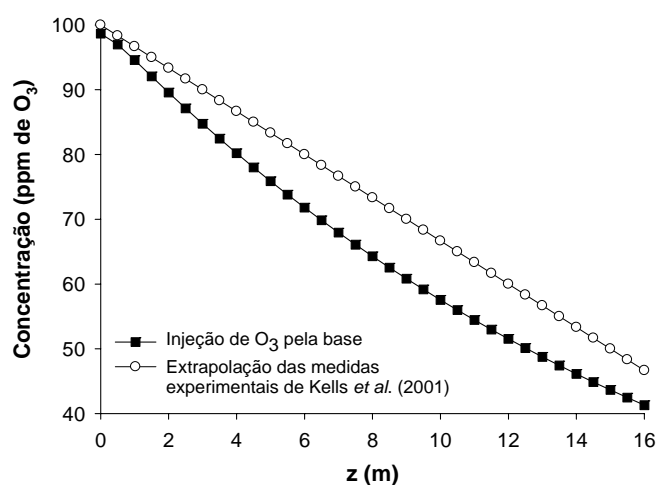


Figura 8 – Perfis de concentração axial (z) do gás ozônio (ppm) no silo.

A Figura 9 apresenta a comparação entre as linhas de corrente para injeção de um mesmo fluxo de gás ozônio ( $1,0052 \text{ kg s}^{-1}$ ) pela base (a) e por sonda (b).

Comparando-se as Figuras 9a e 9b, observa-se que, para o primeiro caso, não há variação da velocidade em toda extensão da coluna (escoamento unidimensional), enquanto que para o segundo caso, as velocidades são elevadas nas regiões próximas às perfurações da sonda e baixas no restante da coluna. No caso da Figura 9b, para que o gás atinja as partes inferiores do silo é necessário que se aumente a velocidade.

A queda de pressão obtida na injeção de O<sub>3</sub> pela base do silo e por sonda foi de 268,1 Pa e 157,6 Pa, respectivamente. No caso de injeção pela base, a perda de carga é maior porque o gás injetado percorre toda a extensão do meio poroso. Por outro lado, quando injetado por sonda, o gás percorre menores distâncias no meio poroso e, mesmo apresentando velocidades elevadas próximo à sonda, a queda de pressão é menor. Neste caso, a contribuição da força resistiva é mais importante que a energia cinética.

A Figura 10 apresenta a distribuição de concentração de O<sub>3</sub> em planos horizontais do silo com injeção pela base (a) e por sonda (b).

A Figura 11 apresenta a comparação entre as isosuperfícies com concentração de 50 ppm por meio da injeção de ozônio pela base (a) do silo e por sonda (b).

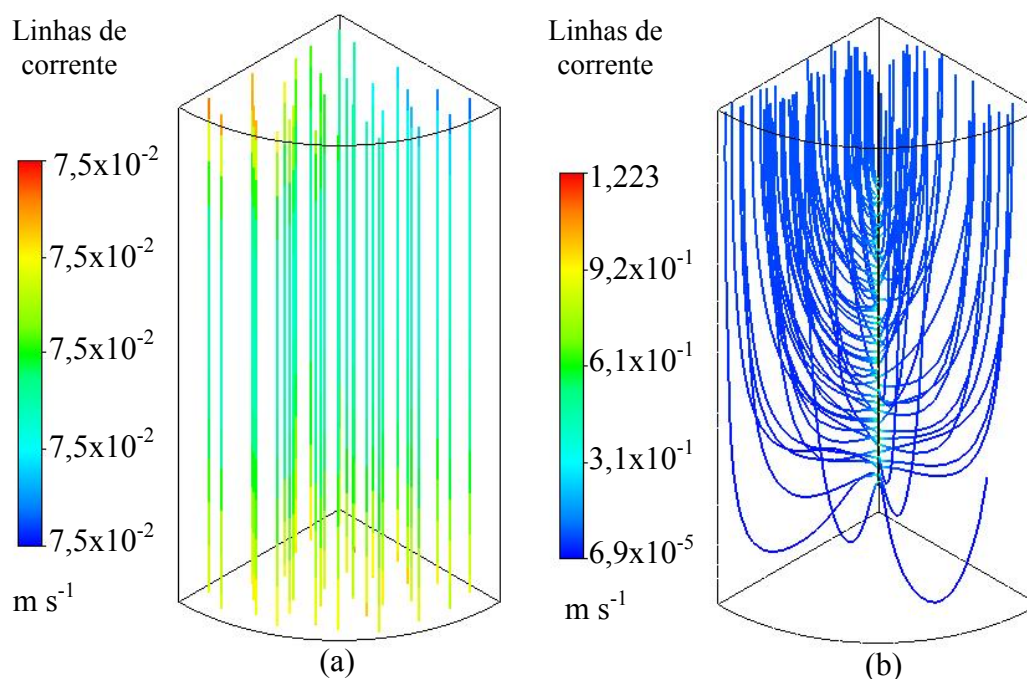


Figura 9 – Linhas de corrente no silo com injeção pela base (a) e por sonda (b).

Observa-se pelas Figuras 10 e 11 que existe uma grande diferença na concentração de O<sub>3</sub> ao longo do silo entre as duas formas de injeção, considerando a injeção de um mesmo fluxo de massa de O<sub>3</sub>. Obteve-se 78,125 % da massa de grãos de milho com concentração acima de 50 ppm de O<sub>3</sub> quando a injeção foi realizada pela base (Figura 11a). Por outro lado, quando o O<sub>3</sub> foi injetado por sonda, obteve-se somente 47,2 % da massa de grãos com concentração acima de 50 ppm de O<sub>3</sub> (Figura 11b). Portanto, conclui-se que, para um mesmo fluxo de massa de O<sub>3</sub>, a melhor forma de injeção é pela base. Verificou-se que, para o caso onde a injeção do O<sub>3</sub> foi feita pela base do silo a uma velocidade de 0,03 m s<sup>-1</sup>, a concentração de O<sub>3</sub> em 95 % da massa de grãos foi inferior à dose letal mínima de 50 ppm para insetos (Kells *et al.*, 2001) (Figura 8). Dessa forma, buscou-se uma velocidade limite para que 95 % da massa de grãos ficasse a uma concentração maior que 50 ppm de ozônio. A Figura 12 apresenta a comparação entre diferentes velocidades de injeção do O<sub>3</sub> pela base da coluna.

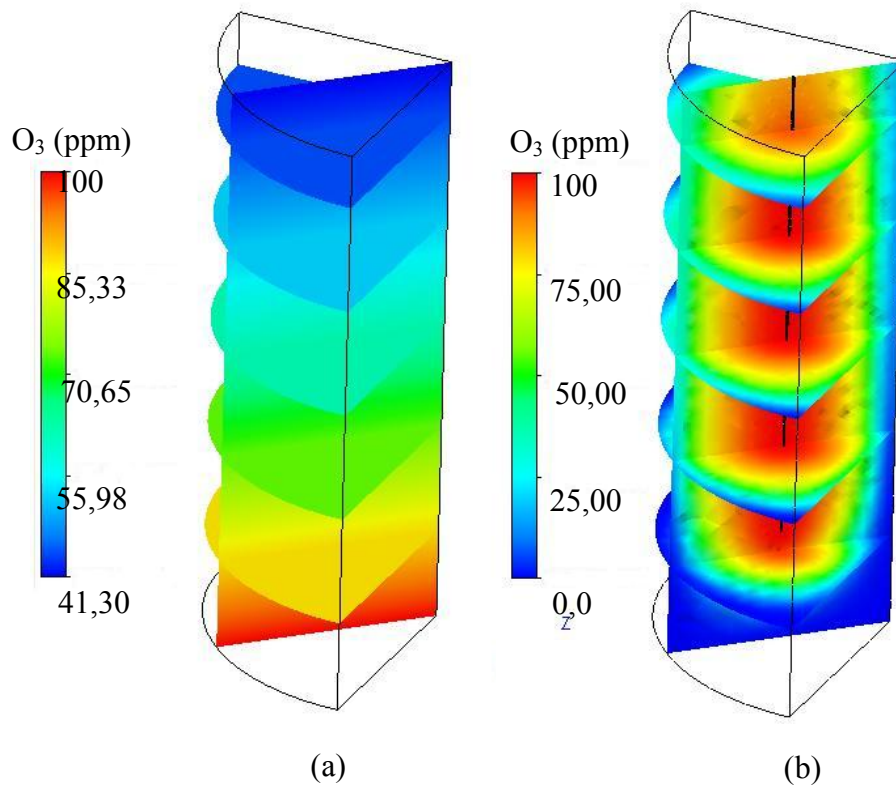


Figura 10 – Distribuição de concentração de  $O_3$  em planos horizontais do silo com injeção pela base (a) e por sonda (b).

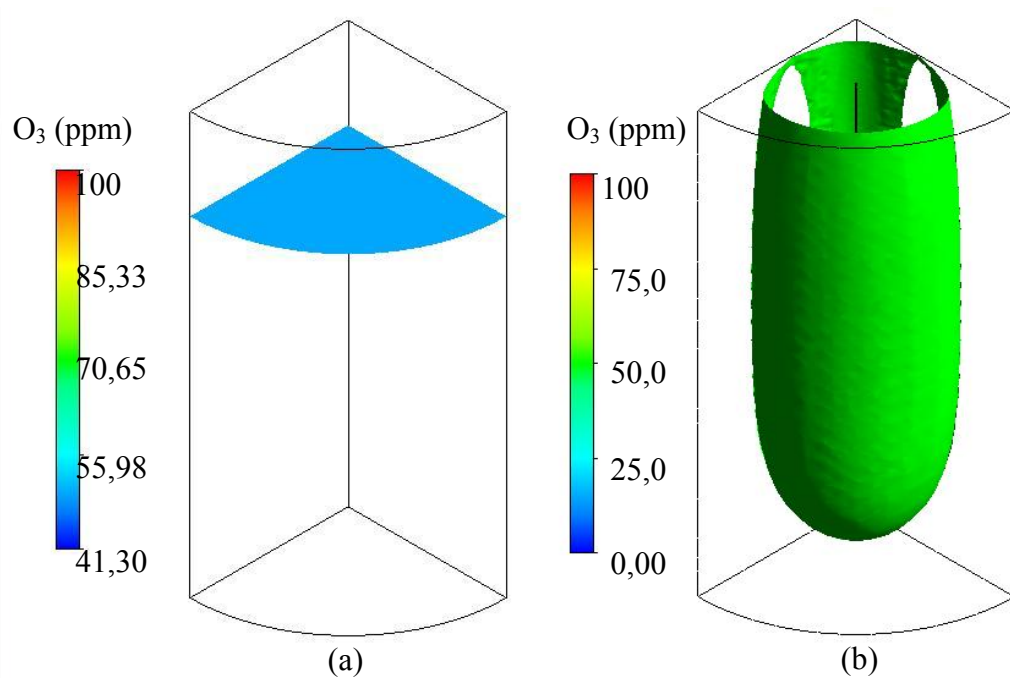


Figura 11 – Isosuperfícies de concentração de 50 ppm no silo para injeção do gás ozônio pela base (a) e por sonda (b).

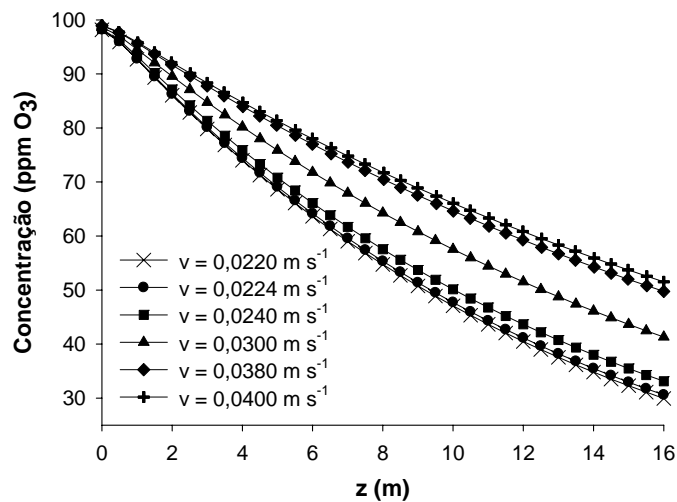


Figura 12 – Comparação do perfil de concentração do O<sub>3</sub> em diferentes velocidades de injeção pela base da coluna.

Analisando os dados obtidos por meio das simulações, obteve-se a porcentagem do volume da massa de grãos acima da concentração de 50 ppm de O<sub>3</sub> (Tabela 3) para cada uma das velocidades de injeção apresentadas na Figura 12.

A partir da análise da Figura 12 e da Tabela 3, conclui-se que a velocidade de injeção para que se tenha uma concentração de O<sub>3</sub> superior a 50 ppm em 95 % da massa de grãos deve ser, no mínimo, de 0,0380 m s<sup>-1</sup>.

Tabela 3 – Porcentagem da massa de grãos acima de 50 ppm de O<sub>3</sub> em função da velocidade de injeção

Velocidade (m s <sup>-1</sup> )	Porcentagem do volume (%)
0,0300	78,125
0,0380	96,875
0,0400	100

Assim como realizado no caso da injeção de O<sub>3</sub> pela base do silo, encontrou-se o fluxo de massa mínimo para que 95 % da massa de grãos esteja a uma concentração maior que 50 ppm ao final da injeção. A Figura 13 apresenta a comparação entre as isosuperfícies com concentração de 50 ppm de ozônio para a injeção de 1,0052 kg s<sup>-1</sup> (a) e 9,5 kg s<sup>-1</sup> (b). O valor de 1,0052 kg s<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub> corresponde ao mesmo fluxo de massa para a injeção de ozônio pela base a uma velocidade de 0,03 m s<sup>-1</sup>.

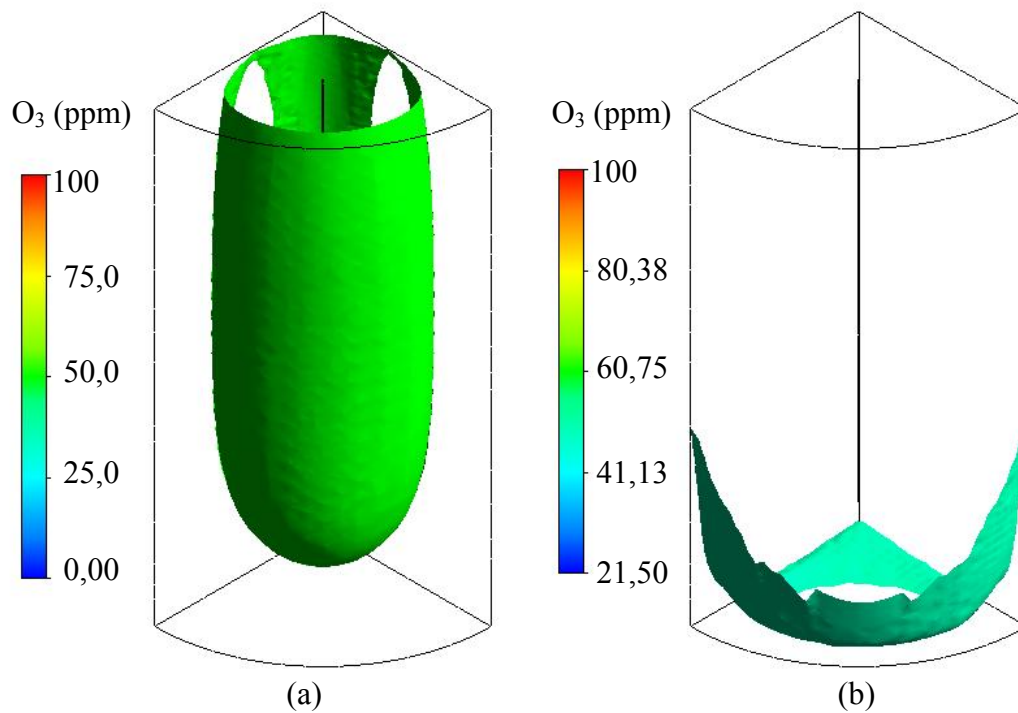


Figura 13 – Isosuperfícies de concentração 50 ppm no silo para a injeção de 1,0052 kg s<sup>-1</sup> (a) e 9,5 kg s<sup>-1</sup> (b) de ozônio.

Analisando os dados obtidos por meio das simulações, obteve-se a porcentagem do volume da massa de grãos com concentração de O<sub>3</sub> acima de 50 ppm. Apenas 47,2 % da massa de grãos apresentou concentração de O<sub>3</sub> superior a 50 ppm quando o fluxo de massa foi definido a 1,0052 kg s<sup>-1</sup> (Figura 13a). Para o fluxo de massa de 9,5 kg s<sup>-1</sup>, obteve-se 95,9 % da massa de grãos com uma concentração de O<sub>3</sub> superior a 50 ppm (Figura 13b) sendo que este foi o fluxo mínimo para atingir essa porcentagem. Portanto, conclui-se que o fluxo de massa injetado por sonda para que se tenha uma concentração de O<sub>3</sub> em 95 % da massa de grãos superior a 50 ppm deve ser, no mínimo, de 9,5 kg s<sup>-1</sup>.

## 5. CONCLUSÕES

Um modelo para simular o transporte de gás ozônio em uma coluna de milho foi apresentado e discutido neste trabalho. Técnicas de mecânica dos fluidos computacional, utilizando o programa computacional CFX, foram utilizadas para solucionar as equações do modelo proposto. As simulações foram realizadas e os dados foram comparados com soluções analíticas e valores experimentais.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

- O modelo proposto para a injeção de  $O_3$  em leito fixo de milho que leva em consideração a cinética de primeira ordem para a decomposição do  $O_3$  obtida por Santos (2008), e o modelo sugerido para a cinética de saturação do  $O_3$  apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001).
- O modelo de convecção-difusão-reação de  $O_3$ , implementado no programa CFX usando técnicas de CFD, foi validado e pode ser usado para estudar sistemas de injeção deste gás em uma massa de grãos de milho.
- Os sistemas de injeção pela base e por sonda apresentam diferenças em relação à concentração final de  $O_3$  na coluna para um mesmo fluxo de massa aplicado. O sistema de injeção pela base mostrou-se mais eficaz.
- Os fluxos de massa de  $O_3$  mínimos nos sistemas de injeção pela base e por sonda para que se obtenha uma concentração mínima de 50 ppm de  $O_3$  em 95 % da massa de grãos são de  $1,27 \text{ kg s}^{-1}$  e  $9,50 \text{ kg s}^{-1}$ , respectivamente.
- Os modelos propostos são coerentes e podem ser utilizados em outros estudos de sistemas de injeção de ozônio em grãos, tais como recirculação.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSYS. **ANSYS CFX 11 (Program and Program Documentation**, Release 11.0, ANSYS Inc. 2007.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, 450p.

DHANDAPANI, B.; OYAMA, S. T. Gas phase ozone decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, p. 129-166, 1997.

HERBIN, R. An Error Estimate for a Finite Volume Scheme for a Diffusion-Convection Problem on a Triangular Mesh. **Numerical Methods in Partial Differential Equations**, vol. 11, pp. 165-173, 1995.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E.; WOLOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, p. 371-383, 2001.

KIM, J. G.; YOUSEF, A. E.; DAVE, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: A review. **Journal of Food Protection**, 62(9), 1071–1087, 1999.

MARTINS, M. A.; OLIVEIRA, L. S.; BURGARELLI, D.; VALLE, R. M. Error estimation and adaptivity for finite volume methods on unstructured triangular meshes: elliptic heat transfer problems. **Numerical Heat Transfer Part B - Fundamentals**, v. 42, n. 5, p. 461-483, 2002.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2002, 192p.

NATARAJAN, S.; ZHANG, C.; BRIENS, C. Numerical simulation and experimental verification of gas flow through packed beds. **Powder Technology**, v. 152, p. 31-40, 2005.

PADIN, S.; BELLO, G. D.; FABRIZIO, M. Grain loss caused by *Tribolium castaneum*, *Sitophilus oryzae* and *Acanthoscelides obtectus* in stored durum wheat and beans treated with *Beauveria bassiana*. **Journal of Stored Products Research**, v.38, p.69-74, 2002.

ROZADO, A. F.; FARONI, L. R. A.; URRUCHI, W. M. I.; GUEDES, R. N. C.; PAES, J. L. Aplicação de ozônio contra *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum* em milho armazenado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n. 3, jun. 2008.

SANTOS, J. E. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. UFV, 2008. 54 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola).

## CONCLUSÕES GERAIS

Por meio dos resultados apresentados e discutidos no estudo da convecção-difusão unidimensional, considerando as condições de contorno do problema, conclui-se que o número de Péclet possui uma relação inversamente proporcional ao gradiente de concentração entre a entrada e a saída da coluna. Para os casos em que elevados gradientes de concentração forem verificados, um refinamento de malha deve ser efetuado.

Em transportes unidimensionais caracterizados como de difusão-reação, em que avaliaram-se os efeitos do módulo de Thiele, considerando as condições de contorno do problema, conclui-se que o módulo de Thiele possui uma relação diretamente proporcional ao gradiente de concentração entre a entrada e a saída da coluna. Para a aplicação do O<sub>3</sub> apenas por difusão, verifica-se que este gás decompõe-se muito rápido quando comparado com a velocidade com que se difunde pela massa de grãos, portanto deve ser aplicado por um fluxo convectivo. Assim, a injeção de gás ozônio é caracterizada, necessariamente, como um processo de convecção-reação.

Considerando os resultados apresentados e discutidos da injeção de ozônio em um leito fixo de milho, conclui-se que o modelo proposto apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais obtidos por Kells *et al.* (2001) e que o modelo de saturação-decomposição do ozônio implementado é válido, possibilitando a simulação de sistemas de injeção de ozônio em colunas preenchidas com milho.

As duas formas de injeção de O<sub>3</sub> em um silo, pela base e por sondas, foram avaliadas. Os dois sistemas de injeção apresentam diferenças em relação à concentração final de O<sub>3</sub> na coluna para um mesmo fluxo de massa aplicado. A injeção pela base mostrou-se melhor que a injeção por sonda quando foi aplicado um fluxo de massa de 1,0052 kg s<sup>-1</sup> de O<sub>3</sub>.

Os fluxos de massa de O<sub>3</sub> mínimos nos sistemas de injeção pela base e por sonda para que se obtenha uma concentração mínima de 50 ppm de O<sub>3</sub> em 95 % da massa de grãos são de 1,27 kg s<sup>-1</sup> e 9,50 kg s<sup>-1</sup>, respectivamente.

As informações obtidas no presente trabalho e os modelos propostos poderão ser utilizados em outros estudos de sistemas de injeção de ozônio em grãos, tais como recirculação.