

MARCUS VINÍCIUS DE ASSIS SILVA

**MODELAGEM EM CFD DO ESCOAMENTO DO GÁS OZÔNIO EM GRÃOS
DE ARROZ**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S586m
2018
Silva, Marcus Vinicius de Assis, 1992-
Modelagem em CFD do escoamento do gás ozônio em
grãos de arroz / Marcus Vinicius de Assis Silva. – Viçosa, MG,
2018.
ix, 70 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Lêda Rita D Antonino Faroni.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Arroz - Armazenamento. 2. Ozonização. 3. Mecânica
dos fluídos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Agrícola. II. Título.

CDD 22. ed. 633.1868

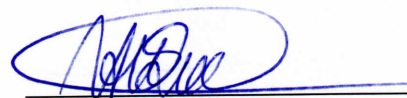
MARCUS VINÍCIUS DE ASSIS SILVA


**MODELAGEM EM CFD DO ESCOAMENTO DO GÁS OZÔNIO EM GRÃOS
DE ARROZ**

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: 16 de julho de 2018.


Geice Paula Villibor


Adalberto Hipólito de Sousa
(Coorientador)


Lêda Rita D'Antonino Faroni
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e força que me dá todos os dias.

À minha mãe Maria Eunice e meu pai José Geraldo, pelo amor, apoio, ensinamentos, e exemplo de vida a ser seguido.

À vovó Maria e vovô Vitório pelas orações

Aos meus irmãos, Míriam e Mailson pela torcida e carinho de sempre.

Aos meus tios(as) e primos(as) por estarem sempre dispostos a ajudar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

À Prof^a. Leda Rita D'Antonino Faroni pelas orientações tanto na iniciação científica, quanto no mestrado e principalmente por acreditar na minha capacidade.

Ao meu coorientador, Prof^o. Márcio Arêdes Martins, pela dedicação e ensinamentos nas disciplinas ministradas e por me apresentar a mecânica dos fluidos computacional (CFD).

Ao meu coorientador Prof^o. Adalberto Hipólito de Sousa, pelas orientações, grande ajuda ao redigir o texto e por sempre me acompanhar e torcer pelo sucesso do trabalho.

Ao doutorando Daniel que sempre esteve disposto a me ajudar com as análises em CFD, interpretações dos resultados e escrita do texto, mesmo estando em intercâmbio na Alemanha.

Ao Prof^o Cecon pela ajuda com a estatística.

Aos meus colegas do laboratório Patrícia, Maria Suely, Luis Viteri, Lucas, Arthur, Ailyn, Eridiane, Jéssica e Samuel pela solidariedade e companheirismo ao longo do curso.

Ao Felipe da MEC pela amizade e companheirismo no curso, à minha amiga Érika por sempre torcer pelo sucesso do trabalho, aos amigos e companheiros da República

KGB: Nelson Ônedý, Wanderson, Pedro e Tiago Brinatt e também os colegas da República BTL.

Ao assistente de laboratório Lucas, sempre pronto a ajudar no preparo de reagentes e na tradução dos artigos.

Aos técnicos administrativos José Geraldo e Edson pelas conversas e ajudas do dia-a-dia.

Á Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela grande oportunidade.

BIOGRAFIA

MARCUS VINICIUS DE ASSIS SILVA, filho de José Geraldo da Silva e Maria Eunice de Assis Silva, nasceu na cidade de Barbacena, Estado de Minas Gerais, em 12 de setembro de 1992.

Realizou o ensino médio no Instituto Federal de Minas Gerais, habilitando-se Técnico em Metalurgia

Em 2011 iniciou o curso de Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em julho de 2016.

Em agosto de 2016, iniciou o mestrado em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de armazenamento e processamento de produtos agrícolas.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	4
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	9
CAPITULO 1	11
TRANSPORTE DIFUSIVO-REATIVO DO GÁS OZÔNIO EM GRÃOS DE ARROZ	11
Resumo	11
1. Introdução	12
2. Metodologia.....	13
2.1 Obtenção do Ozônio	13
2.2 Procedimento experimental	14
2.3 Modelagem e simulação	15
2.4 Análise estatística	21
3 Resultados e discussão.....	23
3.1 Fluidodinâmica do escoamento	23
3.2 Constante de decomposição e coeficiente de difusão do ozônio	25
4 Conclusão	31
5 Referências	32
CAPITULO 2	39

Resumo	39
1 Introdução.....	40
2. Metodologia.....	42
2.1. Obtenção do gás ozônio	42
2.2 Insetos	42
2.3 Procedimento Experimental.....	43
2.4 Modelagem e simulação	44
3 Análise Estatística.....	50
4. Resultados e discussão.....	52
4.1 Coeficiente de transferência de massa e constante de reação do gás ozônio	52
4.2 Injeção do gás ozônio em um silo.....	56
5 Conclusão	61
6 Referências	62
CONCLUSÃO GERAL	70

RESUMO

SILVA, Marcus Vinicius Assis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Modelagem em CFD do escoamento do gás ozônio em grãos de arroz.** Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Coorientadores: Márcio Arêdes Martins e Adalberto Hipólito de Sousa.

O gás ozônio (O_3) se apresenta como um método alternativo ao uso de produtos químicos para o controle de insetos-praga de grãos armazenados. O objetivo deste estudo foi prever os parâmetros que descrevem o escoamento livre e escoamento forçado do O_3 num leito fixo de grãos de arroz. Para a investigação utilizou-se a técnica de CFD (Computational Fluid Dynamics) afim de determinar a constante de decomposição, o coeficiente efetivo de difusão, a constante de reação e o coeficiente de transferência de massa do gás O_3 em grãos de arroz. No estudo do escoamento livre do gás ozônio, os grãos foram submetidos a um processo de fumigação na concentração de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ de O_3 em um protótipo que foi uma adaptação da célula de diafragma. Dados de concentração do gás O_3 foram monitorados em um ponto sobre a camada de grãos, num intervalo de 10 min. Paralelo ao procedimento experimental, foi feita a modelagem em CFD do escoamento do gás O_3 . Os parâmetros de ajuste utilizados para alimentar o modelo em CFD foram a difusividade efetiva e a constante de decomposição do gás O_3 em grãos de arroz. No estudo do escoamento forçado do gás ozônio, os grãos de arroz foram submetidos a um tratamento com gás na concentração de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ e vazão específica de $0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, em concentração letal para *Sitophilus zeamais* Mots. Uma massa de 4 kg de grãos foi tratada em um protótipo de PVC na forma de uma coluna cilíndrica. Para avaliar a mortalidade dos insetos, gaiolas ($15,0 \times 3,5 \text{ cm}$) contendo 100 g de arroz com casca e 50 insetos adultos de *S. zeamais* foram dispostas no topo da coluna de grãos. A concentração do gás O_3 foi monitorada em um ponto acima da camada de grãos, a cada 12 h. O escoamento forçado do gás também foi modelado em CFD. Os parâmetros utilizados para alimentar o modelo e promover o ajuste aos dados experimentais foram o coeficiente de transferência de massa e a constante de reação do gás ozônio com os grãos de arroz. Adicionalmente, por meio da modelagem ajustada, foi feita uma simulação da injeção de gás O_3 em um silo com capacidade estática de 76 toneladas de arroz. Os valores encontrados para os parâmetros que descrevem o escoamento livre do gás ozônio foram a constante de decomposição de $0,00167 \text{ s}^{-1}$ e a difusividade efetiva $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Para o escoamento forçado do gás ozônio na coluna de grãos de arroz verificou-se mortalidade de 100% dos insetos no sexto dia, quando a

concentração do ar intergranular atingiu $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. O coeficiente de transferência de massa foi de $0,5 \text{ m s}^{-1}$ e a constante de reação foi de $0,45 \text{ s}^{-1}$. Na concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ é possível tratar 76 toneladas de grãos em um período de 9 dias.

ABSTRACT

SILVA, Marcus Vinicius Assis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **CFD modeling of the ozone gas flow through rice grains.** Advisor: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Co-advisors: Márcio Arêdes Martins and Adalberto Hipólito de Sousa.

The ozone gas (O_3) is an alternative to the use of chemicals when controlling pest-insects in stored grains. The objective of this study was to predict parameters that describe both natural and forced flows of ozone gas, through a fixed bed of rice grains. For this investigation, the CFD (Computational Fluid Dynamics) technique was applied to determine the decomposition rate constant, effective diffusion coefficient, reaction constant, and mass transfer coefficient of the ozone gas in rice grains. For the natural flow study, grains inside a prototype adapted from a diaphragm cell were fumigated with ozone at a concentration of 2.2 mg L^{-1} . Data on gas concentration were monitored at a spot above the grain layer every 10 minutes. Simultaneously to the experimental procedure, the CFD modeling of the gas flow was drawn, using the effective diffusivity and the decomposition rate constant of the ozone in rice grains as input parameters. For the forced flow study, 4 kg of rice grains were treated with ozone gas at a concentration of 2.2 mg L^{-1} , and specific flow rate of $0.5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, inside a cylindrical column prototype made of PVC. This concentration is lethal for *Sitophilus zeamais* Mots. To assess the mortality of these insects, cages with dimensions of $15.0 \times 3.5 \text{ cm}$ were used, each one containing 100 g of unhusked rice, and 50 adult insects placed on top of the grain column. The ozone gas concentration was monitored at a spot above the grain layer every 12 h. The forced gas flow was also modeled by CFD, using the mass transfer coefficient, and the reaction constant of ozone with the rice grains to feed in the model and adjust it to the experimental data. Additionally, through fitted modeling, a simulation of gas injection in a silo with a static capacity of 76 tons of rice was carried out. The resulting values obtained for the parameters describing the ozone gas natural flow were the decomposition rate constant of 0.00167 s^{-1} , and the effective diffusivity of $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In the forced flow through the grain column, 100% of the insects died on the sixth day, when the concentration of ozone gas in the inter-grain air reached 0.1 mg L^{-1} . The value of the mass transfer coefficient was 0.5 m s^{-1} , and the reaction constant was 0.45 s^{-1} . At the concentration of 0.3 mg L^{-1} , it was observed that it is possible to treat 76 tons of rice grains in 9 days.

INTRODUÇÃO GERAL

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos cultivos mais antigos e importantes no mundo, servindo como alimento básico para mais da metade da população mundial (AghaAlikhani et al., 2013 e Muthayya et al., 2014). Para garantir a regularidade no abastecimento, estabilizar os preços e preservar a qualidade dos grãos faz-se necessário o uso de técnicas de pós-colheita, tais como secagem, armazenamento, resfriamento e manejo integrado de pragas (Brooker et al., 1992). Ao longo do período de armazenagem os grãos ficam vulneráveis ao ataque de insetos-praga, os quais ocasionam danos, refletindo na perda de qualidade e quantidade do produto armazenado (Oerke et al., 2006; Hamdi et al., 2017; López Castilho et al., 2018).

Entre as espécies de pragas que atacam os grãos de arroz, destacam-se *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), *Sitophilus zeamais* Mots. e *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) (Carvalho et al., 2012). O controle dos insetos-praga em grãos de cereais é uma tarefa que tem se tornado complexa em razão da resistência adquirida aos inseticidas convencionais por algumas populações de insetos-praga (Collins et al., 2005; Lorini et al., 2007; Pimentel et al., 2009). O gás ozônio (O₃) se apresenta como um fumigante alternativo para o controle de insetos-praga de grãos armazenados. O ozônio (O₃), a forma triatômica do oxigênio (O₂), além de ser um poderoso agente oxidante (Glaze e Kang, 1988; McKenzie et al., 1997; Choi et al., 2002) possui grande capacidade de desinfecção e esterilização. Em 2001 foi classificado pela Food and Drug Administration (FDA), nos Estados Unidos, como sanitizante seguro para utilização em alimentos, já que o seu produto de degradação, o oxigênio, não é tóxico (Gabler et al., 2010).

Na indústria de processamento de alimentos, o gás ozônio tem sido utilizado para a descontaminação de diversos produtos, incluindo frutas e vegetais (Horvitz et al., 2014).

No setor de armazenamento de grãos, o gás ozônio se destaca como uma estratégia potencial para o controle de insetos-praga (Kells et al., 2001; Pereira et al., 2008; Souza et al., 2008; Isikber et al., 2015), fungos e degradação de micotoxinas (Khadre et al., 2001; Tiwari et al., 2010; Alencar et al., 2012; Brodowska et al., 2017). A utilização do gás ozônio como agente protetor não modifica a qualidade dos grãos tratados e seus subprodutos (Kells et al., 2001; Mendez et al., 2003; Dubois et al., 2006; Pereira et al., 2007; Tiwari et al., 2010).

De forma geral, o comportamento dos fumigantes no armazenamento de grãos é pouco conhecido (Collins et al., 2010). Estudar a distribuição do gás ozônio numa massa de grãos e entender os parâmetros que afetam essa distribuição é de fundamental importância para a otimização de seu uso como fumigante em aplicações que envolvem grandes volumes de grãos. Em decorrência do alto custo de testes experimentais em escala comercial, ferramentas de simulação computacional a exemplo do CFD (Computational Fluid Dynamics) são alternativas que possibilitam a realização de análises comparativas em diferentes campos de estudo (Norton et al., 2007; Blocken et al., 2015).

O CFD tem sido usado em investigações de processos de transferência de calor e massa na secagem de grãos de arroz (ElGamal et al., 2017), dispersão de pesticidas (Baetens et al., 2007) e para compreender a distribuição do fluxo de ar em sistemas de armazenamento de arroz e milho para diferentes configurações da massa de grãos (Lawrence et al., 2001; Olatunde et al., 2016). Além disso, a técnica de CFD tem se mostrado eficiente para estudos de transporte de massa com reação em meios porosos (Bhattacharai et al., 2015 e Isa et al., 2016). Isa et al. (2016) utilizaram o CFD para compreender a distribuição do gás fosfina em silos cilíndricos verticais na operação de expurgo de grãos de trigo e Bhattacharai et al. (2015) para entender a distribuição e o comportamento do escoamento do gás O_3 durante o pré-tratamento de palha de trigo.

Este trabalho teve por objetivo utilizar a técnica de CFD para investigar os mecanismos de transporte atuantes no escoamento do gás ozônio na célula de diafragma e, a partir dessa análise, prever os parâmetros de transporte do gás ozônio na massa de grãos, tais como constante de decomposição e coeficiente efetivo de difusão com base em dados experimentais. Objetivou-se ainda ajustar um modelo em CFD para explicar a dinâmica do escoamento forçado do gás ozônio em concentração letal para *S. zeamais*, em uma massa de grãos de arroz; estimar o coeficiente de transferência de massa e a constante de reação do ozônio com os grãos de arroz; e, por fim, simular a injeção de ozônio em um silo cilíndrico vertical de capacidade estática de 76 toneladas de arroz, visando propor uma concentração e tempo necessário para o controle do *S. zeamais*.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.A.; SOARES, N.F.F.; SILVA, W.A. & CARVALHO, M.C.S. Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 4, p. 899-905, 2012.
- AGHAALIKHANI, M.; KAZEMI-POSHTMASARI, H. & HABIBZADEH, F. Energy use pattern in rice production: A case study from Mazandaran province, Iran. **Energy Conversion and Management**, v. 69, p. 157-162, 2013.
- BAETENS, K.; NUYTENS, D.; VERBOVEN, P.; DE SCHAMPHELEIRE, M., NICOLAI, B. & RAMON, H. Predicting drift from field spraying by means of a 3D computational fluid dynamics model. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 56, n. 2, p. 161-173, 2007.
- BHATTARAI, S.; BOTTENUS, D.; IVORY, C. F.; GAO, A. H.; BULE, M.; GARCIA-PEREZ, M. & CHEN, S. Simulation of the ozone pretreatment of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 78-87, 2015.
- BLOCKEN, B. Computational Fluid Dynamics for urban physics: Importance, scales, possibilities, limitations and ten tips and tricks towards accurate and reliable simulations. **Building and Environment**, v. 91, p. 219-245, 2015.
- BRODOWSKA, A.J.; NOWAK, A. & SMIGIELSKI, K. Ozone in the food industry: principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: **An overview. Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. p. 1-26, 2017.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA; F. W. & HALL, C. W. Grain Production, Preservation, and Trade. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Springer Science & Business Media, p. 1-17, 1992.
- CARVALHO, M. O.; PIRES, I.; BARBOSA, A.; BARROS, G.; RIUDAVETS, J.; GARCIA, A. C., & NAVARRO, S. The use of modified atmospheres to control

Sitophilus zeamais and Sitophilus oryzae on stored rice in Portugal. **Journal of Stored Products Research**, v. 50, p. 49-56. 2012.

CHOI, H.; LIM, H. N.; KIM, J.; HWANG, T. M. & KANG, J. W. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 57, n. (1-2), p. 81-98, 2002.

COLLINS, P. J. Research on stored product protection in Australia: a review of past, present and future directions. **Julius-Kühn-Archiv**, n. 425, p. 3, 2010.

COLLINS, P. J.; DAGLISH, G. J.; PAVIC, H. & KOPITTKER, R. A. Response of mixed-age cultures of phosphine-resistant and susceptible strains of lesser grain borer, *Rhyzopertha dominica*, to phosphine at a range of concentrations and exposure periods. **Journal of Stored Products Research**, v. 41 n. 4, p. 373-385, 2005.

DUBOIS, M.; COSTE, C.; DESPRES, A. G.; EFSTATHIOU, T.; NIO, C.; DUMONT, E. & PARENT-MASSIN, D. Safety of Oxygreen®, an ozone treatment on wheat grains. Part 2. Is there a substantial equivalence between Oxygreen-treated wheat grains and untreated wheat grains?. **Food Additives and Contaminants**, v. 23, n.1, p. 1-15, 2006.

ELGAMAL, R. A.; KISHK, S. S. & ELMASRY, G. M. Validation of CFD models for the deep-bed drying of rice using thermal imaging. **Biosystems Engineering**, v. 161, p. 135-144, 2017.

FDA, U. S. et al. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. Federal Register, v. 66, n. 123, p. 33829-33830, 2001.

GABLER, F.M.; SMILANICK, J.L.; MANSOUR, M.F. & KARACA, H. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 55 n. 2, p. 85-90, 2010.

GLAZE, W. H. & KANG, J. W. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: laboratory studies. **Journal (American Water Works Association)**, p. 57-63, 1988.

HAMDI, S. H.; ABIDI, S.; SFAYHI, D.; DHRAIEF, M. Z.; AMRI, M.; BOUSHIH, E., & JEMÂA, J. M. B. Nutritional alterations and damages to stored chickpea in relation with the pest status of *Callosobruchus maculatus* (Chrysomelidae). **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 20, n. 4, p. 1067-1076, 2017.

HORVITZ, S. & CANTALEJO, M. J. Application of ozone for the postharvest treatment of fruits and vegetables. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 54 n. 3, p. 312-339, 2014.

ISIKBER, A. A. & ATHANASSIOU, C. G. The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in storage products. **Journal of Stored Products Research**, v. 64, p. 139-145, 2015.

ISA, Z.M.; FARRELL, T.W.; FULFORD, G.R. & KELSON, N.A. Mathematical modelling and numerical simulation of phosphine flow during grain fumigation in leaky cylindrical silos. **Journal of Storage Products Research**, v. 67, p. 28-40, 2016.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E. & KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 9, p. 1242-1252, 2001.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E. & WOLOSOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 4, p. 371-383, 2001.

LAWRENCE, J. & MAIER, D. E. Three-dimensional airflow distribution in a maize silo with peaked, levelled and cored grain mass configurations. **Biosystems Engineering**, v. 110, n. 3, p. 321-329, 2011.

LÓPEZ-CASTILLO, L. M.; SILVA-FERNÁNDEZ, S. E.; WINKLER, R.; BERGVINSON, D. J.; ARNASON, J. T. & GARCÍA-LARA, S. Postharvest insect resistance in maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 77, p. 66-76, 2018.

LORINI, I.; COLLINS, P. J.; DAGLISH, G. J.; NAYAK, M. K. & PAVIC, H. Detection and characterisation of strong resistance to phosphine in Brazilian *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrychidae). **Pest Management Science**, v. 63, n. 4, p. 358-364, 2007.

MENDEZ, F.; MAIER, D. E.; MASON, L. J. & WOLOSHUK, C. P. Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. **Journal of Stored Products Research**, v. 39, n. 1, p. 33-44, 2003.

MCKENZIE, K. S.; SARR, A. B.; MAYURA, K.; BAILEY, R. H.; MILLER, D. R.; ROGERS, T. D. & PHILLIPS, T. D. Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone. **Food and Chemical Toxicology**, v. 35, n. 8, p. 807-820, 1997.

MUTHAYYA, S.; SUGIMOTO, J. D.; MONTGOMERY, S. & MABERLY, G. F. An overview of global rice production, supply, trade, and consumption. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1324, n. 1, p. 7-14, 2014.

NORTON, T.; SUN, D. W.; GRANT, J.; FALLON, R., & DODD, V. Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the modelling and design of ventilation systems in the agricultural industry: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2386-2414, 2007.

OERKE, E. C. Crop losses to pests. **The Journal of Agricultural Science**, v. 144, n. 1, p. 31-43, 2006.

OLATUNDE, G.; ATUNGULU, G. G. & SADAKA, S. CFD modeling of air flow distribution in rice bin storage system with different grain mass configurations. **Biosystems Engineering**, v. 151, p. 286-297, 2016.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. A., SOUSA, A. H.; URRUCHI, W. I. & PAES J. L. Influência da temperatura da massa de grãos sobre a toxicidade do ozônio a *Tribolium castaneum*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12 n. 5, p. 493-497, 2008.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. A.; URRUCHI, W. I. & ROMA, R.C.C. Efeito imediato e latente da fumigação com ozônio na qualidade dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 32, n. 2, 100-110, 2007.

PIMENTEL, M. A. G.; FARONI, L. D. A.; GUEDES, R. N. C.; SOUSA, A. H. & TÓTOLA, M. R. Phosphine resistance in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 45, n. 1, p. 71-74, 2009.

SOUSA, A. H.; FARONI, L. R. A.; GUEDES, R.N.C.; TÓTOLA, M.R. & URRUCHI, W.I. Ozone as a management alternative against phosphine – resistant insect-pests of stored products. **Journal of Stored Products Research**, v. 44, n. 4, p. 379-385, 2008.

TIWARI, B.K.; BRENNAN, C.S.; CURRAN, T.; GALLAGHER, E.; CULLEN, P.J. & O'DONNELL, C.P. Application of ozone in grain processing. **Journal of cereal Science**, v. 51, n. 3, p. 248-255, 2010.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CFD	Computational Fluid Dynamics
RMSE	Resíduo Médio Quadrático da Estimativa
NS	Índice de concordância - Nash and Sutcliffe
d_r	Índice refinado de Willmott
O_3	Ozônio
ε_g	Porosidade
ε	Constante da taxa de dissipação de energia devido a turbulência
t	Tempo (s)
ρ_g	Densidade do gás (kg m^{-3})
τ	Tensão viscosa ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$)
v	Velocidade do gás (m s^{-1})
h_m	Coefficiente de transferência de massa (m s^{-1})
k_2	Constante de reação (s^{-1})
A_s	Área superficial específica para o meio poroso.
ω_{O_3}	Fração mássica de ozônio
F	Forças externas atuantes no gás por unidade de volume (N m^{-3})
$D_{\text{eff}}^{O_3}$	Coefficiente efetivo de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ($i = O_3, \text{air}$)
g	Aceleração devido a gravidade (m s^{-2})
k_1	Constante de decomposição (s^{-1})
α	Tortuosidade média dos grãos de arroz
P_g	Pressão total do gás (Pa)
\bar{R}	Constante dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)

μ_t	Viscosidade turbulenta ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
k_g	Permeabilidade do gás no meio poroso (m^2)
\bar{D}_p	Diâmetro médio da partícula (m)
k	Energia cinética de turbulência ($\text{m}^2 \text{s}^{-2}$)
φ	Esfericidade
R	Coefficiente linear de resistência (Pa s m^{-2})
S	Coefficiente quadrático de resistência ($\text{Pa s}^2 \text{m}^{-3}$)
δ_{ij}	Delta de Kronecker
\vec{v}'	Vetor velocidade devido as flutuações temporais causadas pela turbulência (m s^{-1})
\bar{v}	Média temporal do vetor velocidade (m s^{-1})

CAPITULO 1

TRANSPORTE DIFUSIVO-REATIVO DO GÁS OZÔNIO EM GRÃOS DE ARROZ

Resumo

A busca por métodos alternativos ao uso de produtos químicos para o controle de insetos-praga de grãos armazenados estimula o desenvolvimento de novas técnicas que possibilitem a manutenção e preservação da qualidade dos grãos sem representar riscos ao homem e ao ambiente. Uma dessas alternativas é o emprego do gás ozônio (O_3) como fumigante, devido principalmente às características oxidantes e biocidas deste gás. Para investigar os mecanismos de transporte atuantes no escoamento do gás O_3 em grãos de arroz utilizou-se a análise em CFD (Computational Fluid Dynamics) e a partir dessa análise foi possível prever a constante de decomposição e o coeficiente efetivo de difusão do O_3 . Para o experimento, os grãos foram submetidos a um processo de fumigação em um protótipo que foi uma adaptação da célula de diafragma. Dados de concentração de gás ozônio foram monitorados em um ponto imediatamente acima da camada de grãos num intervalo de 10 min. Paralelo ao procedimento experimental foi feita a modelagem do escoamento do gás O_3 utilizando a técnica de CFD. Os parâmetros de ajuste utilizados para alimentar o modelo em CFD foram a difusividade efetiva e a constante de decomposição do gás O_3 em grãos de arroz. Os valores encontrados (constante de decomposição $0,00167\text{ s}^{-1}$ e difusividade $0,01\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) estão na ordem de grandeza para produtos agrícolas.

Palavras-chave: Ozonização, *Oryza sativa*, Mecânica dos Fluidos Computacional, Célula de Diafragma, Armazenamento de grãos.

1. Introdução

O gás ozônio (O_3) se apresenta como uma alternativa à fumigação com fosfina (PH_3) para o controle de insetos-praga de grãos armazenados. O ozônio (O_3), a forma triatômica do oxigênio (O_2), além de ser um poderoso oxidante que possui grande capacidade de desinfecção e esterilização, foi classificado pela Food and Drug Administration, em 2001, nos Estados Unidos, como sanitizante seguro para utilização em alimentos, já que o seu produto de degradação (O_2) não é tóxico (Gabler et al., 2010).

Na indústria de processamento de alimentos, o gás ozônio tem sido utilizado para a descontaminação de diversos produtos, incluindo frutas e vegetais (Horvitz et al., 2014). No setor de armazenamento de grãos, o gás ozônio se destaca como uma estratégia potencial para o controle de insetos-praga (Kells et al., 2001; Pereira et al., 2008; Souza et al., 2008; Isikber et al., 2015), fungos e degradação de micotoxinas (Khadre et al., 2001; Tiwari et al., 2010; Alencar et al., 2012; Brodowska et al., 2017). Vale ressaltar que a fumigação com o gás ozônio não modifica a qualidade dos grãos tratados e seus subprodutos (Kells et al., 2001; Mendez et al., 2003; Dubois et al., 2006; Pereira et al., 2007; Tiwari et al., 2010), desde que sejam obedecidas as dosagens recomendadas.

Estudos para aplicação do gás ozônio em diferentes sistemas de armazenamento de grandes volumes de grãos ainda são realizados de forma empírica, sendo desconhecido o comportamento desse gás na massa de grãos durante a fumigação. De forma geral, o comportamento dos fumigantes no armazenamento de grãos é pouco conhecido. Para caracterizar o transporte no meio poroso, devem ser determinados a constante de decomposição, sorção e o coeficiente de difusão dos fumigantes (Collins, 2010; Isa et al., 2016). Esse entendimento possibilita compreender a dispersão e a reação dos fumigantes sobre os grãos e ajuda na tomada de decisão para determinar o tempo e a concentração a ser empregada numa operação de expurgo.

O uso da mecânica dos fluidos computacional (CFD) para estudos de transporte de massa com reação em meios porosos tem se mostrado como uma técnica eficiente. Estudos já mostraram a utilização de CFD na compreensão da distribuição e comportamento do fluxo do gás O_3 no pré-tratamento de palha de trigo (Bhattarai et al., 2015), para entender a distribuição do fluxo de ar para diferentes configurações de massa de grãos de arroz com diferentes porosidades (Olatunde et al., 2016) e na distribuição de fosfina (PH_3) durante a fumigação de grãos de trigo em silos cilíndricos verticais (Isa et al., 2016).

Este trabalho teve por objetivo utilizar a técnica de CFD para investigar os mecanismos de transporte atuantes no escoamento do gás ozônio na célula de diafragma e a partir dessa análise prever os parâmetros de transporte do gás ozônio na massa de grãos, tais como constante de decomposição e coeficiente efetivo de difusão com base em dados experimentais.

2. Metodologia

2.1 Obtenção do Ozônio

O ozônio foi obtido através do gerador de ozônio O&L3 ORM (Ozone & Life, São José dos Campos, SP, Brasil). O gás foi gerado utilizando-se oxigênio comprimido (pureza mínima de 99,99%) como insumo, com vazão mássica de $0,059 \text{ g s}^{-1}$ e concentração de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$. Na geração do ozônio, o gás oxigênio passa por um reator refrigerado, onde existe uma descarga por barreira dielétrica. Esse tipo de descarga é produzida ao aplicar uma alta voltagem entre dois eletrodos paralelos, tendo entre eles um dielétrico (vidro) e um espaço livre por onde escoar o oxigênio. Nesse espaço livre é produzida uma descarga em forma de filamentos, onde são gerados elétrons com energia suficiente para produzir a quebra das moléculas de oxigênio, formando o ozônio (O_3). O método utilizado para quantificar as concentrações de O_3 foi o iodométrico, utilizando

titulação indireta (Eaton et al., 2000) que é aceito pela Associação Internacional de Ozônio (IOA).

2.2 Procedimento experimental

A Figura 1 mostra a geometria do protótipo que foi utilizado para o estudo do escoamento, determinação da constante de decomposição e difusão efetiva do gás O_3 em grãos de arroz. A região compreendida entre as cotas $y = 0,452$ m e $y = 0,502$ m delimita a camada composta por grãos de arroz.

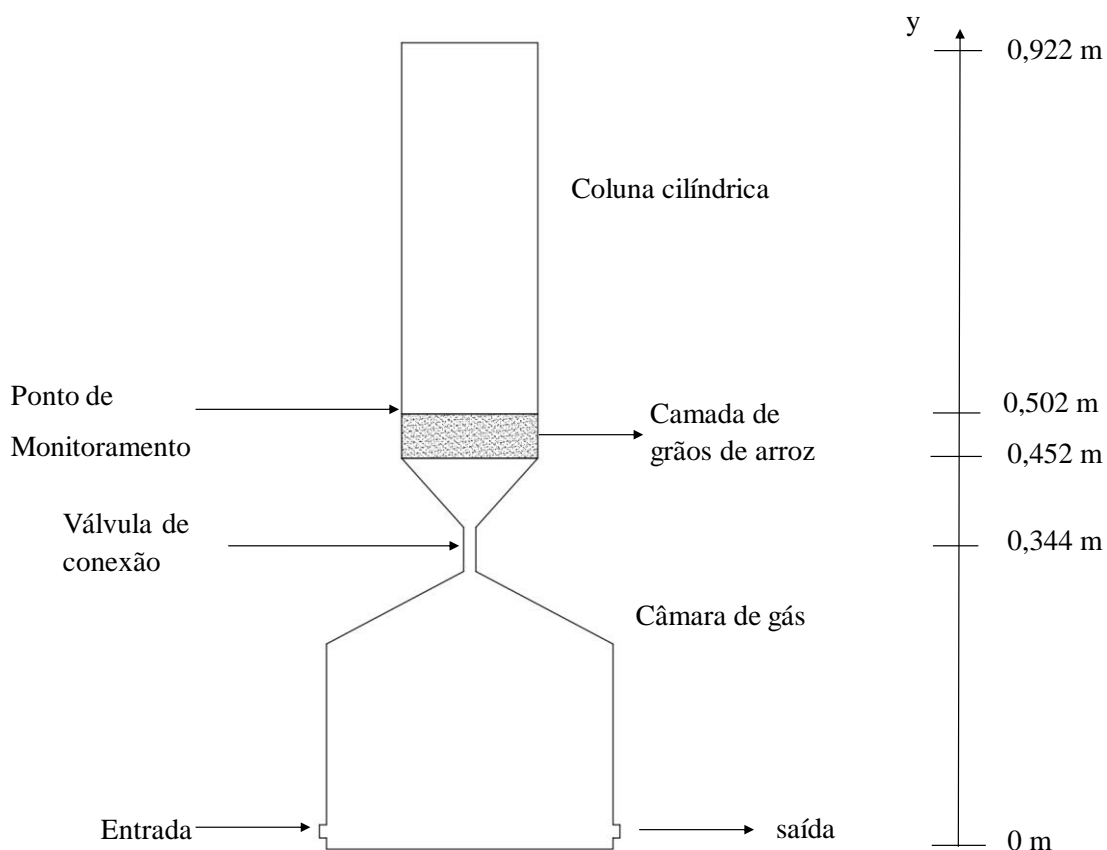


Figura 1 - Esquema do protótipo da Célula de Diafragma utilizada neste trabalho

O procedimento experimental utilizado é uma adaptação do método da célula de diafragma (Clusser, 1997). O protótipo da célula de diafragma, usado para estudar a difusão de gases em meios porosos, é constituído por dois compartimentos. O primeiro compartimento é uma coluna cilíndrica com uma perfuração de 3 mm de diâmetro na posição $y = 0,502$ m (Ponto de Monitoramento), onde foi instalado um septo de borracha. A base dessa coluna cilíndrica é dotada de uma chapa metálica perfurada na extremidade

inferior ($y = 0,452$ m) para promover a sustentação dos grãos e formação de um *plenum* para melhor distribuição do gás O_3 . O segundo compartimento é uma câmara de gás. Na base dessa câmara há duas válvulas posicionadas em direções opostas para entrada e saída de gás O_3 . Os dois compartimentos são interligados por meio de uma válvula de conexão localizada em $y = 0,344$ m.

Foi utilizada uma amostra de 500 g de grãos de arroz em casca com teor de água de 12,6% base úmida (b.u.) depositadas sobre o *plenum* da coluna cilíndrica. Para promover a saturação da câmara de gás, a válvula de conexão (Figura 1) foi fechada e as válvulas de entrada e saída mantidas abertas. Após a saturação da câmara de gás, foi aberta a válvula de conexão. A vazão mássica utilizada para a saturação da câmara de gás (30 min), foi de $0,059 \text{ g s}^{-1}$ e uma concentração de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$. Durante todo o procedimento experimental manteve-se a injeção do ozônio e a válvula de saída aberta. O aumento da concentração de ozônio no interior da câmara cilíndrica foi quantificado no ponto de monitoramento (Figura 1). Neste ponto foi possível acompanhar a concentração do gás O_3 por meio de coletas de amostras de gás utilizando uma seringa *gastight* de 25 mL. As coletas foram feitas num intervalo de 10 min, para um tempo total do experimento de 300 min.

2.3 Modelagem e simulação

O fenômeno da difusão do gás ozônio através da massa de grãos de arroz foi modelado com o uso da técnica de CFD utilizando o software ANSYS CFX V11.0. Os parâmetros propostos para o modelo computacional estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na modelagem do escoamento livre do gás ozônio

Parâmetro	Valor	Referência
$A_{Entrada}$	0,0003 m ²	Área de entrada Figura 1
$A_{Saída}$	0,0003 m ²	Área de saída Figura. 1
$V_{Coluna\ cilíndrica}$	0,00845 m ³	
$V_{Câmara\ de\ gás}$	0,0156 m ³	
\bar{D}_p	0,0042 m	Brooker et al., 1992
$v_{Entrada}$	0,6366 m s ⁻¹	
R	1952 Pa s m ⁻²	Hunter (1983)
S	10.419 Pa s ² m ⁻³	
M	28,97 x 10 ⁻³ kg mol ⁻¹ (ar)	Bergman et al., 2011
ρ_i^{am}	1,165 kg m ⁻³ ar	Bergman et al., 2011
P_{atm}	101.325 Pa	
T	295 K	
ε_g	0,59	Varnamkhasti et al. (2008)
	1,87 X 10 ⁻⁵ kg m ⁻¹ s ⁻¹ (ar)	Bergman et al., 2011
μ_i	1,908 x 10 ⁻⁵ kg m ⁻¹ s ⁻¹ (ozônio)	Dong et al. (2008)

2.3.1 Modelo Físico

O domínio computacional foi definido pela Célula de Diafragma (Figura 1). Um subdomínio fluido foi criado dividido por um subdomínio poroso representando uma camada de grãos. Foram geradas malhas computacionais no CFX Mesh que após teste de convergência espacial e temporal foi escolhida uma malha de 53.363 nós e um passo de tempo de 600 segundos.

2.3.2 Equações Governantes

O domínio fluido e o gás presente no espaço intergranular foram considerados como uma mistura ideal de ar e gás O_3 . Foi considerada a condição de equilíbrio de concentração de ozônio entre as fases fluida e sólida do meio poroso. Foi considerado um escoamento turbulento, incompressível, isotérmico e em regime transiente. O escoamento turbulento foi modelado por meio do modelo k- ϵ padrão (Launder et al., 1974). As equações governantes para o domínio poroso correspondem às equações de Navier-Stokes e à equação de transporte de gás O_3 :

$$\epsilon_g \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g v) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_g \rho_g v) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g v v) = -\nabla P_g + \nabla \cdot (\epsilon_g \tau) + \epsilon_g \rho_g g + \epsilon_g F \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_g \rho_g \omega_{O_3}) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \omega_{O_3} v) = \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g D_{eff}^{O_3} \nabla \omega_{O_3}) - k_1 \omega_{O_3} \quad (3)$$

em que, ϵ_g corresponde a fração volumétrica do gás, $t(s)$ é o tempo, $\rho_g (kgm^{-3})$ é a densidade do gás, $\tau (kgm^{-2}s^{-2})$ é a tensão viscosa, $g (ms^{-2})$ é a aceleração devido a força da gravidade, $v (ms^{-1})$ velocidade do gás, ω_{O_3} fração em massa de ozônio e $F (Nm^{-3})$ são as forças externas atuantes no gás por unidade de volume. Na condição de equilíbrio, a difusividade efetiva do gás $D_{eff}^i (m^2 s^{-1})$ depende da porosidade do meio:

$$D_{eff}^i = (1 - \varepsilon_g)D_s + \varepsilon_g D_g, (i = ar, O_3) \quad (4)$$

em que D_s é a difusividade do gás O_3 na matriz sólida do meio poroso e D_g é a difusividade do gás O_3 no espaço intergranular. O parâmetro k_1 é constante de decomposição do O_3 ao longo do tempo e ω_{O_3} é a fração mássica do gás O_3 presente no espaço intergranular. O parâmetro D_{eff}^i pode ser calculado pela Equação (5) dada por (Epstein, 1989):

$$D_{eff}^i = D_\infty^i \frac{\varepsilon_g}{\alpha}, (i = ar, O_3) \quad (5)$$

onde α é a tortuosidade média do grão de arroz e $D_\infty^i (m^2 s^{-1})$ é a difusividade do componente i na ausência do meio poroso. No escoamento, o transporte do gás é assumido como isotrópico.

Na Equação (2), a queda de pressão ocasionada pela resistência ao escoamento do gás imposta pelo meio poroso foi definida pela forma quadrática de Forchmeiner (REF):

$$-\nabla P_g = \left(\frac{\mu_g}{k_g} + \frac{c\rho_g}{\sqrt{k_g}} |v| \right) v \quad (6)$$

em que $P_g (Pa)$ é a pressão total do gás, $\mu_g (kgm^{-1}s^{-1})$ é a viscosidade dinâmica do gás, c é uma constante e $k_g (m^2)$ é a permeabilidade no meio poroso, dada por (Ergun 1952):

$$k_g = \frac{(\bar{D}_p \phi)^2 \varepsilon_g^3}{150(1 - \varepsilon_g)^2} \text{ e } c = \frac{0,14}{\varepsilon_g^{3/2}} \quad (7)$$

onde, \bar{D}_p é definido como diâmetro médio de partícula e ϕ é a esfericidade. Entretanto a Eq. (6) pode ser reescrita da seguinte forma apresentada por Hunter (1983).

$$\Delta P_g = Rv + S|v|v \quad (8)$$

Hunter (1983) usou dados de Shedd (Shedd, 1953) para calcular valores de R (Pa s m⁻²) and S (Pa s² m⁻³) para os mais comuns tipos de grãos e sementes. Os valores de R e S para arroz em casca estão apresentados na Tabela 1.

Na região não porosa onde não há grãos de arroz, a fração volumétrica do gás ε_g é igual a 1. Nesse domínio as equações governantes são as equações de Navier-Stokes e a equação de transporte de ozônio e não há presença de grãos para a reação com o O₃:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g v) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g v_g) + \nabla \cdot (\rho_g v v) = -\nabla P_g + \nabla \cdot (\tau) + \rho_g g \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \omega_{O_3}) + \nabla \cdot (\rho_g \omega_{O_3} v_g) = \nabla \cdot (\rho_g D_{eff}^{O_3} \nabla \omega_{O_3}) \quad (10)$$

O tensor de Reynolds foi definido nos domínios poroso e fluido, usando a abordagem de viscosidade turbulenta:

$$\nabla \cdot \tau = \nabla \cdot (-\rho \bar{v}' \bar{v}') \quad (11)$$

$$-\bar{v}' \bar{v}' = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} k \quad (12)$$

em que δ_{ij} é o delta de Kronecker, μ_t é a viscosidade turbulenta, \bar{v}' é o vetor velocidade devido às flutuações temporais ocasionadas pela turbulência, \bar{v} é a média temporal do vetor velocidade e k é a energia cinética de turbulência. Os termos do lado direito da Eq. (12) representam a tensão normal e de cisalhamento. Para fechar o sistema de equações, o tensor de Reynolds foi modelado usando o modelo k- ε :

$$\mu_t = C_\mu \rho_f \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (13)$$

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} k) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] - \rho \varepsilon \quad (14)$$

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] \quad (15)$$

em que, ε é a taxa de dissipação, C_μ , σ_k , σ_ε , são parâmetros com valores de 0,09, 1,0 e 1,3, respetivamente (Saito e Lemos, 2010 & Pedras e Lemos, 2003).

2.3.3 Condições iniciais e condições de contorno

Para a solução das equações de Navier-Stokes (Eq. 1, 2, 9, 10) foi adotada uma condição de contorno de não deslizamento nas paredes, pressão zero na saída, e uma condição de contorno de primeira ordem na entrada, com vazão mássica de $0,059 \text{ g s}^{-1}$ e concentração inicial de ozônio igual a $2,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Uma condição de fluxo normal igual a zero foi adotada nas paredes do domínio:

$$(\varepsilon_g \rho_g D_{eff}^i \nabla \omega_{O_3} - \varepsilon_g \rho_g \omega_{O_3} \nu_g) \cdot n = 0 \quad (16)$$

em que n é o vetor unitário normal a parede.

Para o tempo $t = 0$,

$$\omega_{O_3} = 0 \text{ e } \rho_g = \rho_{air}^{atm}$$

em que ρ_{air}^{atm} é a densidade do ar na pressão de 1 atm e 25°C .

Os parâmetros utilizados no modelo computacional proposto estão apresentados na Tabela 1. O tempo total de processamento para a simulação do escoamento de gás ozônio na coluna cilíndrica foi de 2400s. O esquema de discretização para a derivada no tempo foi de primeira ordem e o esquema de alta resolução, foram usados para os termos advectivos. A tolerância permitida foi definida como (resíduo médio quadrático da estimativa) $\text{RMSE} < 10^{-5}$.

2.4 Análise estatística

Foi ajustado um modelo em CFD ao resultado referente a variação da concentração residual de ozônio obtido experimentalmente. O modelo em CFD foi construído de forma que a constante de decomposição e o coeficiente efetivo de difusão foram usados como parâmetros de ajuste. Para comprovar que a modelagem em CFD reproduzia valores simulados de concentração de ozônio, em acordo com os dados de concentração medidos experimentalmente, foi utilizado a regressão linear passando pela origem (Montgomery & Peck, 1992; Barreto & Maharry, 2006), Eq. (17).

$$Y_i = \beta_1 X_i + e_i \quad (17)$$

em que: Y_i assume os valores das concentrações dadas pelo modelagem em CFD, β_1 é representa a relação entre os dados experimentais e os dados simulados, X_i assume os valores das concentrações medidas experimentalmente e e_i são os erros aleatórios. Este tipo de análise é muito usado quando se estuda a concordância entre modelos (Miranda et al., 2014; Shayanfar & Shayanfar 2014).

Feito o ajuste da Equação (17) para cada combinação entre os dados de concentração medidos e obtidos pela modelagem em CFD, os valores de $\hat{\beta}_1$ estimados foram avaliados quanto à sua aproximação da unidade. Foi utilizado o teste t , para o qual foi adotado um nível de significância de 5% e $(n-1)$ graus de liberdade, onde foi testada as hipóteses $H_0: \beta_1 = 1$ e $H_a: \beta_1 \neq 1$ (Montgomery & Peck, 1992; Tedeschi, 2006).

O cálculo de t para os testes de hipóteses foi feito pelas equações:

$$\hat{V}(\hat{\beta}_1) = \frac{Q.M.Re s.}{\sum_{i=1}^n X_i^2} \quad (18)$$

$$Q.M.Re s. = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i^2 - \hat{\beta}_1 \cdot \sum_{i=1}^n Y_i X_i}{(n-1)} \quad (19)$$

$$t_c = \frac{\hat{\beta}_1 - 1}{\sqrt{\hat{V}(\hat{\beta}_1)}} \quad (20)$$

em que $\hat{V}(\hat{\beta}_1)$ – estimador da variância, do estimador do parâmetro $\hat{\beta}_1$; *Q.M.Re.s.* – quadrado médio do resíduo da regressão linear simples passando pela origem; e $t_c - t$ calculado para o teste de hipótese a respeito do parâmetro $\hat{\beta}_1$.

Para a avaliação da concordância da modelagem em CFD com os dados obtidos experimentalmente, foram utilizados os índices d_r e *NS* estimado pelas Equações (21) e (22) respectivamente:

$$d_r = \begin{cases} 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i - X_i|}{2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}, & \text{quando } \sum_{i=1}^n |Y_i - X_i| \leq 2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \\ \frac{2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{\sum_{i=1}^n |Y_i - X_i|} - 1, & \text{quando } \sum_{i=1}^n |Y_i - X_i| > 2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \end{cases} \quad (21)$$

$$NS = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (22)$$

em que: Y_i assume os valores das concentrações dadas pela modelagem em CFD e X_i assume os valores das concentrações medidas experimentalmente.

O índice d_r (Willmott et al., 2012) é conhecido como o índice refinado de Willmott, que é uma reformulação do índice de concordância d (Willmott, 1981) e pode variar de 0 a 1. O índice *NS* é conhecido como índice de análise da eficiência de modelos, desenvolvido por Nash e Sutcliffe (1970), e indica o quanto os dados estimados pelo modelo proposto se distanciam em relação ao comportamento médio dos dados obtidos de forma experimental. Os valores de *NS* variam de $-\infty$ a 1. Quanto mais próximos da

unidade estiverem estes índices tem-se o indicativo de maior concordância entre o modelo proposto e os dados experimentais e maior será a eficiência do modelo proposto na estimativa dos dados.

3 Resultados e discussão

3.1 Fluidodinâmica do escoamento

Os valores das velocidades de migração do O_3 presentes no meio poroso e em toda a coluna cilíndrica obtidos por meio da simulação são de baixa magnitude (Figuras 2a e 2b). Observa-se na Figura 2a que o perfil de velocidade tem uma evolução acentuada onde há um estrangulamento na secção transversal do protótipo. Este perfil de velocidade volta a se estabilizar para baixos valores onde se encontra a camada de grãos de arroz (Figuras 2a e 2b). Ressalta-se que na temperatura ambiente e na ausência de material biológico o gás O_3 se decompõe para oxigênio com um curto tempo de meia-vida (20-40 min) (Kells et al., 2001). Em decorrência desse tempo de meia-vida curto a mensuração do coeficiente efetivo de difusão pelo método da Célula de Diafragma é possível somente com a injeção de ozônio em fluxo. Apenas promover a saturação da câmara de gás e interromper a injeção de ozônio não é suficiente, pois o gás O_3 iria se decompor antes que se ocorra seu transporte por difusão.

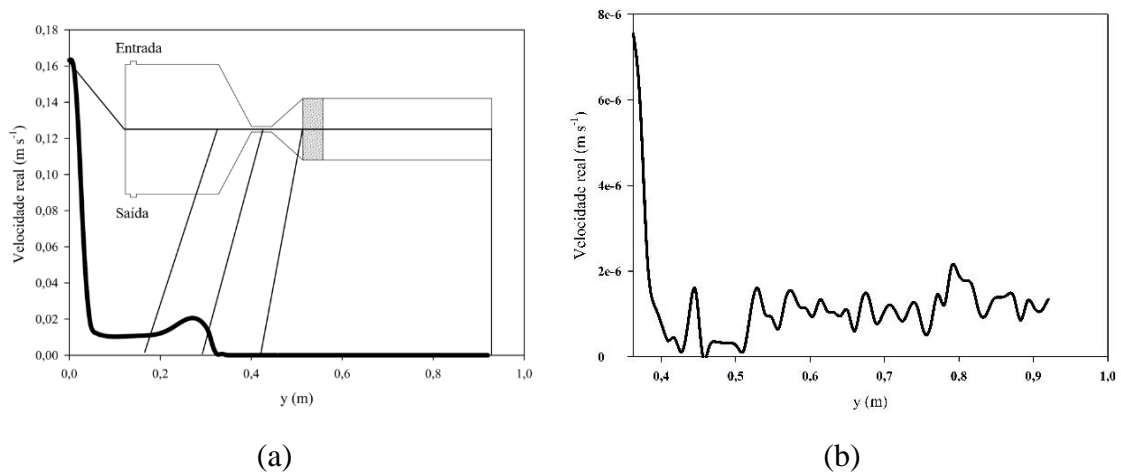


Figura 2 - Perfil de velocidade (a) ao longo do eixo central vertical e (b) escala refinada para o local correspondente a coluna cilíndrica onde se encontra a camada de grãos de arroz.

Na Figura 3 estão apresentadas as linhas de corrente do escoamento e os vetores velocidade. É evidente uma maior concentração de linhas de corrente no sentido da válvula de entrada para a válvula de saída, o que indica a direção preferencial do escoamento neste local, resultado este, que está em acordo com os altos valores de velocidade acusados no perfil de velocidade mostrado na Figura 2 anteriormente.

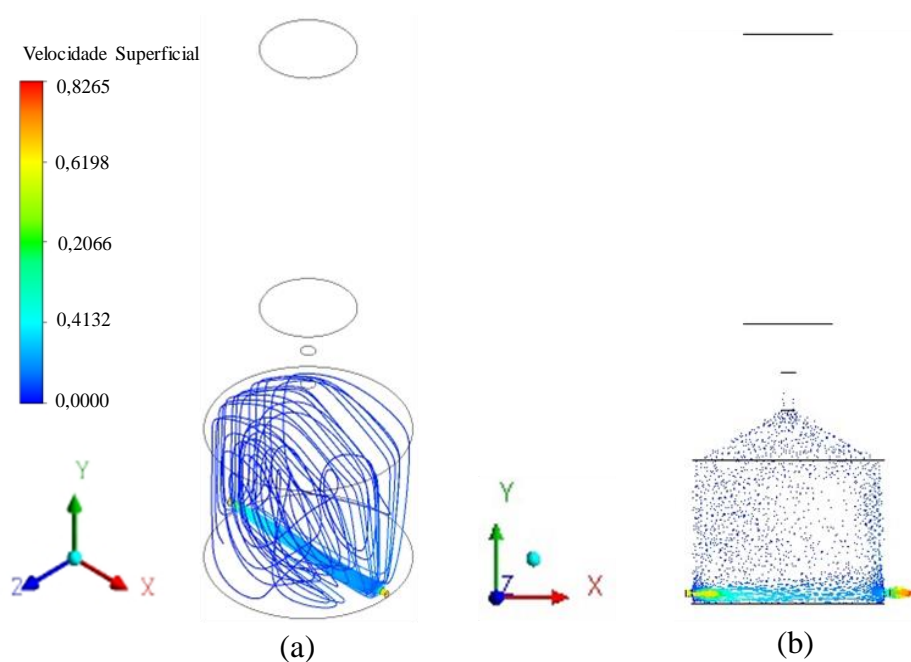


Figura 3 - Linhas de corrente (a) e vetores velocidade (b) para o escoamento em estudo.

3.2 Constante de decomposição e coeficiente de difusão do ozônio

A variação da concentração residual de ozônio em função do tempo obtido experimentalmente e em simulação está apresentada na Figura 4. O melhor ajuste da modelagem em CFD aos dados experimentais se deu quando foi utilizada uma constante de decomposição de $0,00167 \text{ s}^{-1}$ e uma difusividade efetiva de $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A constante de decomposição do ozônio, determinada para milho foi de $0,00207 \text{ s}^{-1}$ (Santos et al., 2007). A constante de decomposição do ozônio para arroz também foi determinada por Pandiselvam et al. (2017) sendo encontrado um valor de $0,00170 \text{ s}^{-1}$ para grãos de arroz com teor de água igual 14,2%. Essa constante de decaimento do ozônio é também dependente das propriedades físicas e características da superfície do produto que está em contato com o gás O_3 (Hardin et al., 2010; Ravi et al., 2015).

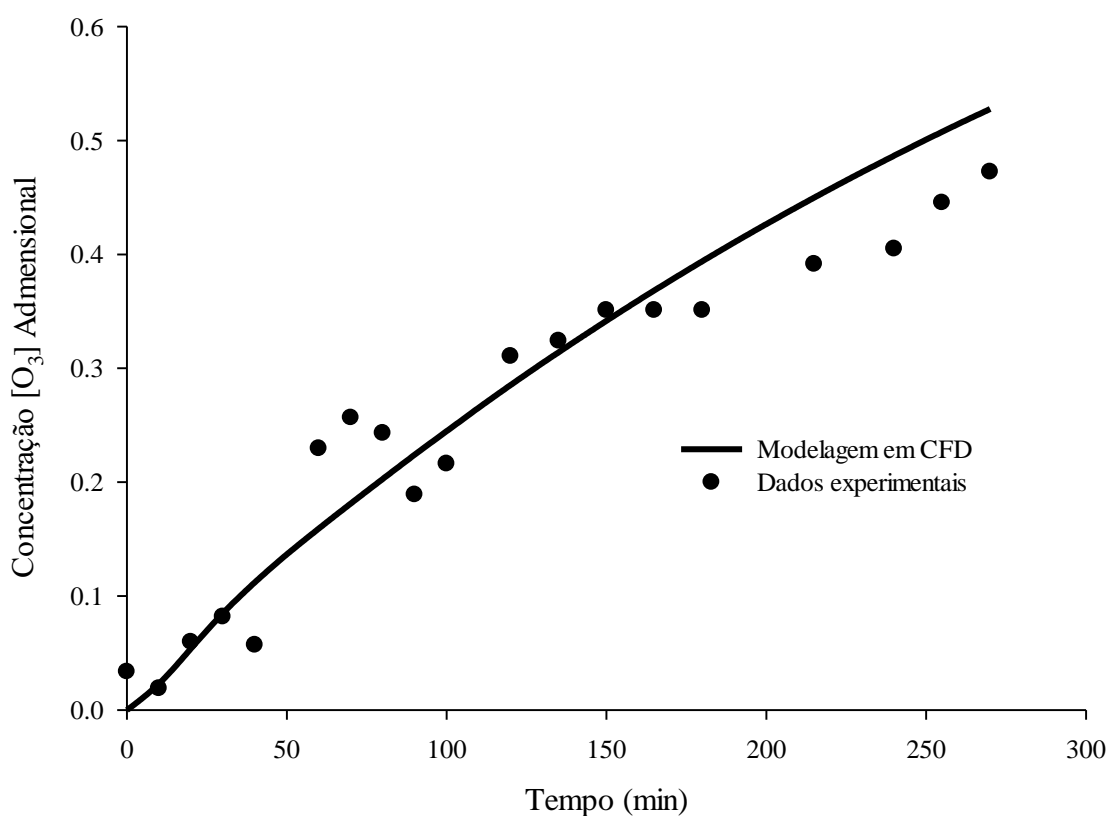


Figura 4 - Variação da concentração residual de ozônio, medida e simulada, em função do tempo.

Segundo Epstein 1989, conhecendo as propriedades do meio poroso, como porosidade e tortuosidade, é possível calcular a difusividade efetiva de acordo com Equação (23).

$$D_{O_3}^{arroz} = D_{O_3}^{ar} \frac{\varepsilon_g}{\alpha} \quad (23)$$

em que: ε_g é a porosidade; α é a tortuosidade; $D_{O_3}^{ar}$ é a difusividade do ozônio no ar e $D_{O_3}^{arroz}$ difusividade efetiva do ozônio no meio poroso de arroz.

A relação empírica Kozeny–Carman dado pela Equação (24) e apresentado por Xu et al. (2008), pode ser usado para o cálculo da tortuosidade para o meio poroso de arroz.

$$\alpha = \sqrt{\frac{\varepsilon_g^3 \bar{D}_p^2}{72k_g(1-\varepsilon_g)^2}} \quad (24)$$

Conhecido o valor da difusividade do ozônio no ar que é de $0,25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Dong et al., 2008) pode-se então obter através da Equação (23) que a difusividade efetiva do gás O_3 nos grãos de arroz é de $0,03 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. É importante ressaltar que a estimativa do coeficiente efetivo de difusão pela Equação 23 não leva em consideração a taxa de decomposição do gás ozônio nos grãos de arroz. Isso explica o fato de que foi encontrado um melhor ajuste aos dados experimentais quando o modelo em CFD foi alimentado com um valor de difusividade efetiva de $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor de $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ determinado para difusividade efetiva é menor que o valor estimado através da Equação (23). A razão dessa diferença se concentra no fato de que fisicamente há decomposição do gás O_3 e a sua reação com os grãos, o que promove um atraso no transporte deste gás ao longo da camada de grãos de arroz.

É importante destacar que há ausência de trabalhos relacionados a determinação do coeficiente efetivo de difusão do gás ozônio em meios porosos formados por produtos

agrícolas. Diante disso se torna necessário buscar como meio de comparação coeficientes efetivos de difusão em meios porosos agrícolas de outros gases.

O coeficiente efetivo de difusão do dióxido de carbono (CO_2) em trigo, com teor de água de 13% e porosidade igual a 40%, foi de $0,041 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, de acordo com Singh et al. (1985). Esses autores utilizaram, para comparação, o método de Henderson e Oxley (1944), que apresentou o valor de $0,042 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para esse coeficiente. Para os grãos de colza, de milho e de aveia (Singh et al., 1984), de trigo (Singh et al., 1985) e grãos de trigo, de cevada e de canola (Shunmugam et al., 2005), o coeficiente efetivo de difusão, determinado experimentalmente, é da ordem de $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Esses resultados corroboram com a ordem de grandeza do valor determinado neste estudo.

Pode ser feita ainda uma comparação do coeficiente efetivo de difusão do O_3 no arroz em casca com o coeficiente de difusão do gás fosfina. O gás fosfina tem sido o fumigante mais utilizado atualmente em operações de expurgo (Pegna et al., 2017). O valor do seu coeficiente de difusão de $0,15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, tem sido usado em alguns estudos para modelagem e entendimento da distribuição do gás fosfina na fumigação de grãos de trigo (Mills et al., 2000; Isa et al., 2016).

Na Figura 5 são apresentados os valores de concentração adimensional de O_3 , obtidos por simulação, contrapostos com as concentrações adimensionais de O_3 obtidas experimentalmente. O valor de $\hat{\beta}_1$ do ajuste foi de 1,05 que não difere de 1 ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t-Student. Pela aceitação da hipótese nula pode-se concluir que há concordância entre a modelagem em CFD e os dados obtidos experimentalmente para descrever o transporte difusivo-reativo do gás ozônio na camada de grãos de arroz. O coeficiente de determinação r^2 foi de 0,93. Os índices de concordância d_r e NS , para verificar a concordância do comportamento dos dados experimentais com a modelagem em CFD foram 0,85 e 0,90 respectivamente, ambos apresentaram também valores próximos da unidade. A proximidade do índice d_r da unidade indica também boa

concordância entre os modelos, já a proximidade do índice *NS* à unidade indica a eficiência da modelagem em CFD para estimar os valores das concentrações medidas.

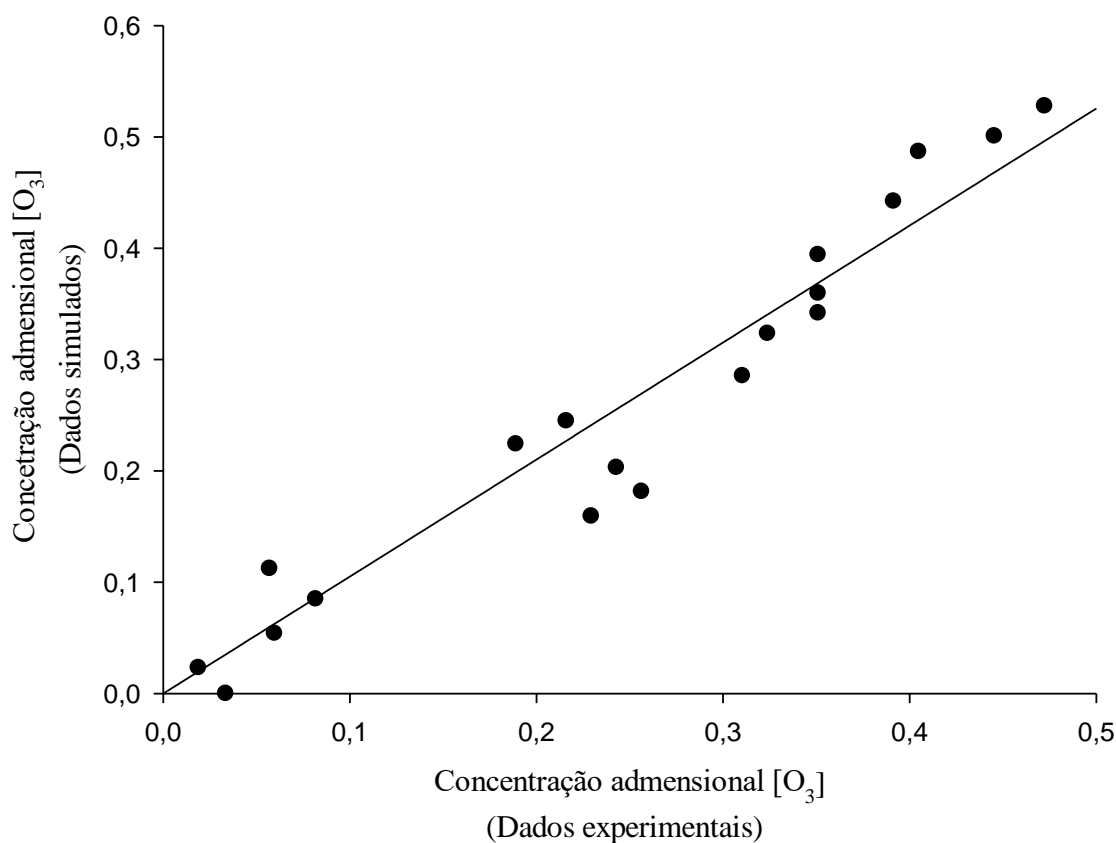


Figura 5 – Gráfico da concentração experimental de O₃ versus a concentração de O₃ obtida numericamente.

Na Figura 6 está a concentração de O₃ predita no tempo ao longo do eixo vertical central do protótipo da célula de diafragma, situado a partir da válvula de conexão. Observa-se que inicialmente a concentração do ozônio reduziu ao entrar em contato com a camada de grãos. Entretanto ao avaliar a evolução do perfil de concentração no tempo, percebe-se uma tendência que com o decorrer do tempo a concentração de ozônio na coluna cilíndrica atinja um valor próximo da concentração de 2,2 mg L⁻¹ presente na câmara de gás. Eventualmente isso não foi observado durante o tempo experimental, pois o O₃ foi consumido ao reagir com os grãos de arroz.

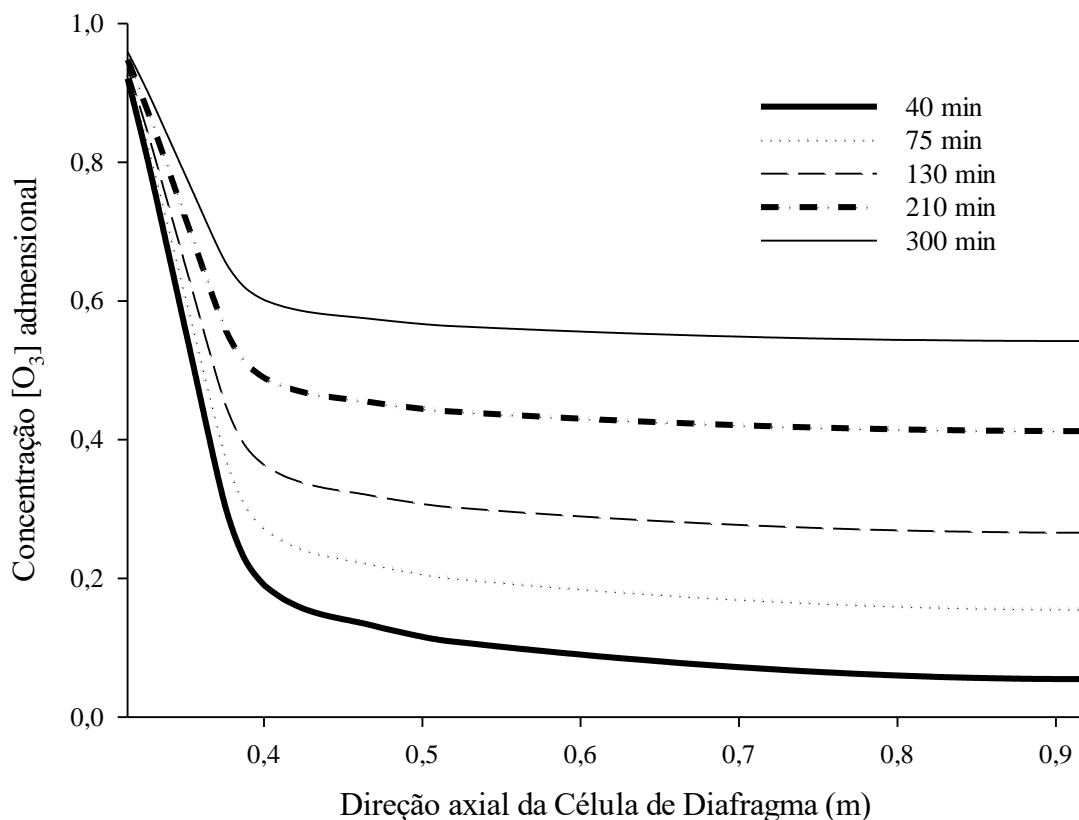


Figura 6 - Concentração adimensional de ozônio ao longo do eixo vertical central da Célula de Diafragma para os tempos de 40, 75, 130, 210 e 300 min.

Na Figura 7 é apresentada a concentração de ozônio na célula de diafragma prevista para os tempos de 40, 130 e 300 min. Escolheu-se uma escala de cor em que o vermelho representa a concentração inicial de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$. Observa-se que a concentração prevista na coluna cilíndrica aumenta ao longo dos períodos de ozonização de 30 (Figura 7a), 130 (Figura 7b) e 300 min (Figura 7c), respectivamente.

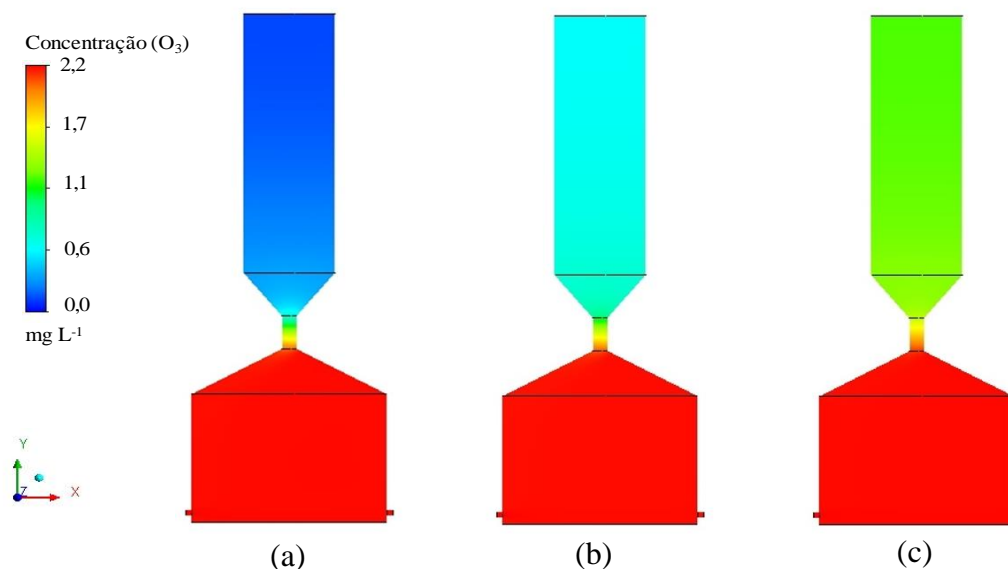


Figura 7 - Concentração de ozônio nos tempos 40 (a), 130 (b) e 300 (c) min

Adicionalmente a outros trabalhos que mostram o potencial do ozônio como um agente protetor para grãos (McDonough et al., 2011; Isikber et al., 2015), os resultados do presente estudo indicam que o coeficiente de difusão do gás O_3 para grãos de arroz (difusividade de $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) apresenta a mesma ordem de grandeza do coeficiente de difusão do CO_2 para outros grãos de cereais ($10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (Singh et al., 1984; Singh et al., 1985; Shunmugam et al., 2005).

Porém, o transporte do ozônio com um fumigante na massa de grãos de arroz é mais lento que o transporte da fosfina (PH_3) (difusividade $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) em operação de expurgo de cereais. Isto deve-se principalmente em razão da taxa de decomposição do ozônio e, conseqüentemente, seu tempo de meia-vida curto no espaço intergranular (Santos et al., 2007; Alencar et al., 2011; Ravi et al., 2015), reduzindo sua capacidade de matar pragas de insetos em níveis mais profundos (Kells et al., 2001; Mendez et al., 2003). De maneira que para a aplicação do ozônio em grandes volumes de grãos torna-se necessário o uso de forças externas que venham a induzir o seu transporte na massa de grãos.

4 Conclusão

Os resultados deste trabalho mostram que o único mecanismo de transporte atuante no escoamento do gás ozônio na célula de diafragma é a difusão. Este resultado confirma que a configuração da célula de diafragma adotada é válida para a determinação simultânea do coeficiente efetivo de difusão de gases e constantes cinéticas características de processos reativos-adsortivos. A constante de decomposição foi de $0,00167 \text{ s}^{-1}$ e o coeficiente efetivo de difusão do gás ozônio foi de $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

5 Referências

- ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.D.; MARTINS, M.A.; COSTA, A.R. & CECON, P.R. Decomposition kinetics of gaseous ozone in peanuts. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 5, p. 930-939, 2011.
- ALENCAR, E.R.; FARONI, L.R.A.; SOARES, N.F.F.; SILVA, W.A. & CARVALHO, M.C.S. Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 4, p. 899-905, 2012.
- BARRETO, H. & MAHARRY, D. Least median of squares and regression through the origin. **Computational statistics & data analysis**, v. 50, n. 6, p. 1391-1397, 2006.
- BERGMAN, T. L., LAVINE, A. S., INCROPERA, F. P., & DEWITT, D. P. **Fundamentals of heat and mass transfer** (7th ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, p. 995, 2011.
- BHATTARAI, S.; BOTTENUS, D.; IVORY, C. F.; GAO, A. H.; BULE, M.; GARCIA-PEREZ, M. & CHEN, S. Simulation of the ozone pretreatment of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 78-87, 2015.
- BRODOWSKA, A.J.; NOWAK, A. & SMIGIELSKI, K. Ozone in the food industry: principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: **An overview. Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. p. 1-26, 2017.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W. & HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Springer Science & Business Media, p. 25, 1992.
- COLLINS, P. J. Research on stored product protection in Australia: a review of past, present and future directions. **Julius-Kühn-Archiv**, n. 425, p. 3, 2010.
- CLUSSER, E. L. Diffusion – **Mass transfer in fluid systems** (1st ed. 580p). Cambridge University Press, New York, p. 130, 1997.

DONG, W.; WANG, W. & LI, J. A multiscale mass transfer model for gas–solid riser flows: Part II - Sub-grid simulation of ozone decomposition. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 10, p. 2811-2823, 2008.

DUBOIS, M.; COSTE, C.; DESPRES, A. G.; EFSTATHIOU, T.; NIO, C.; DUMONT, E. & PARENT-MASSIN, D. Safety of Oxygreen®, an ozone treatment on wheat grains. Part 2. Is there a substantial equivalence between Oxygreen-treated wheat grains and untreated wheat grains?. **Food additives and contaminants**, v. 23, n.1, p. 1-15, 2006.

EATON, A.D.; CLESCERI, L.S. & GREENBERG, A.E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20^a ed. Washington: APHA/AWWA/WEF2. 2000.

ELGAMAL, R. A.; KISHK, S. S. & ELMASRY, G. M. Validation of CFD models for the deep-bed drying of rice using thermal imaging. **Biosystems Engineering**, v. 161, p. 135-144, 2017.

EPSTEIN, Norman. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. **Chemical engineering science**, v. 44, n. 3, p. 777-779, 1989.

ERGUN, Sabri. Fluid flow through packed columns. **Chem. Eng. Prog.**, v. 48, p. 89-94, 1952.

FDA, U. S. et al. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. Federal Register, v. 66, n. 123, p. 33829-33830, 2001.

GABLER, F.M.; SMILANICK, J.L.; MANSOUR, M.F. & KARACA, H. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 55 n. 2, p. 85-90, 2010.

HARDIN, J. A., JONES, C. L., BONJOUR, E. L., NOYES, R. T., BEEBY, R. L., ELTISTE, D. A., & DECKER, S. Ozone fumigation of stored grain; closed-loop

recirculation and rate of ozone consumption. **Journal of Storage Products Research**, v. 46 n. 3, p. 149-154, 2010.

HENDERSON, F.Y. & OXILEY, T. A. The properties of grain bulk. The coefficient of diffusion of carbon dioxide through wheat. **Journal of the Society of Chemistry and Industry**, v. 63 n. 1, p. 52-53, 1944.

HORVITZ, S. & CANTALEJO, M. J. Application of ozone for the postharvest treatment of fruits and vegetables. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 54 n. 3, p. 312-339, 2014.

HUNTER, A. J. Pressure difference across an aerated seed bulk for some common duct and store cross-sections. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 28, n. 5, p. 437-450, 1983.

ISA, Z.M.; FARRELL, T.W.; FULFORD, G.R. & KELSON, N.A. Mathematical modelling and numerical simulation of phosphine flow during grain fumigation in leaky cylindrical silos. **Journal of Storage Products Research**, v. 67, p. 28-40, 2016.

ISIKBER, A. A. & ATHANASSIOU, C. G. The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in storage products. **Journal of Stored Products Research**, v. 64, p. 139-145, 2015.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E. & KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 9, p. 1242-1252, 2001.

KELLS, S. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E. & WOLOSOSHUK, C. P. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 4, p. 371-383, 2001.

LAUNDER, B. E. & SPALDING, D. B. The numerical computation of turbulent flows. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 3 n. 2, p. 269-289, 1974.

LAWRENCE, J. & MAIER, D. E. Three-dimensional airflow distribution in a maize silo with peaked, levelled and cored grain mass configurations. **Biosystems Engineering**, v. 110, n. 3, p. 321-329, 2011.

MCDONOUGH, M. X.; CAMPABADAL, C. A.; MASON, L. J.; MAIER, D. E., DENVIR, A. & WOLOSHUK, C. Ozone application in a modified screw conveyor to treat grain for insect pests, fungal contaminants, and mycotoxins. **Journal of Stored Products Research**, v. 47, n. 3, p. 249-254, 2011.

MENDEZ, F.; MAIER, D. E.; MASON, L. J. & WOLOSHUK, C. P. Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. **Journal of Stored Products Research**, v. 39, n. 1, p. 33-44, 2003.

MILLS, K. A.; WONTNER-SMITH, T. J.; BARTLETT, D. I. & HARRAL, B. B. A new positive pressure system for combating dilution during phosphine fumigation of bulk grain. In: **This Proceedings**, 2000.

MIRANDA, A. C. R.; PRUSKI, F.; MARTINEZ, M. A. & CECON, P. R. Métodos de separação dos escoamentos superficial direto e subterrâneo: Estudo de caso para a Bacia do Rio das Velhas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, n. 2, p.169-181, 2014.

MONTGOMERY, D. C. & PECK, E. A. **Introduction to linear regression analysis**. (2th ed). John Wiley, New York. 1992.

NASH, J. E. & SUTCLIFFE, J. V. River flow forecasting through conceptual model part I - The discussion of principles, **Journal of Hydrology**, v. 10, n. 3, p. 282-290, 1970.

OLATUNDE, G.; ATUNGULU, G. G. & SADAKA, S. CFD modeling of air flow distribution in rice bin storage system with different grain mass configurations. **Biosystems Engineering**, v. 151, p. 286-297, 2016.

PANDISELVAM, R.; SUNOJ, S.; MANIKANTAN, M. R.; KOTHAKOTA, A. & HEBBAR, K. B. Application and kinetics of ozone in food preservation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 39, n. 2, p. 115-126, 2017.

PEDRAS, M. H. & LEMOS M. Computation of turbulent flow in porous media using a low Reynolds k - ϵ model and an infinite array of transversally-displaced elliptic rods. **Numerical Heat Transfer: Part A: Applications**, v. 43, n. 6, p. 585-02, 2003.

PEGNA, F. G.; SACCHETTI, P.; CANUTI, V.; TRAPANI, S.; BERGESIO, C.; BELCARI, A. & MEGGIOLARO, F. Radio frequency irradiation treatment of dates in a single layer to control *Carpophilus hemipterus*. **Biosystems Engineering**, v. 155, p. 1-11, 2017.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. A.; URRUCHI, W. I. & ROMA, R.C.C. Efeito imediato e latente da fumigação com ozônio na qualidade dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 32, n. 2, 100-110, 2007.

PEREIRA, A. M.; FARONI, L. R. A., SOUSA, A. H.; URRUCHI, W. I. & PAES J. L. Influência da temperatura da massa de grãos sobre a toxicidade do ozônio a *Tribolium castaneum*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12 n. 5, p. 493-497, 2008.

RAVI, P.; VENKATACHALAM, T. & RAJAMANI, M. Decay rate kinetics of ozone gas in rice grains. **Ozone: Science & Engineering**, v. 37, n. 5, p. 450-455, 2015.

SAITO, M. B. & DE LEMOS, M. J. A macroscopic two-energy equation model for turbulent flow and heat transfer in highly porous media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 53, n. 11-12, p. 2424-2433, 2010.

SANTOS, J. E.; MARTINS, M. A.; FARONI, L. R. A.; ANDRADE, M. P. & CARVALHO, M. C. S. Ozonization process: saturation time, decomposition kinetics and quality of maize grains (*Zea mays* L.). **In IOA Conference and Exhibition**. Valência, Spain, 2007, p. 1-6.

SHAYANFAR, A., & SHAYANFAR, S. Is regression through origin useful in external validation of QSAR models? **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 59, p. 31-35, 2014.

SHEDD, C. K. Resistance of grains and seeds to air flow. **Agricultural Engineering**, v. 34, n. 9, p. 616-619, 1953.

SHUNMUGAM, G.; JAYAS, D. S.; WHITE, N. D. G. & MUIR, W. E. Diffusion of carbon dioxide through grain bulks. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, n. 2, p. 131-144, 2005.

SINGH, D.; MUIR, W. E. & SINHA, R. N. Apparent coefficient of diffusion of carbon dioxide through samples of cereals and rapeseed. **Journal of Stored Products Research** v. 20, n.3, p. 169-175, 1984.

SINGH, D.; MUIR, W. E. & SINHA, R. N. Transient method to determine the diffusion coefficient of gases. **Canadian Agricultural Engineering**, v. 27, p. 69-72, 1985.

SOUSA, A. H.; FARONI, L. R. A.; GUEDES, R. N. C.; TÓTOLA, M. R. & URRUCHI, W. I. Ozone as a management alternative against phosphine – resistant insect-pests of stored products. **Journal of Stored Products Research**, v. 44, n. 4, p. 379-385, 2008.

SOUSA, A. H.; FARONI, L. R. D'A.; PIMENTEL, M. A. G.; SILVA, G. N. & GUEDES, R. N. C. Ozone toxicity to *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) populations under selection pressure from ozone. **Journal of Stored Products Research**, v. 65, p. 1-5, 2016.

TEDESCHI, L. O. Assessment of the adequacy of mathematical models. **Agricultural Systems**, v. 89, n. 2-3, p. 225-247, 2006.

TIWARI, B.K.; BRENNAN, C.S.; CURRAN, T.; GALLAGHER, E.; CULLEN, P.J. & O'DONNELL, C.P. Application of ozone in grain processing. **Journal of cereal Science**, v. 51, n. 3, p. 248-255, 2010.

VARNAMKHASTI, M. G.; MOBILI, H.; JAFARI, A.; KEYHANI, A. R.; SOLTANABADI, M. H.; RAFIEE, S. & KHEIRALIPOUR, K. Some physical properties of rough rice (*Oryza Sativa* L.) grain. **Journal of Cereal Science**, v. 47, n. 3, p. 496-501, 2008.

XU, P., YU, B. Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry. **Advances in Water Resources**, v. 31, n. 1, p. 74-81, 2008.

WILLMOTT, C. J. On the validation of models. **Physical Geography**, v. 2, n. 2, p. 184-194, 1981.

WILLMOTT, C. J.; ROBESON, S. M. & MATSUURA, K. A Refined Index of Model Performance. **International Journal of Climate**, v. 32, n. 13, p. 2088-2094, 2012.

CAPITULO 2

SIMULAÇÃO EM CFD DO ESCOAMENTO DE GÁS OZÔNIO PARA O CONTROLE DE *Sitophilus zeamais* EM GRÃOS DE ARROZ

Resumo

O gás ozônio (O_3) destaca-se como uma alternativa para implementação no manejo integrado de pragas de produtos armazenados. O presente estudo ajustou um modelo em CFD (Computational Fluid Dynamics) para elucidar a dinâmica de escoamento do gás ozônio num fluxo de aeração, sob concentração letal para *Sitophilus zeamais* Mots. em grãos de arroz. Inicialmente, foi realizado um experimento para estudar o escoamento do gás O_3 ($2,2 \text{ mg L}^{-1}$; 2 L min^{-1}) numa coluna cilíndrica de PVC, utilizando-se 4 kg de grãos de arroz. A concentração de gás O_3 foi monitorada em um ponto imediatamente acima da camada de grãos a cada 12 h. O escoamento do gás foi modelado utilizando a técnica de CFD. Os parâmetros utilizados para alimentar o modelo e promover o ajuste aos dados experimentais foram o coeficiente de transferência de massa e a constante de reação do ozônio com os grãos de arroz. Adicionalmente, por meio da modelagem ajustada foi feita uma simulação da injeção de gás O_3 em um silo com capacidade estática de 76 toneladas de arroz. No experimento de injeção do gás O_3 verificou-se a mortalidade de 100% dos insetos no sexto dia, quando a concentração atingiu $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. O coeficiente de transferência de massa foi de $0,5 \text{ m s}^{-1}$ e a constante de reação de $0,45 \text{ s}^{-1}$. Na concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ é possível tratar 76 toneladas de grãos em um período de 9 dias.

Palavras-chave: Mecânica dos Fluidos Computacional; *Oryza sativa*; Armazenamento de grãos

1 Introdução

A cultura do arroz se destaca como fonte primária de alimento em todo o mundo. É o alimento básico para cerca de dois terços da população mundial (AghaAlikhani et al., 2013; Muthayya et al., 2014). O armazenamento dos grãos de arroz se faz necessário para garantir uma oferta ininterrupta e suficiente de grãos, estabilizar os preços e manter a qualidade dos grãos até a sua comercialização. Durante o armazenamento, os grãos ficam vulneráveis aos insetos-praga, os quais ocasionam danos consideráveis e redução da qualidade do produto armazenado (Oerke et al., 2006; Hamdi et al., 2017; López-Castillo et al., 2018)

Entre as espécies de pragas, destacam-se *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), *Sitophilus zeamais* Mots. e *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) (Carvalho et al., 2012). O controle dos insetos-praga em grãos de cereais tem se tornado uma tarefa cada vez mais difícil em decorrência do desenvolvimento de resistência aos inseticidas convencionais em algumas espécies (Collins et al., 2005; Lorini et al., 2007; Pimentel et al., 2009). O gás ozônio (O₃) tem se mostrado como um fumigante alternativo e eficiente dos insetos-praga dos grãos (Isikber et al., 2015; Sousa et al., 2016; Subramanyam et al., 2017). Também vale destacar que os insetos não apresentam resistência cruzada entre o gás fosfina e o ozônio (Sousa et al., 2008) e além disso, não altera a qualidade dos grãos (Mendez et al., 2003; Granella et al., 2018) o que justifica estudos para aplicação do gás O₃ em escala industrial (Tiwari et al., 2010).

O ozônio é um gás resultante do rearranjo de átomos de oxigênio e pode ser gerado por descargas elétricas ou pela incidência de radiação eletromagnética de alta energia (luz ultravioleta) no ar (Khadre et al., 2001; Liu et al., 2007). É uma molécula instável, com tempo de meia-vida relativamente curto, variando de 20 a 50 min (Isikber & Öztekin, 2009). Pode ser gerado no próprio local de uso, o que descarta a necessidade de manipulação, armazenamento e transporte de ozônio. O ozônio, é um agente oxidante

altamente reativo (Glaze & Kang, 1988; McKenzie et al., 1997; Choi et al., 2002; Freitas et al., 2017). Além de ser um poderoso oxidante, possui grande capacidade de desinfecção e esterilização, foi classificado pela Food and Drug Administration (FDA) em 2001, nos Estados Unidos, como sanitizante seguro para utilização em alimentos, já que o seu produto de degradação (O_2) não é tóxico (Gabler et al., 2010).

Na forma de gás, o ozônio é capaz de penetrar em grandes volumes de grãos quando aplicado em fluxo contínuo (Mendez et al., 2003; Hardin et al., 2009). O entendimento da distribuição deste gás na massa de grãos é fundamental para a otimização de seu uso como fumigante, principalmente para grandes volumes de grãos. Em virtude do alto custo de testes experimentais em escala comercial, as ferramentas de simulação computacional são alternativas pois permitem realizar análises comparativas em diferentes campos de estudo (Norton et al., 2007; Blocken et al., 2015). O CFD (Computational Fluid Dynamics) permite a realização de investigações de processos de transferência de calor e massa na secagem de grãos de arroz e sementes de damasco (Cârlescu et al., 2017; ElGamal et al. 2017). Também possibilita o entendimento do escoamento de fluido em meios porosos (Möbner et al., 2017), a compreensão da dispersão de gases e pesticidas (Baetens et al., 2007), bem como estudos do escoamento de ar no interior de instalações agrícolas e interações do fluxo de ar com os animais ali presentes (Hong et al., 2017; Cheng et al., 2018).

Na área de pós-colheita, o CFD tem sido usado no projeto de instalações e embalagens para armazenamento de produtos do setor de hortifrúti (Ambaw et al., 2013). No armazenamento de grãos, a técnica de CFD tem sido utilizada para compreender a distribuição do fluxo de ar em sistemas de armazenamento de arroz e milho para diferentes configurações da massa de grãos (Lawrence et al., 2011; Olatunde et al., 2016). Bartzanas et al. (2013) utilizou o CFD para prever a distribuição de temperatura e concentração de oxigênio no interior de pilhas de silagem de milho. Além disso, o CFD

é uma técnica eficiente no estudo do transporte de massa com reação (Bhattacharai et al., 2015; Isa et al., 2016). A técnica de CFD foi utilizada para compreender a distribuição do gás fosfina em silos cilíndricos verticais na operação de expurgo de grãos de trigo (Isa et al., 2016) e para entender a distribuição e o comportamento do escoamento do gás O₃ durante o pré-tratamento de palha de trigo (Bhattacharai et al., 2015).

Os objetivos desta investigação foram (i) ajustar um modelo em CFD para explicar a dinâmica do escoamento do gás ozônio em concentração letal para *S. zeamais*, em uma massa de grãos de arroz; (ii) estimar o coeficiente de transferência de massa e a constante de reação do ozônio com os grãos de arroz; (iii) simular a injeção de ozônio em um silo cilíndrico vertical de capacidade estática de 76 toneladas de arroz, visando propor uma concentração e tempo necessário para o controle do *S. zeamais*.

2. Metodologia

2.1. Obtenção do gás ozônio

O gás ozônio foi produzido pelo gerador de ozônio modelo O&L 10.0RM (Ozone & Life, São José dos Campos, SP, Brasil). Para a geração do gás foi utilizado como insumo o gás oxigênio obtido pelo concentrador de oxigênio OxxiSul, Mark 5 Plus (Ozonebras, Curitiba, Brasil) (99% de pureza). Para a quantificação da concentração do O₃ foi utilizado o método Iodométrico (Eaton et al., 2000) que é aceito pela Associação Internacional de Ozônio (IOA).

2.2 Insetos

Os insetos foram criados em frascos de vidro de 1,5 L sob condições constantes de temperatura (27±2 °C), umidade relativa (70±5%) e escotofase de 24 h. Foram utilizados grãos de arroz como substrato alimentar com teor de água de 13% base úmida (b.u.). Os grãos foram previamente mantidos sob refrigeração (-18 °C) para evitar reinfestação.

2.3 Procedimento Experimental

O ozônio obtido foi injetado na base de uma coluna cilíndrica de PVC ($1,2 \times 0,10$ m), contendo um *plenum* formado por uma tela metálica na altura de 0,20 m para promover a sustentação dos grãos de arroz e distribuição do gás O_3 na coluna de grãos. Foram utilizados 4 kg de grãos de arroz, com teor de água 12,6 % b.u. Gaiolas ($15,0 \times 3,5$ cm) contendo 100 g de arroz com casca e 50 insetos adultos de *S. zeamais* não-sexados foram dispostas no topo da coluna cilíndrica, envoltas com grãos de arroz. As gaiolas foram confeccionadas com armação em PVC e revestidas com tecido do tipo organza para conter os grãos, os insetos e permitir a passagem do ozônio no sentido axial e radial. A mortalidade dos insetos foi avaliada após 6 dias do início do bioensaio. Este período de exposição foi definido por meio de testes preliminares.

Os grãos e os insetos foram expostos ao ozônio na concentração de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$, e vazão específica de $0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. O controle foi exposto apenas ao oxigênio também na vazão específica de $0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. A concentração do ozônio foi monitorada a cada 12 h na saída do cilindro (Ponto de monitoramento) (Figura 1b). O gás O_3 residual foi direcionado para um frasco de vidro contendo solução de iodeto de potássio (KI) 2% para consumir o O_3 excedente. O frasco contendo a solução de KI possuía uma abertura submetida a pressão atmosférica para evitar queda de pressão na saída da coluna de aplicação do ozônio. Apresenta-se na Figura 1a um desenho esquemático do procedimento experimental adotado e na Figura 1b, a disposição das gaiolas na coluna de grãos de arroz.

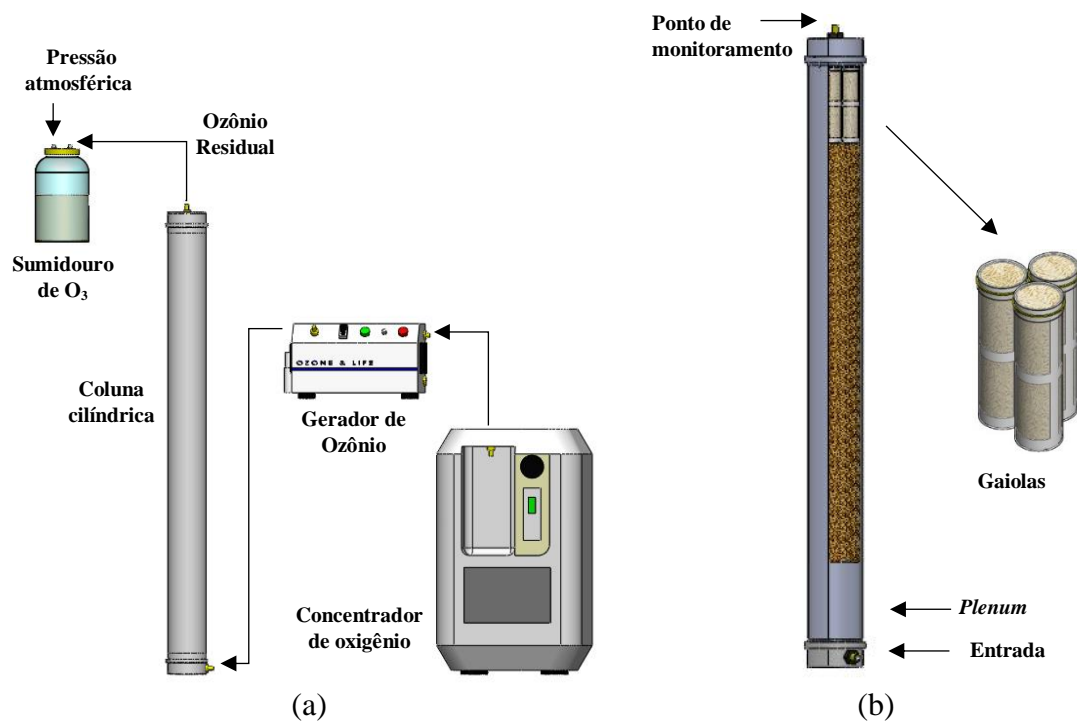


Figura 1 – Desenho esquemático do procedimento experimental adotado (a) e disposição das gaiolas na massa de grãos de arroz (b).

2.4 Modelagem e simulação

O escoamento do gás ozônio através da massa de grãos de arroz foi modelado em CFD usando o software ANSYS CFX V11.0. Os parâmetros propostos para a modelagem em CFD estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros usados na modelagem em CFD

Parâmetro	Valor	Comentário/Referência
$A_{\text{Entrada/cilindro}}$	0,008 (m ²)	Área de entrada Figura 2
$A_{\text{Saída/cilindro}}$	0,008 (m ²)	Área de saída Figura 2
$V_{\text{Coluna cilíndrica}}$	0,0314 (m ³)	
$A_{\text{Entrada/silo}}$	5 (m ²)	
$A_{\text{Saída/silo}}$	0,2 (m ²)	

A_s	1132 (m ⁻¹)	(Brooker et al.,1992)
V_{Silo}	133 (m ³)	
\bar{D}_p	0,0042 (m)	(Brooker et al., 1992)
D_s	0,01 (cm ² s ⁻¹)	
D_g	0,25 (cm ² s ⁻¹)	(Ouyang et al., 1995)
k_l	0,00167 (s ⁻¹)	
$v_{\text{Entrada/Coluna}}$	0,007 (m s ⁻¹)	
$v_{\text{Entrada/Silo}}$	0,12 (m s ⁻¹)	
R	1952 (Pa s m ⁻²)	
		(Hunter, 1983)
S	10.419 (Pa s ² m ⁻³)	
M	28,97 x 10 ⁻³ (kg mol ⁻¹) (air)	(Bergman et al. 2011)
ρ_i^{atm}	1,165 (kg m ⁻³) (air)	(Bergman et al., 2011)
P_{atm}	101.325 (Pa)	
T	295 (K)	
ε_g	0,59	(Varnamkhasti et al., 2008)
	1,87 X 10 ⁻⁵ (kg m ⁻¹ s ⁻¹) (ar)	(Bergman et al. 2011)
μ_i	1,908 x 10 ⁻⁵ (kg m ⁻¹ s ⁻¹) (ozônio)	(Dong et al., 2008)

2.4.1 Geometria e malha computacional

O domínio computacional foi definido pela coluna cilíndrica apresentada na Figura 2a. Foi criada a geometria de uma coluna cilíndrica (1,00×0,10 m) como único domínio poroso correspondente a massa de grãos de arroz (Figura 2b). Para o ajuste da modelagem em CFD foram utilizados os dados de concentração de ozônio obtidos experimentalmente no ponto de monitoramento (Figura 1b). Foram geradas malhas computacionais no CFX Mesh, e após teste de convergência espacial e temporal foi escolhida uma malha de 8840 nós e um intervalo de tempo de 12 h.

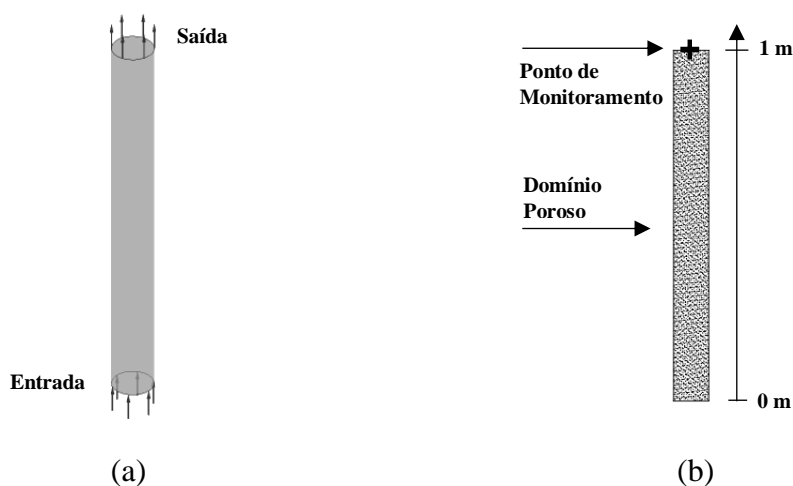


Figura 2 – Domínio computacional da coluna cilíndrica (a) e representação do meio poroso (b)

Para tornar o estudo mais aplicado a realidade foi modelado ainda um domínio computacional que correspondesse a um silo cilíndrico vertical de pequeno porte (Figura 3). Desta forma, foi possível analisar o escoamento do gás ozônio através da massa de grãos de arroz em um maior volume de grãos. Foi feito um estudo para a geometria de um silo cilíndrico vertical com capacidade estática de 76 toneladas de arroz. A disposição e dimensionamento dos dutos de aeração foi feita de acordo com o padrão usual empregado (Weber et al., 2005) (Figura 3a). Foi considerada uma homogeneização no limite superior da camada de grãos, de forma a aplainar o talude natural formado pelos grãos (Figura 2b), conforme Isa et al. (2016) adotou em seu estudo. Essa consideração

facilita a modelagem do meio poroso e não representa alteração representativa nos resultados. Foram geradas também malhas computacionais, e após teste de convergência espacial e temporal foi escolhida uma malha de 29971 nós e um intervalo de tempo de 12 h.

Na modelagem do escoamento do O_3 , através da coluna cilíndrica de grãos e no silo cilíndrico vertical, foi considerada a teoria da mistura, na qual o meio poroso é tratado como um meio contínuo. Entretanto, para a transferência de massa, o transporte das espécies químicas foi considerado em uma condição de não equilíbrio para as fases sólida e gasosa.

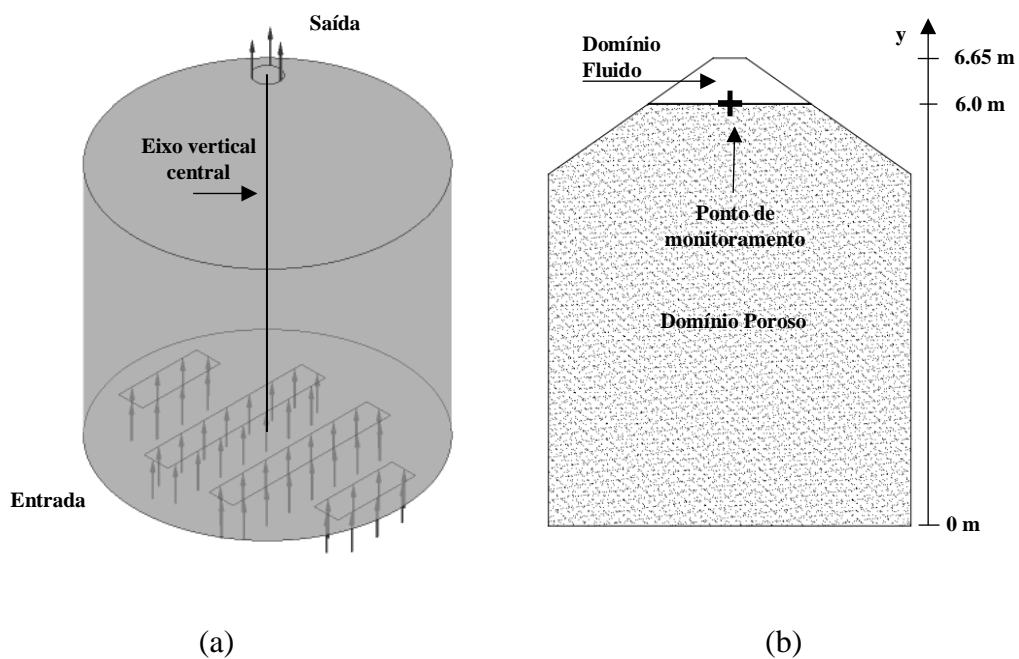


Figura 3 - Domínio computacional do silo com capacidade estáticas para 76 toneladas de arroz (a) e representação do meio poroso (b)

2.6.2 Equações governantes

O gás presente no espaço intergranular foi considerado como uma mistura ideal de ar e O₃. O escoamento foi considerado como laminar, incompressível, isotérmico e em regime transiente. Foi considerado laminar em razão do baixo valor do número de Reynolds (Re), calculado para meio poroso através da Equação 1, para ambos os casos estudados (Lesage et al., 2004).

$$Re = \frac{\rho_l v \overline{D_p}}{\mu_g} \quad (1)$$

em que ρ_l ($kg\ m^{-3}$) é a densidade do fluido; v ($m\ s^{-1}$) é a velocidade superficial; $\overline{D_p}$ (m) é o diâmetro médio dos grãos de arroz e μ_g ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$) é a viscosidade cinemática do gás. As equações governantes para o meio poroso se resumem nas equações de Navier-Stokes (Eq. 2 e Eq. 3) e a equação de transporte do gás O₃ na fase gasosa (Eq.4) e na fase sólida (Eq. 5).

$$\varepsilon_g \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g v) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g v) + \frac{1}{\varepsilon_g} \nabla \cdot (\rho_g v v) = -\varepsilon_g \nabla P_g + \mu_g \nabla^2 v + \rho_g \vec{g} + \varepsilon_g F \quad (3)$$

$$\varepsilon_g \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \omega_{O_3}^g) + \nabla \cdot (\rho_g \omega_{O_3}^g v) = \varepsilon_g \nabla \cdot (\rho_g D_g \nabla \omega_{O_3}^g) - k_1 \varepsilon_g \rho_g \omega_{O_3}^g - h_m A_s (\rho_g \omega_{O_3}^g) \quad (4)$$

$$(1 - \varepsilon_g) \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \omega_{O_3}^s) = (1 - \varepsilon_g) \nabla \cdot (\rho_s D_s \nabla \omega_{O_3}^s) - h_m A_s (\rho_s \omega_{O_3}^s) - k_2 (1 - \varepsilon_g) \rho_s \omega_{O_3}^s \quad (5)$$

em que ε_g corresponde a fração volumétrica do gás; $(1 - \varepsilon_g)$ corresponde a fração volumétrica da matriz sólida, ou seja, os grãos que constituem o meio poroso; t (s) é o tempo; ρ_g ($kg\ m^{-3}$) é a densidade do gás; ρ_s ($kg\ m^{-3}$) é a densidade da matriz sólida; μ ($Pa\ s^{-1}$) é a viscosidade dinâmica do fluido; g ($m\ s^{-2}$) é a aceleração gravitacional; v ($m\ s^{-1}$) é a velocidade do gás; $\omega_{O_3}^g$ é a fração em massa do ozônio no ar intergranular; $\omega_{O_3}^s$ é a fração em massa do ozônio na matriz sólida; F ($N\ m^{-3}$) representa as forças resistivas (viscosas e arrasto) resultantes da interação entre as fases sólida e fluida na matriz porosa.

Em ambos os casos o modelo foi implementado para uma condição de não equilíbrio entre a concentração do ozônio no ar intergranular e na matriz sólida do meio poroso. Sob essa condição D_s ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) é a difusividade do gás O_3 através da matriz sólida do meio poroso, e D_g ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) é a difusividade do gás ozônio no domínio fluido e no espaço intergranular.

O parâmetro k_1 (s^{-1}) é a constante de decomposição do ozônio no espaço intergranular ao longo do tempo e o parâmetro k_2 (s^{-1}) é a constante de reação do gás O_3 devido a sua interação com os grãos de arroz. O parâmetro A_s (m^{-1}) é a área superficial específica para o meio poroso constituído de grãos de arroz em casca e h_m (m s^{-1}) o coeficiente de transferência de massa.

A queda de pressão no escoamento do gás causada pela resistência imposta pelo meio poroso está definida pela Equação 7, proposta por Hunter (1983):

$$\Delta P_g = Rv + Sv^2 \quad (7)$$

Hunter (1983) por meio dos resultados obtidos por Shedd (1953) calculou os valores dos coeficientes de R (Pa s m^{-2}) e S ($\text{Pa s}^2 \text{m}^{-3}$) para a maioria dos grãos e sementes mais comuns. Os valores de R e S para grãos de arroz em casca estão apresentados na Tabela 1.

No domínio fluido, onde não há grãos de arroz, a fração volumétrica do gás (ε_g) é igual a 1. Nesta região, as equações governantes são as de Navier-Stokes (Eq. 8 e Eq. 9) e a de transporte de gás (O_3) (Eq. 10):

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g v) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g v_g) + \nabla \cdot (\rho_g v v) = -\nabla P_g + \mu_g \nabla^2 v + \rho_g g \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \omega_{\text{O}_3}^g) + \nabla \cdot (\rho_g \omega_{\text{O}_3}^g v_g) = \nabla \cdot (\rho_g D_g \nabla \omega_{\text{O}_3}^g) - k_1 \rho_g \omega_{\text{O}_3}^g \quad (10)$$

2.6.3 Condições iniciais e condições de contorno

Foi considerada uma condição de não deslizamento na parede, pressão nula na saída, e condição de contorno de primeira ordem na entrada, para resolver as equações de Navier-Stokes (Equações 2, 3, 8 e 9) e de transporte de espécies (Equações 4, 5 e 10). Para o estudo do escoamento de gás ozônio na coluna cilíndrica, foi considerada uma velocidade normal na entrada de $0,007 \text{ m s}^{-1}$ e uma concentração inicial de ozônio de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$. No caso da simulação do escoamento do gás O_3 no silo, foram consideradas as concentrações de O_3 de 0,1; 0,2 e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ em uma vazão específica de ar de $0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. Buscou-se determinar uma condição de aplicação do ozônio que proporcione menor tempo de ozonização dos grãos de arroz, com uma velocidade superficial na entrada dos dutos de aeração de $0,12 \text{ m s}^{-1}$. Adotou-se uma condição de fluxo normal à parede igual a zero:

$$(\varepsilon_g \rho_g D_g^{O_3} \nabla \omega_{O_3}^g - \varepsilon_g \rho_g \omega_{O_3}^g v_g) \cdot n = 0 \quad (11)$$

em que n é o vetor normal à parede. Para o tempo $t = 0 \text{ s}$, $\omega_{O_3}^g = 0$ e $\rho_g = \rho_{ar}^{atm}$, onde ρ_{air}^{atm} é a densidade do ar na pressão atmosférica de 1 atm e na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O tempo total de simulação para o estudo do escoamento de O_3 na coluna cilíndrica foi de 300 h e um intervalo de tempo de 12 h. O esquema de discretização para a derivada no tempo foi de primeira ordem e o esquema de alta resolução foram usados para os termos advectivos. Como critério de convergência, foi estabelecida tolerância de 10^{-5} para o resíduo médio quadrático da estimativa (RMSE).

3 Análise Estatística

O incremento da concentração estimado pela modelagem em CFD foi comparado com o incremento da concentração experimental. Utilizou-se o modelo de regressão linear passando pela origem (Montgomery & Peck, 1992; Barreto & Maharry, 2006) para testar a concordância entre o resultado experimental e o obtido numericamente (Eq. 12).

$$Y_i = \beta_1 X_i + e_i \quad (12)$$

em que: Y_i assume os valores das concentrações estimadas pela modelagem em CFD, X_i assume os valores das concentrações obtidas experimentalmente, β_1 representa a relação entre os dados experimentais e os dados simulados e_i são os erros aleatórios.

O modelo de regressão passando pela origem (Eq. 12) tem sido usado para analisar a concordância entre modelos experimentais e matemáticos (Miranda et al., 2014; Shayanfar & Shayanfar 2014). Utilizou-se o teste t com nível de significância de 5% e $(n - 1)$ graus de liberdade, testando-se as hipóteses $H_0: \beta_1 = 1$ e $H_a: \beta_1 \neq 1$ (Tedeschi, 2006; Montgomery & Peck, 2012).

Para a avaliação do desempenho do modelo proposto, foram utilizados os índices d_r e NS estimado pelas Equações (13) e (14) respectivamente:

$$d_r = \begin{cases} 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i - X_i|}{2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}, se \sum_{i=1}^n |Y_i - X_i| \leq 2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \\ \frac{2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{\sum_{i=1}^n |Y_i - X_i|} - 1, se \sum_{i=1}^n |Y_i - X_i| > 2 \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}| \end{cases} \quad (13)$$

$$NS = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (14)$$

em que: Y_i assume os valores das concentrações dadas pela modelagem em CFD e X_i assume os valores das concentrações obtidas experimentalmente.

O índice d_r (Willmott et al., 2012) é conhecido como o índice refinado de Willmott, que é uma reformulação do índice de concordância d (Willmott, 1981) e pode variar de 0 a 1. O índice NS é conhecido como índice de análise da eficiência de modelos, desenvolvido por Nash e Sutcliffe (1970), e indica o quanto os dados estimados pelo modelo proposto se distanciam em relação ao comportamento médio dos dados obtidos de forma experimental. Os valores de NS variam de $-\infty$ a 1. Quanto mais próximos da unidade estiverem estes índices tem-se o indicativo de maior concordância entre o modelo

proposto e os dados experimentais e maior será a eficiência do modelo proposto na estimativa dos dados.

4. Resultados e discussão

4.1 Coeficiente de transferência de massa e constante de reação do gás ozônio

Os dados da concentração do ozônio em função do tempo, medidos e obtidos pela simulação em CFD, são apresentados na Figura. 4. A modelagem em CFD para o escoamento do gás O_3 na coluna cilíndrica de grãos foi ajustada aos dados de concentração residual de ozônio, medidos no ponto de monitoramento da coluna cilíndrica. A concentração residual do O_3 aumentou significativamente com o incremento do tempo de ozonização, como esperado. Por meio do modelo de regressão utilizado (Eq. 12), o melhor ajuste da modelagem aos dados experimentais ocorreu quando a constante de reação do gás O_3 nos grãos de arroz foi de $0,45 \text{ s}^{-1}$ e o coeficiente de transferência de massa foi de $0,5 \text{ m s}^{-1}$. O valor de $\hat{\beta}_1$ ajustado foi de 1,05 que não difere de 1 ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t-Student. Pela aceitação da hipótese nula, pode-se concluir que a modelagem em CFD é eficiente para prever os dados de concentração de O_3 medidos experimentalmente. Os indicadores estatísticos de concordância (d_r e NS) para comparar os dados experimentais com a modelagem em CFD foram ambos iguais a 0,96 indicando o ajuste da modelagem. O valor de r^2 foi de 0,98.

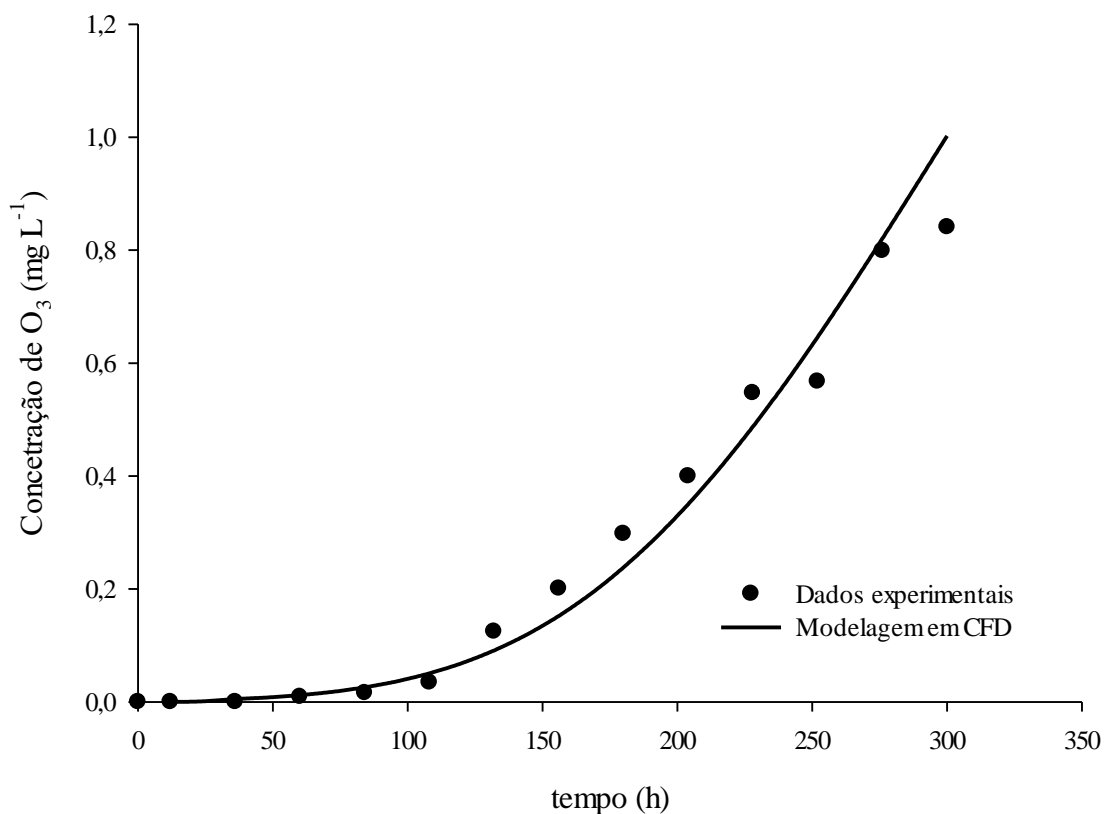


Figura 4 – Concentração residual de ozônio, obtida experimentalmente e pela modelagem em CFD, em função do tempo (h) no ponto de monitoramento da coluna cilíndrica.

A constante de decomposição do ozônio no ar intergranular de um meio poroso de grãos de arroz já foi determinada por Ravi et al. (2015), entretanto o valor encontrado por estes autores foi determinado na condição em que a concentração de ozônio na massa de grãos se encontrava em equilíbrio com o ar intergranular. Fora das condições de equilíbrio, como abordado neste estudo, a reação ocorre com maior taxa devido à diferença de potencial químico entre a fase gasosa e sólida. Isto fica evidente com o elevado valor da constante de reação encontrado ($0,45 \text{ s}^{-1}$).

A constante de reação do ozônio varia com a vazão específica e o conteúdo de água dos grãos (Mendez et al., 2003; Ravi et al., 2015). Nos grãos de arroz, a casca corresponde cerca de 20% (m/m) da composição total dos grãos (Kim et al., 2004). A

casca que protege os grãos é composta de um material muito rico em fibras haja visto sua composição de 33% de celulose, 26% de hemicelulose e 7% de lignina (Jackson *et al*, 1977, e Kirubakaran *et al.*,2009). Este material que compõe a casca do arroz reage com o ozônio, o que pode explicar a elevada constante de reação ($0,45 \text{ s}^{-1}$) do gás ozônio em razão de sua interação com os grãos.

O coeficiente de transferência de massa de $0,5 \text{ m s}^{-1}$ também é considerado um valor elevado. Vale destacar que o processo de transferência de massa durante o escoamento do gás ozônio sobre os grãos de arroz se caracteriza pela forte influência da reação, uma vez que o gás ozônio é um potencial agente oxidante (Glaze & Kang, 1988; McKenzie *et al.*, 1997; Choi *et al.*, 2002; Freitas *et al.*,2017). Associado a este fato, a superfície externa da casca dos grãos de arroz constitui-se de uma camada de cutículas silificadas o que caracteriza o aspecto áspero da casca do arroz (Ouyang *et al.*, 2001). Esta característica explica a existência de um elevado número de sítios ativos na superfície dos grãos e ajuda a compreender o elevado valor do coeficiente de transferência de massa de $0,5 \text{ m s}^{-1}$. É devido a estas características da casca do arroz que ele tem eficiência comprovada na remoção de azul de metileno em soluções aquosas atuando como um adsorvente (Vadivelan *et al.*, 2005).

Existem equações que podem estimar o coeficiente de transferência de massa para diversas configurações de corpos sólidos (Clusser 1997). A Eq. 15 traz a estimativa do coeficiente de transferência de massa para leitos fixos.

$$\frac{h_{mass}}{v} = 1,17 \left(\frac{\bar{D}_p v}{\mu_g} \right)^{-0,42} \left(\frac{D_g}{\mu_g} \right)^{2/3} \quad (15)$$

Através desta equação encontra-se o valor de coeficiente de transferência de massa de $0,01 \text{ m s}^{-1}$. Vale ressaltar que este tipo de equação foi definido para corpos sólidos de geometria regular e não leva em consideração as particularidades dos grãos de arroz, por ser um produto de natureza biológica.

A Figura 5 mostra a concentração de ozônio na coluna cilíndrica prevista para o tempo inicial e para os tempos de 12 h, 1, 2, 3, e 6 dias. Escolheu-se uma escala de cor em que o vermelho representa a concentração inicial de 2,2 mg L⁻¹. Observa-se que a concentração prevista na coluna cilíndrica aumenta ao longo dos períodos de ozonização. No sexto dia verificou-se que a concentração de ozônio no ar intergranular no topo da coluna cilíndrica atingiu 0,1 mg L⁻¹. Após o ar intergranular atingir esta concentração, foi constatada a mortalidade de 100% dos insetos de *S. zeamais* que se encontravam dispostos nas gaiolas localizadas no topo da coluna cilíndrica, envoltas por grãos de arroz. Este resultado está em acordo com a concentração letal encontrada por Sousa et al. (2016) que determinaram os tempos letais para populações de *S. zeamais*, em câmaras de ozonização sem a presença de grãos, no período de exposição de 18 h do gás O₃ na concentração de 0,1 mg L⁻¹, em uma vazão de 2 L min⁻¹. Por outro lado, em bioensaios cujo os insetos são inseridos na massa de grãos, para uma dada concentração, o tempo letal aumenta em razão de os grãos também reagirem com o gás. A reação do gás ozônio com os grãos acelera o processo de degradação do ozônio, tornando-o menos disponível no espaço intergranular para controlar os insetos (Mendez et al., 2003). Ao longo do tempo, todos os sítios ativos dos grãos reagem com gás, aumentando a disponibilidade do gás O₃ no meio intergranular.

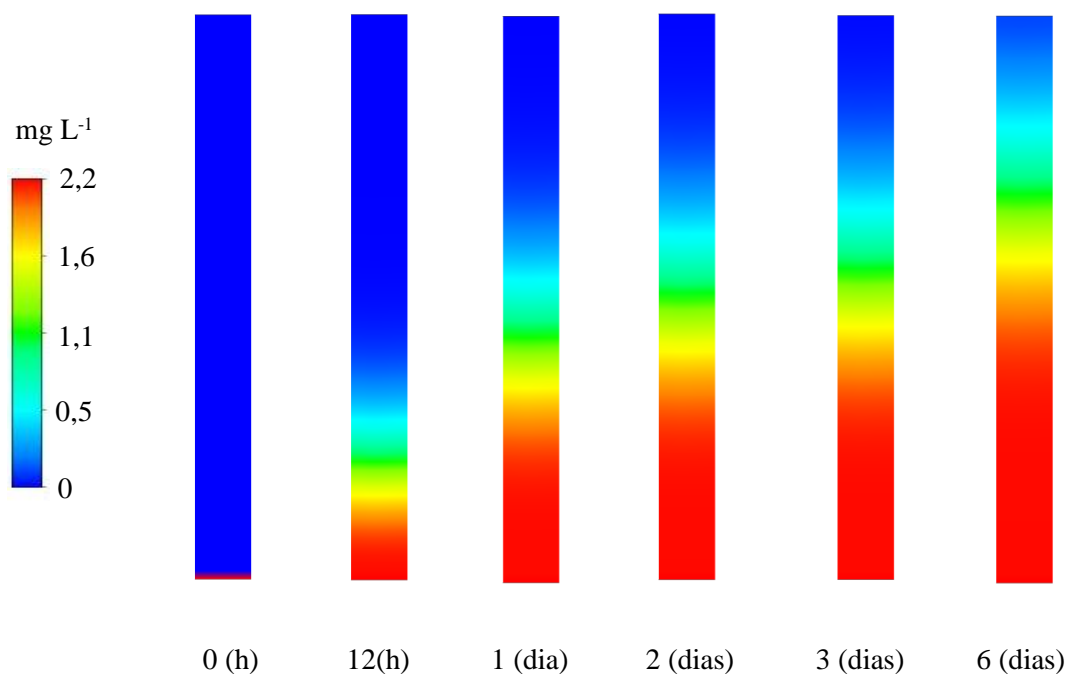


Figura 5 - Aumento da concentração de ozônio ao longo do tempo

Ainda por meio da modelagem em CFD, para o escoamento do gás O_3 na coluna cilíndrica de grãos, foi possível extrapolar a variável tempo e estimar o tempo necessário para a ocorrência da saturação da massa de grãos com O_3 na coluna cilíndrica. De acordo com a modelagem em CFD, para uma vazão de 2 L min^{-1} e concentração de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$, seriam necessários 25 dias para a completa saturação da massa de grãos. A partir desse tempo seria estabelecida a condição de equilíbrio de concentração de ozônio entre as fases sólida e gasosa. Entretanto, o interesse deste estudo é determinar a variação na concentração até o instante em que se tenha a mortalidade total dos insetos.

4.2 Injeção do gás ozônio em um silo

O modelo implementado em CFD para o escoamento reativo do gás ozônio foi aplicado a um silo cilíndrico vertical com capacidade para 76 toneladas (Figura 6), visando quantificar a cinética de reação do gás e a letalidade aos insetos. O domínio computacional e as dimensões são apresentadas na Tabela 1. Com base na concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, determinada experimentalmente como sendo a concentração que ocasionou a mortalidade de 100% dos insetos, foram feitas simulações considerando as

concentrações de 0,1; 0,2 e 0,3 mg L⁻¹, como condição de contorno na entrada do silo cilíndrico vertical. Os dados de concentração no tempo foram obtidos no ponto de monitoramento (Figura 3), localizado imediatamente acima da massa grãos.

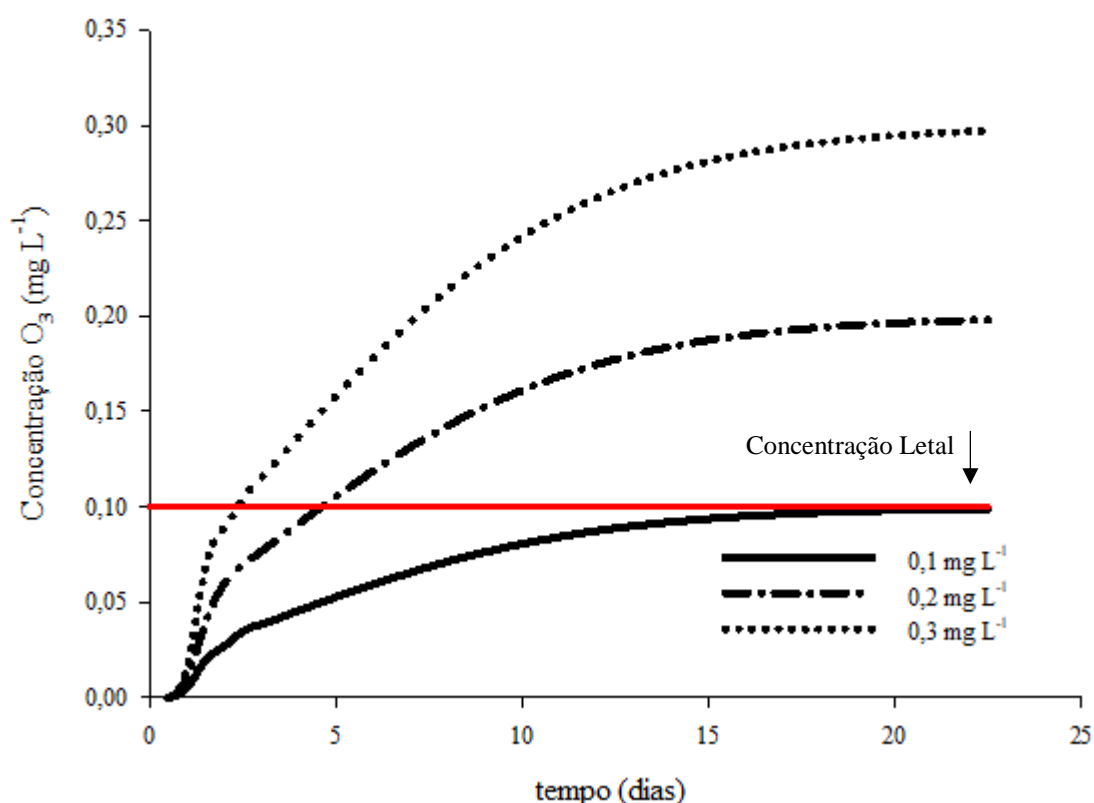


Figura 6 - Concentração de ozônio, no ponto de monitoramento, ao longo do tempo para um silo vertical.

Observa-se na Figura 6 que, ao estabelecer como condição de contorno as concentrações de 0,1; 0,2 e 0,3 mg L⁻¹, a mortalidade dos insetos de *S. zeamais* em toda a massa de grãos ocorre em menor tempo em concentrações maiores. Estabelecendo a concentração de 0,3 mg L⁻¹, na entrada do silo, o valor da concentração do ozônio no ponto de monitoramento atinge 0,1 mg L⁻¹ com 2,5 dias. Em contrapartida, quando se utiliza maior concentração na entrada, a camada de grãos localizada próxima ao sistema de injeção fica submetida a esta concentração por maior período. Para o arroz, que é armazenado em casca, é possível que este fato não venha a ser um problema, pois a casca do arroz funciona como uma proteção e mantém da qualidade dos grãos. Mendez et al.

(2003) verificou que adesividade do arroz cozido não foi alterada após um tratamento de 30 dias com os grãos submetidos a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Isso reforça o potencial do ozônio como agente protetor de grãos e justifica estudos com o objetivo de viabilizar a aplicação do ozônio em escala industrial.

Para garantir que toda a superfície dos grãos atinja a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, e não somente no ponto de monitoramento, foi calculado o tempo necessário para que a concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ fosse estabelecida em todos os pontos da superfície da massa de grãos. Para uma concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e vazão específica de $0,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ é possível realizar o tratamento de toda a massa de grãos em 9 dias (Figura 7).

Observa-se na Figura 7 que a distribuição do gás ozônio não é uniforme. Apesar dos dutos de aeração serem dimensionados com o objetivo de homogeneizar o fluxo de ar, isso não se aplica quando se trata do transporte de uma espécie química de natureza tão reativa como o ozônio (Choi et al., 2002; Mendez et al., 2003; Freitas et al., 2017). Tal fato pode ser evidenciado na Figura 7 que mostra a distribuição do gás ozônio em um plano perpendicular e em um plano paralelo aos dutos de aeração. A distribuição não é uniforme e apresenta uma tendência de incremento da concentração na parte central do silo em razão de os maiores dutos de aeração se encontrarem dispostos no centro (Figura 3a). Por meio da distribuição espacial da concentração de ozônio foram calculados o volume e a massa de grãos tratados que se encontravam acima da concentração letal de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Para os tempos de 12 h, 3 e 9 dias, a massa de grãos em condição de tratamento efetivo foi de 17,6; 62,7 e 76 t, respectivamente.

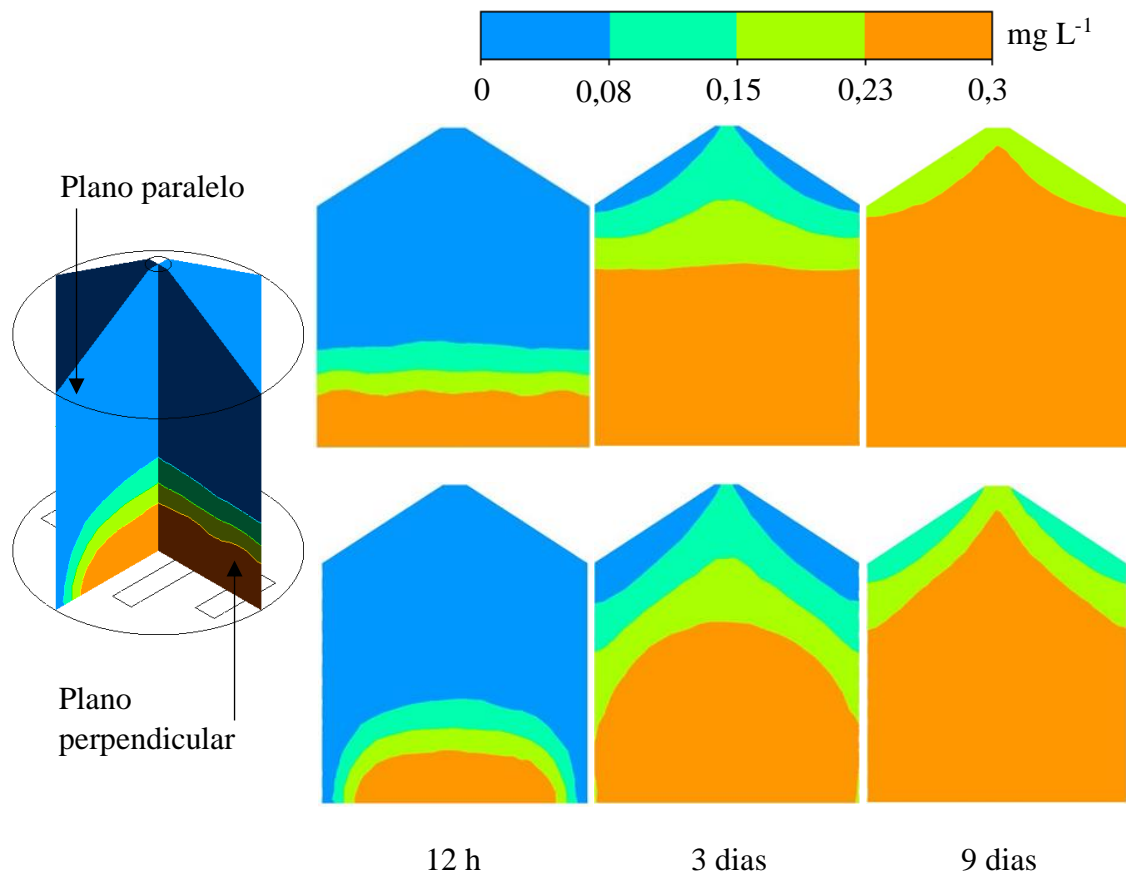


Figura 7 – Perfil da concentração de gás ozônio nos planos perpendicular e paralelo aos dutos de aeração, para 12 h, 3 e 9 dias de tratamento para o silo de 76 toneladas de arroz.

A Figura 8 apresenta a concentração do gás ozônio em função da posição, prevista ao longo da direção axial (Figura 3a) para os tempos de 12 h; 1, 3, 9 e 22 dias. Inicialmente a concentração do ozônio reduziu ao entrar em contato com a camada de grãos. Entretanto, ao avaliar a evolução do perfil de concentração do gás em função do tempo, percebe-se uma tendência de redução do gradiente de concentração.

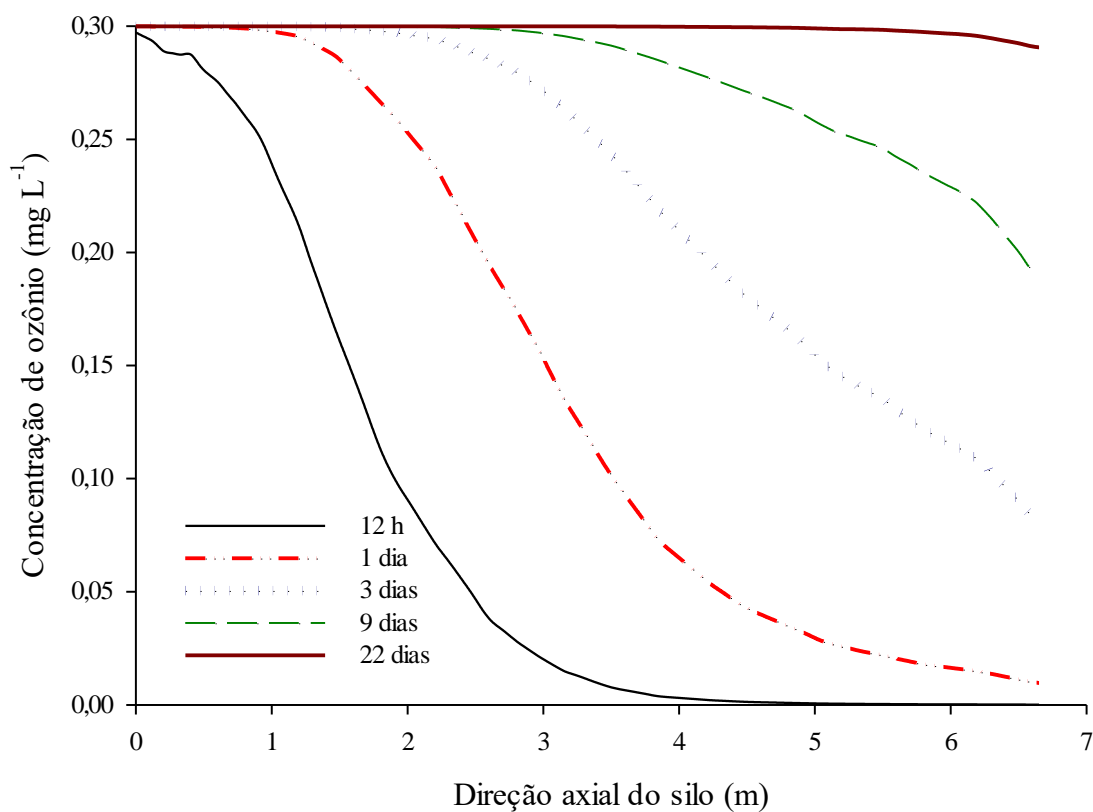


Figura 8 – Comparação do perfil de concentração do gás ozônio ao longo da direção axial para diferentes tempos de tratamento.

É esperado que, com o decorrer do tempo, a concentração de ozônio se torne uniforme ao longo de toda a coluna de grãos do silo. Com 22 dias de ozonização ocorreu a completa saturação de toda a massa de grãos com a concentração de 0,3 mg L⁻¹ (Figura 8). Entretanto, no 9º dia obtém-se a mortalidade dos insetos (*S. zeamais*) na massa de grãos. Adicionalmente a outros trabalhos que demonstram o potencial do ozônio como um agente protetor para grãos (Mendez et al., 2003; McDonough et al., 2011; Isikber et al., 2015; Granella et al., 2018), os resultados do presente estudo auxiliarão na aplicação do gás ozônio em escala industrial.

5 Conclusão

O ajuste do modelo em CFD para modelagem do escoamento reativo do gás ozônio em meio poroso constituído por grãos de arroz permitiu determinar o coeficiente de transferência de massa e a constante de reação do gás ozônio com os grãos de arroz. O coeficiente de transferência de massa foi de $0,5 \text{ m s}^{-1}$ e a constante de reação do gás O_3 com os grãos de arroz de $0,45 \text{ s}^{-1}$. A mortalidade de 100% dos insetos ocorreu quando a concentração de ozônio no ar intergranular atingiu o valor de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, no sexto dia. Foi possível pelos resultados de simulação, obter a mortalidade de 100% de *S. zeamais* em 76 toneladas de grãos de arroz armazenado em um silo metálico, depois de nove dias de injeção do gás ozônio, na concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, pelo sistema de aeração.

6 Referências

- AGHAALIKHANI, M.; KAZEMI-POSHTMASARI, H.; HABIBZADEH, F. Energy use pattern in rice production: A case study from Mazandaran province, Iran. **Energy Conversion and Management**, v. 69, p. 157-162, 2013.
- AMBAW, A.; DELELE, M. A.; DEFRAEYE, T.; HO, Q. T.; OPARA, L. U., NICOLAÏ, B. M. & VERBOVEN, P. The use of CFD to characterize and design post-harvest storage facilities: Past, present and future. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 93, p. 184-194, 2013.
- BAETENS, K.; NUYTENS, D.; VERBOVEN, P.; DE SCHAMPHELEIRE, M., NICOLAI, B. & RAMON, H. Predicting drift from field spraying by means of a 3D computational fluid dynamics model. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 56, n. 2, p. 161-173, 2007.
- BARRETO, H. & MAHARRY, D. Least median of squares and regression through the origin. **Computational statistics & data analysis**, v. 50, n.6, p.1391-1397, 2006.
- BARTZANAS, T.; BOCHTIS, D. D.; GREEN, O.; SØRENSEN, C. G. & FIDAROS, D. Prediction of quality parameters for biomass silage: A CFD approach. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 93, p. 209-216, 2013.
- BERGMAN, T. L.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. & LAVINE, A. S. **Fundamentals of heat and mass transfer** (7th ed.). John Wiley & Sons. p. 995, 2011.
- BHATTARAI, S.; BOTTENUS, D.; IVORY, C. F.; GAO, A. H.; BULE, M.; GARCIA-PEREZ, M.; CHEN, S. Simulation of the ozone pretreatment of wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 78-87, 2015.
- BLOCKEN, B. Computational Fluid Dynamics for urban physics: Importance, scales, possibilities, limitations and ten tips and tricks towards accurate and reliable simulations. **Building and Environment**, v. 91, p. 219-245, 2015.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA; F. W. & HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Springer Science & Business Media, p. 25, 1992.

CÂRLESCU, P. M.; ARSENOAIA, V. & ROȘCA, R. CFD simulation of heat and mass transfer during apricots drying. **LWT-Food Science and Technology**, v. 85, p. 479-486, 2017.

CARVALHO, M. O.; PIRES, I.; BARBOSA, A.; BARROS, G.; RIUDAVETS, J.; GARCIA, A. C., ... & NAVARRO, S. The use of modified atmospheres to control *Sitophilus zeamais* and *Sitophilus oryzae* on stored rice in Portugal. **Journal of Stored Products Research**, v. 50, p. 49-56. 2012.

CHENG, Q.; WU, W.; LI, H.; ZHANG, G. & LI, B. CFD study of the influence of laying hen geometry, distribution and weight on airflow resistance. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 144, p. 181-189, 2018.

CHOI, H.; LIM, H. N.; KIM, J.; HWANG, T. M. & KANG, J. W. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 57, n. (1-2), p. 81-98, 2002.

CLUSSER, E. L. Diffusion – **Mass transfer in fluid systems** (1st ed. 580p). Cambridge University Press, New York, p. 227, 1997.

COLLINS, P. J.; DAGLISH, G. J.; PAVIC, H. & KOPITTKER, R. A. Response of mixed-age cultures of phosphine-resistant and susceptible strains of lesser grain borer, *Rhyzopertha dominica*, to phosphine at a range of concentrations and exposure periods. **Journal of Stored Products Research**, v. 41 n. 4, p. 373-385, 2005.

DONG, W.; WANG, W.; LI, J. A multiscale mass transfer model for gas–solid riser flows: Part II - Sub-grid simulation of ozone decomposition. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 10, p. 2811-2823, 2008.

EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20^a ed. Washington: APHA/AWWA/WEF2. 2000.

ELGAMAL, R. A.; KISHK, S. S. & ELMASRY, G. M. Validation of CFD models for the deep-bed drying of rice using thermal imaging. **Biosystems Engineering**, v. 161, p. 135-144, 2017.

FDA, U. S. et al. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. Federal Register, v. 66, n. 123, p. 33829-33830, 2001.

FREITAS, R. D. S.; FARONI, L. R. D. A.; DE QUEIROZ, M. E. L. R.; HELENO, F. F.; & PRATES, L. H. F. Degradation kinetics of pirimiphos-methyl residues in maize grains exposed to ozone gas. **Journal of Stored Products Research**, v. 74, p. 1-5, 2017.

GABLER, F.M.; SMILANICK, J.L.; MANSOUR, M.F.; KARACA, H. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 55, n. 2, p. 85-90, 2010.

GLAZE, W. H. & KANG, J. W. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: laboratory studies. **Journal (American Water Works Association)**, p. 57-63, 1988.

GRANELLA, S. J.; CHRIST, D.; WERNCKE, I.; BECHLIN, T. R. & COELHO, S. R. M. Effect of drying and ozonation process on naturally contaminated wheat seeds. **Journal of Cereal Science**, v. 80, p. 205-211, 2018.

HAMDI, S. H.; ABIDI, S.; SFAYHI, D.; DHRAIEF, M. Z.; AMRI, M.; BOUSHIH, E., ... & JEMÂA, J. M. B. Nutritional alterations and damages to stored chickpea in relation with the pest status of *Callosobruchus maculatus* (Chrysomelidae). **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 20, n. 4, p. 1067-1076, 2017.

HARDIN, J. A.; JONES, C. L.; BONJOUR, E. L.; NOYES, R. T.; BEEBY, R. L.; ELTISTE, D. A. & DECKER, S. Ozone Fumigation of Stored Grain; Closed-loop Recirculation and Rate of Ozone Consumption. In: **2009 Reno, Nevada, June 21-June 24, 2009**. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p.1, 2009.

HONG, S. W.; EXADAKTYLOS, V.; LEE, I. B.; AMON, T.; YOUSSEF, A.; NORTON, T. & BERCKMANS, D. Validation of an open source CFD code to simulate natural ventilation for agricultural buildings. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 138, p. 80-91, 2017.

HUNTER, A. J. Pressure difference across an aerated seed bulk for some common duct and store cross-sections. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 28, n. 5, p. 437-450, 1983.

ISIKBER, A. A. & ATHANASSIOU, C. G. The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in stored products. **Journal of Stored Products Research**, v. 64, p. 139-145, 2015.

IŞIKBER, A. A. & ÖZTEKİN, S. Comparison of susceptibility of two stored-product insects, *Ephestia kuehniella* Zeller and *Tribolium confusum* du Val to gaseous ozone. **Journal of Stored Products Research**, v. 45, n. 3, p. 159-164, 2009.

ISA, Z.M.; FARRELL, T.W.; FULFORD, G.R.; KELSON, N.A. Mathematical modelling and numerical simulation of phosphine flow during grain fumigation in leaky cylindrical silos. **Journal of Storage Products Research**, v. 67, p. 28-40, 2016.

JACKSON, M. G. The alkali treatment of straws. **Animal Feed Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 105-130, 1977.

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, n. 4, p. 371-382, 2001.

KHADRE, M. A., YOUSEF, A. E., & KIM, J. G. Microbiological aspects of ozone applications in food: a review. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 9, p. 1242-1252, 2001.

KIM, H. S.; YANG, H. S.; KIM, H. J. & PARK, H. J. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 2, p. 395-404, 2004.

KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISHNAN, V.; NALINI, R.; SEKAR, T.; PREMALATHA, M. & SUBRAMANIAN, P. A review on gasification of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 1, p. 179-186, 2009.

LAWRENCE, J. & MAIER, D. E. Three-dimensional airflow distribution in a maize silo with peaked, levelled and cored grain mass configurations. **Biosystems Engineering**, v. 110, n. 3, p. 321-329, 2011.

LESAGE, F.; MIDOUX, N. & LATIFI, M. A. New local measurements of hydrodynamics in porous media. **Experiments in Fluids**, v. 37, n. 2, p. 257-262, 2004

LIU, H. H., WU, Y. C., & CHEN, H. L. Production of ozone and reactive oxygen species after welding. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 53, n. 4, p. 513-518, 2007.

LÓPEZ-CASTILLO, L. M.; SILVA-FERNÁNDEZ, S. E.; WINKLER, R.; BERGVINSON, D. J.; ARNASON, J. T. & GARCÍA-LARA, S. Postharvest insect resistance in maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 77, p. 66-76, 2018.

LORINI, I.; COLLINS, P. J.; DAGLISH, G. J.; NAYAK, M. K. & PAVIC, H. Detection and characterisation of strong resistance to phosphine in Brazilian *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrychidae). **Pest Management Science**, v. 63, n. 4, p. 358-364, 2007.

MCDONOUGH, M. X.; MASON, L. J. & WOLOSHUK, C. P. Susceptibility of stored product insects to high concentrations of ozone at different exposure intervals. **Journal of Stored Products Research**, v. 47, n.4, p. 306-310, 2011.

MCKENZIE, K. S.; SARR, A. B.; MAYURA, K.; BAILEY, R. H.; MILLER, D. R.; ROGERS, T. D. ... & PHILLIPS, T. D. Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone. **Food and Chemical Toxicology**, v. 35, n. 8, p. 807-820, 1997.

MENDEZ, F.; MAIER, D. E.; MASON, L. J. & WOLOSHUK, C. P. Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. **Journal of Stored Products Research**, v. 39, n. 1, p. 33-44, 2003.

MIRANDA, A. C. R.; PRUSKI, F.; MARTINEZ, M. A.; CECON, P. R. Métodos de separação dos escoamentos superficial direto e subterrâneo: Estudo de caso para a Bacia do Rio das Velhas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, n. 2, p. 169-181, 2011.

MÖBNER, M. & RADESPIEL, R. Flow simulations over porous media—Comparisons with experiments. **Computers & Fluids**, v. 154, p. 358-370, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A. & VINING, G. G. **Introduction to linear regression analysis** John Wiley & Sons, v. 821, 2012.

MUTHAYYA, S.; SUGIMOTO, J. D.; MONTGOMERY, S. & MABERLY, G. F. An overview of global rice production, supply, trade, and consumption. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1324, n. 1, p. 7-14, 2014.

NASH, J. E.; SUTCLIFFE, J. V. River flow forecasting through conceptual model part I - The discussion of principles, **Journal of Hydrology**, v. 10, n. 3, p. 282-290, 1970.

NORTON, T.; SUN, D. W.; GRANT, J.; FALLON, R., & DODD, V. Applications of computational fluid dynamics (CFD) in the modelling and design of ventilation systems in the agricultural industry: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2386-2414, 2007.

OERKE, E. C. Crop losses to pests. **The Journal of Agricultural Science**, v. 144, n. 1, p. 31- 43, 2006.

OLATUNDE, G.; ATUNGULU, G. G. & SADAKA, S. CFD modeling of air flow distribution in rice bin storage system with different grain mass configurations. **Biosystems Engineering**, v. 151, p. 286-297, 2016.

OUYANG, S.; LI, X. G. & POTTER, O. E. Circulating fluidized bed as a catalytic reactor: experimental study. **AIChE Journal**, v. 41, n. 6, p. 1534-1542, 1995.

OUYANG, Y. S. Mesomechanical characterization of in situ rice grain hulls. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 2, p. 357, 2001.

PIMENTEL, M. A. G.; FARONI, L. D. A.; GUEDES, R. N. C.; SOUSA, A. H. & TÓTOLA, M. R. Phosphine resistance in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 45, n. 1, p. 71-74, 2009.

RAVI, P.; VENKATACHALAM, T. & RAJAMANI, M. Decay rate kinetics of ozone gas in rice grains. **Ozone: Science & Engineering**, v. 37, n.5, p. 450-455, 2015.

SHAYANFAR, A., & SHAYANFAR, S. Is regression through origin useful in external validation of QSAR models? **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 59, p. 31-35, 2014.

SHEDD, C. K. Resistance of grains and seeds to air flow. **Agricultural Engineering**, v. 34, n. 9, p. 616-619, 1953.

SOUSA, A. D.; FARONI, L. D. A.; GUEDES, R. N. C.; TÓTOLA, M. R., & URRUCHI, W. I. Ozone as a management alternative against phosphine-resistant insect pests of stored products. **Journal of Stored Products Research**, v. 44, n. 4, p. 379-385, 2008.

SOUSA, A. H.; FARONI, L. D. A.; PIMENTEL, M. A. G.; SILVA, G. N. & GUEDES, R. N. C. Ozone toxicity to *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) populations under selection pressure from ozone. **Journal of Stored Products Research**, v. 65, p. 1-5, 2016.

SUBRAMANYAM, B.; XINYI, E.; SAVOLDELLI, S. & SEHGAL, B. Efficacy of ozone against *Rhyzopertha dominica* adults in wheat. **Journal of Stored Products Research**, v. 70, p. 53-59. 2017.

- TEDESCHI, L. O. Assessment of the adequacy of mathematical models. **Agricultural Systems**, v. 89, n. (2-3), p. 225-247. 2006.
- TIWARI, B. K.; BRENNAN, C. S.; CURRAN, T.; GALLAGHER, E.; CULLEN, P. J. & O'DONNELL, C. P. Application of ozone in grain processing. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 3, p. 248-255, 2010.
- VADIVELAN, V. & KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90-100, 2005.
- VARNAMKHAISTI, M. G.; MOBLI, H.; JAFARI, A.; KEYHANI, A. R.; SOLTANABADI, M. H.; RAFIEE, S. & KHEIRALIPOUR, K. Some physical properties of rough rice (*Oryza Sativa* L.) grain. **Journal of Cereal Science**, v. 47, n. 3, p. 496-501, 2008.
- WEBER, É. A. **Exelência em beneficiamento e armazenagem de grãos**. Salles. p. 532-546, 2005.
- WILLMOTT, C. J. On the validation of models. **Physical geography**, v. 2, n. 2, p. 184-194, 1981.
- WILLMOTT, C. J.; ROBESON, S. M. & MATSUURA, K. (2012). A refined index of model performance. **International Journal of Climatology**, 32(13), 2088-2094.

CONCLUSÃO GERAL

Os resultados deste trabalho mostram que o único mecanismo de transporte atuante no escoamento do gás ozônio na célula de diafragma é a difusão. Este resultado confirma que a configuração da célula de diafragma adotada é válida para a determinação simultânea do coeficiente efetivo de difusão de gases e constantes cinéticas características de processos reativos-adsortivos. A constante de decomposição foi de $0,00167 \text{ s}^{-1}$ e o coeficiente efetivo de difusão do gás ozônio foi de $0,01 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

O ajuste do modelo em CFD para modelagem do escoamento forçado do gás ozônio em meio poroso constituído por grãos de arroz permitiu determinar o coeficiente de transferência de massa e a constante de reação do gás ozônio com os grãos de arroz. O coeficiente de transferência de massa foi de $0,5 \text{ m s}^{-1}$ e a constante de reação do gás O_3 com os grãos de arroz de $0,45 \text{ s}^{-1}$. A mortalidade de 100% dos insetos ocorreu quando a concentração de ozônio no ar intergranular atingiu o valor de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, no sexto dia. Foi possível pelos resultados de simulação, obter a mortalidade de 100% de *S. zeamais* em 76 toneladas de grãos de arroz armazenado em um silo metálico, depois de nove dias de injeção do gás ozônio, na concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, pelo sistema de aeração.