JOSÉ ANTONIO RABI

**Modelagem e simulação de processos agroindustriais:
cromatografia por afinidade bioespecífica, extração com
fluido supercrítico, resfriamento rápido de alimentos e
concentração de ^{222}Rn para aproveitamento de fosfogesso**

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Livre Docente.

Área de concentração: Modelagem e simulação de processos agroindustriais

Pirassununga

2011

DEDICATÓRIA

Para Laura, minha filha, e Camila, minha esposa, com amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Com receio de deixar de lado ou priorizar alguém que de alguma forma tenha me ajudado ao longo da minha carreira acadêmica, agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para que eu pudesse apresentar um trabalho desta natureza, porte e importância.

“O cérebro eletrônico faz tudo

Faz quase tudo

Quase tudo

Mas ele é mudo

O cérebro eletrônico comanda

Manda e desmanda

Ele é quem manda

Mas ele não anda

(...)

Eu cá com meus botões de carne e osso

Eu falo e ouço

Eu penso e posso”

Gilberto Gil (“Cérebro eletrônico”, 1969)

RESUMO

RABI, J.A. **Modelagem e simulação de processos agroindustriais: cromatografia por afinidade bioespecífica, extração com fluido supercrítico, resfriamento rápido de alimentos e concentração de ^{222}Rn para aproveitamento de fosfogesso.** 2011. 111 f. Tese de Livre-Docência – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

O uso de métodos numéricos é ressaltado quando as dificuldades associadas ao tratamento analítico inviabilizam este tipo de solução bem como nos casos em que a obtenção de dados experimentais fica comprometida por questões de segurança, impossibilidade tecnológica ou custos elevados. O presente trabalho está associado a duas linhas de pesquisa em modelagem e simulação de processos agroindustriais envolvendo fenômenos de transporte. Uma das linhas está voltada à adaptação de simuladores previamente elaborados conforme o método de volumes finitos (MVF), enquanto a outra linha está dedicada à elaboração de simuladores com base no método de Boltzmann em rede (“lattice-Boltzmann method”, LBM). A meta é desenvolver simuladores numéricos confiáveis e eficientes para atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) de processos e equipamentos de interesse. Este trabalho considera a cromatografia por afinidade bioespecífica, a extração com fluido supercrítico, o resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo e a concentração de ^{222}Rn visando o aproveitamento de fosfogesso. Os resultados numéricos em ambas as linhas têm se mostrado promissores, com as simulações reproduzindo satisfatoriamente o comportamento geral e esperado dos processos.

Palavras-chave: modelagem matemática, simulação numérica, fenômenos de transporte; processos agroindustriais.

ABSTRACT

RABI, J.A. **Modeling and simulation of agroindustrial processes: biospecific affinity chromatography, supercritical fluid extraction, blast-cooling of catering meals and ^{222}Rn concentration aiming at phosphogypsum exploitation.** 2011. 111 p. Habilitation ("Livres-Docteur") Thesis – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

Numerical methods are employed whenever difficulties related analytical approaches prevent one from obtaining an analytical solution as well as when obtaining experimental data is jeopardized by safety, technological or financial reasons. The present work is related to two research lines on modeling and simulation of agroindustrial processes involving transport phenomena. One line has adapted simulators previously implemented according to the finite volume method (FVM) while the other line has been devoted implementing simulators based on lattice-Boltzmann method (LBM). The idea is to put forward trustable and efficient numerical simulators for research, development and innovation (RD&I) of processes and equipment of interest. Accordingly, this work considers biospecific affinity chromatography, supercritical fluid extraction, blast-cooling of catering meals e ^{222}Rn concentration aiming at phosphogypsum use. Numerical results from both research lines have been encouraging inasmuch as simulations have satisfactorily reproduced the overall and expected behavior of processes.

Keywords: mathematical modeling; numerical simulation; transport phenomena; agroindustrial processes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1 Cromatografia por afinidade bioespecífica	9
1.2 Extração com fluido supercrítico	10
1.3 Resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo	11
1.4 Concentração de ^{222}Rn para aproveitamento de fosfogesso	12
1.5 Organização do presente manuscrito	14
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 Modelagem matemática dos processos agroindustriais de interesse	15
2.2 Simulação numérica de processos agroindustriais	17
3. ELABORAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS	21
3.1 Modelagem de cromatografia por afinidade bioespecífica	21
3.2 Modelagem de extração com fluido supercrítico	25
3.3 Modelagem de resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo	28
3.4 Modelagem da concentração de ^{222}Rn para aproveitamento de fosfogesso	33
4. ELABORAÇÃO DOS SIMULADORES NUMÉRICOS	39
4.1 Simuladores elaborados em MVF, MDF e método Runge-Kutta	40
4.2 Simuladores elaborados em LBM	42
5. RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES NUMÉRICAS	49
5.1 Simulações numéricas via MVF, MDF e método Runge-Kutta	49
5.2 Simulações numéricas via LBM	67
6. COMENTÁRIOS FINAIS E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	91
7. REFERÊNCIAS	94
8. APÊNDICE	106
8.1 Ensaio sobre possíveis soluções analíticas	106
8.2 Análises de independência de malha computacional	108

1. INTRODUÇÃO

Para pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) de processos, o uso de informações quantitativas permite a comparação com normas consagradas ou padrões estabelecidos. Neste sentido, a importância de dados experimentais está plenamente justificada. Porém, há casos em que a obtenção de dados em campo ou em laboratório fica comprometida por questões de segurança, por impossibilidade tecnológica ou ainda por questões financeiras.

Métodos analíticos podem ser utilizados em atividades de PD&I; contudo, as restrições e/ou simplificações introduzidas a fim de viabilizar a dedução de soluções analíticas podem descaracterizar o processo em demasia. Isso tende a comprometer tanto a reprodução de dados experimentais (ou de operação) como a previsão de parâmetros dentro de limites aceitáveis de exatidão. Dificuldades adicionais se referem à variabilidade das propriedades envolvidas.

Modelagem e simulação podem desempenhar papel estratégico frente às limitações dos métodos experimentais e analíticos. Atualmente, graças à disponibilidade de computadores de alto desempenho aliada ao uso de métodos numéricos eficientes e robustos, tem sido possível obter soluções numéricas evitando-se introduzir simplificações ou restrições que afastam o problema da realidade. Em outras palavras, tem sido possível simular problemas levando-se em conta influências amiúde relaxadas (ou sumariamente ignoradas) em soluções analíticas.

Como aponta Souza-Santos (2004), atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) assistidas por simuladores numéricos desenvolvidos a partir de modelos matemáticos abrangentes desfrutam de vantagens como:

- Com o simulador validado contra dados experimentais ou de operação¹, aporte menor de recursos humanos e/ou financeiros torna-se necessário às etapas de otimização ou “*scale-up*” (pela realização de simulações-piloto), preservando-se insumos que podem então ser destinados para construir, testar e certificar protótipos e/ou processos otimizados;
- O simulador pode ser usado para prever o comportamento do processo (ou equipamento) em condições ainda não testadas ou naquelas que possam causar acidentes ao meio e/ou a humanos (operadores, usuários ou consumidores);
- O simulador pode ser aplicado para compreender fenômenos caracterizados por parâmetros cuja obtenção é inviável ou difícil, assim como para melhor análise de dados coletados;
- Ao longo de sua vida útil, o simulador consiste em uma “biblioteca do conhecimento” na

¹ Ainda que sujeitos a restrições como aquelas citadas no início deste capítulo, dados obtidos em laboratório ou em campo são extremamente valiosos (senão imprescindíveis) para a validação dos simuladores numéricos.

medida em que pode ser aperfeiçoado a partir de equações e/ou informações mais precisas, encontradas por pesquisa própria ou na literatura.

Desde seu mestrado, o autor da presente tese tem se dedicado à simulação numérica de fenômenos de transporte. Em tal ocasião, os simuladores foram elaborados usando o método de volumes finitos aliado à técnica “*multigrid*” (RABI, 1998). No doutorado, trabalhou com a simulação de trocas de calor por radiação em equipamentos de leito fluidizado, usando rotinas da chamada biblioteca IMSL – “*International Mathematical and Statistical Library*” (RABI, 2002). Em seu primeiro pós-doutoramento, o autor adaptou um simulador em métodos de volumes finitos para fenômenos de transporte em domínios parcial ou totalmente preenchidos por material poroso. Tendo em mente o aproveitamento em larga escala de fosfogesso (que é um resíduo agroindustrial) (RABI; SILVA, 2008), tal simulador adaptado tem sido usado para investigar o transporte de ^{222}Rn em meios contendo fontes (emanação a partir de ^{226}Ra) e sumidouros (auto-decaimento) deste radionuclídeo (RABI; MOHAMAD, 2005, 2006; RABI; SILVA, 2006, 2010).

Esta tese de Livre-Docência se remete a linhas de pesquisa em modelagem e simulação conduzidas pelo autor na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo (FZEA/USP), com foco em processos agroindustriais evocando fenômenos de transporte em meio poroso (introduzidos a seguir). A meta é elaborar simuladores que possam ser usados como ferramentas para PD&I de processos com pesquisas experimentais em curso junto aos laboratórios da FZEA/USP ou de outras instituições. Interagindo com os respectivos grupos de pesquisa, pretende-se estabelecer (por assim dizer) uma “simbiose” tal que:

- Os resultados gerados pelas pesquisas experimentais sejam úteis para fins de validação dos modelos formulados e dos correspondentes simuladores numéricos;
- Os simuladores validados possam beneficiar as pesquisas experimentais na investigação de configurações-piloto ou de cenários não testados.

Neste sentido, a investigação de fatores de influência, a introdução de melhorias e a concepção de configurações alternativas ou inovadoras poderão ser realizadas com economia de tempo e de recursos (humanos e/ou materiais). Opcionalmente, pela incorporação de uma interface gráfica amigável para fácil entrada de dados e rápida visualização dos resultados, vislumbra-se o uso dos simuladores para fins didáticos no âmbito da Universidade.

1.1 Cromatografia por afinidade bioespecífica

Tem sido crescente o interesse pela produção de lipases microbianas (KAMIMURA *et*

al., 2001), dado seu potencial de aplicações industriais e na medicina. As últimas se referem a diagnósticos e aplicações farmacêuticas (LIAPIS *et al.*, 1989) enquanto as primeiras incluem aditivos em alimentos, reagentes industriais e detergentes (KAMIMURA, 2000) bem como recuperação e separação de componentes bioquímicos (COWAN *et al.*, 1986).

Vital para as aplicações supracitadas, a purificação elevada dos produtos pode ser obtida via técnicas cromatográficas, com destaque para cromatografia por afinidade bioespecífica na medida em que proporciona alto grau de pureza em uma única etapa, tendo sido aplicada para separar macromoléculas (CHASE, 1984). Baseada em interações específicas entre a enzima e seu substrato, trata-se de um método eficiente para a análise quantitativa e a identificação de proteínas de interesse industrial (KAMIMURA; MAUGERI FILHO, 2005).

Devido a dificuldades matemáticas inerentes, a modelagem abrangente de cromatografia por afinidade bioespecífica tende a ser complexa, cujo tratamento analítico é inviável (senão impossível), sobretudo se forem incorporados fenômenos não-lineares e/ou de não-equilíbrio (ÖZDURAL; ALKAN; KERKHOF, 2004). A simulação numérica surge como ferramenta para engenharia de colunas cromatográficas por bioafinidade (KEMPE *et al.*, 1999; LEICKT; MÅNSSON; OHLSON, 2001).

1.2 Extração com fluido supercrítico

Apontada como tecnologia limpa para obter produtos naturais, a extração com fluido supercrítico tem sido usada tanto na área farmacêutica quanto alimentícia (DZIEZAK, 1986). Fluido supercrítico é aquele cuja temperatura está acima do respectivo valor crítico e neste estado o fluido exhibe propriedades físico-químicas intermediárias àsquelas da fase líquida ou gás. Tal comportamento aumenta sua função como solvente na medida em que uma densidade relativamente alta lhe confere bom poder de solvência e uma viscosidade relativamente baixa (aliada à difusividade mássica elevada) lhe proporciona apreciável poder de penetração na matriz do soluto (RIZVI *et al.*, 1986).

O dióxido de carbono (CO₂) é um solvente usado para extração com fluido supercrítico de produtos naturais por ser atóxico, não carcinogênico, não inflamável e, caso inalado em baixas concentrações, não prejudicial à saúde. Sua seletividade pode ser controlada variando-se sua temperatura e pressão de modo que a extração seletiva de materiais de alta ou de baixa volatilidade é feita pela escolha e manipulação apropriadas dos parâmetros operacionais. Do ponto de vista tecnológico, suas condições críticas de temperatura e pressão são interessantes por serem facilmente atingíveis e controláveis, conferindo estabilidade ao processo.

Como a temperatura crítica do CO₂ é relativamente baixa (~ 31°C), é possível evitar tanto a degradação de componentes termossensíveis como também perdas por evaporação de componentes voláteis e semivoláteis. Aplicações da extração com CO₂ supercrítico incluem produtos como componentes aromáticos (CARLSON *et al.*, 2001; POVH; MARQUES; MEIRELES, 2001), óleos essenciais (OLIVEIRA *et al.*, 2001; SALDAÑA; MOHAMED; MAZZAFERA, 2002) e pigmentos (FRANÇA; MEIRELES, 2000; SUBRA *et al.*, 1998).

Como os fenômenos governantes ocorrem simultaneamente e de forma acoplada, as dificuldades matemáticas resultantes justificam o uso de métodos numéricos na pesquisa de processos sob diferentes condições operacionais de pressão e/ou temperatura. A importância destas ferramentas tem sido reconhecida para projeto e otimização dos processos assim como para *scale-up* de equipamentos (REVERCHON; MARRONE, 1997).

1.3 Resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo

A restauração coletiva pode seguir tanto a cadeia quente como a fria. Na primeira, as refeições são mantidas aquecidas desde o cozimento ao consumo; na cadeia fria, as refeições recém-preparadas são rapidamente resfriadas, mantidas sob refrigeração, transportadas aos equipamentos de restauração, reaquecidas e enfim distribuídas aos consumidores. Exemplos de restauração coletiva segundo a cadeia fria incluem a escolar, a carcerária e a hospitalar.

A eficiência de sistemas de segurança alimentar pode resultar maior ou menor do que a prevista se métodos qualitativos forem adotados. Em função disso, um projeto de pesquisa francês denominado Quant'HACCP² (do qual o autor participou como pesquisador visitante) propôs fazer uma modelagem quantitativa das relações entre medidas de controle, objetivos de desempenho (“*performance objectives*”, PO) e objetivos de segurança alimentar (“*food safety objectives*”, FSO), conceitos introduzidos pela *Codex Alimentarius Commission* (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS / WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004). Haja vista a quantidade de refeições servidas na França (cerca de $5,6 \times 10^9$ refeições por ano, equivalendo a milhares de refeições por dia e por cozinha central), a segurança alimentar torna-se, portanto, crucial.

Para que a análise de perigos e pontos críticos de controle - APPCC (HACCP em inglês) pudesse se tornar quantitativa, os estudos de caso do projeto foram divididos em módulos, nos

² “Projet Quant'HACCP – L'appréciation quantitative des risques microbiologiques au service des mesures de maîtrise des dangers afin de respecter des objectifs de sécurité des aliments”, financiado pela “Agence Nationale de la Recherche” (n°2.6P PNRA 2007). Website do projeto para consulta pública: www.quanthaccp.fr.

quais os modelos propostos para evolução térmica dos alimentos eram então combinados aos de crescimento microbiano. A ideia foi avaliar o impacto de parâmetros termofísicos sobre a segurança dos produtos finais visando otimizar os processos mantendo-se o mesmo nível de segurança alimentar (ou mesmo com um nível mais elevado).

A restauração coletiva com base na cadeia do frio foi um dos estudos de caso. A partir de uma lista de estabelecimentos com tal tipo de restauração em sua cozinha central, foi então escolhido um hospital em Paris. Os trabalhos do autor foram dedicados à concepção e testes de modelos capazes de simular a evolução térmica dos alimentos em etapas (elos) da cadeia, dentre as quais é possível identificar:

- Seleção das matérias-primas (ingredientes da receita);
- Preparação e cozimento das refeições³;
- Preenchimento dos recipientes multiporções e condicionamento;
- Resfriamento rápido das refeições recém-preparadas (nos recipientes);
- Estocagem (dos recipientes) em câmara fria;
- Preenchimento dos recipientes individuais (a partir dos recipientes multiporções);
- Transporte do carrinho de distribuição às unidades de terapia / internação;
- Reaquecimento dos recipientes individuais nas unidades de terapia / internação;
- Distribuição aos pacientes nas unidades de terapia / internação.

Em etapas de interesse (isto é, aquelas com altos riscos de contaminação), a tarefa do modelo térmico era fornecer perfis tempo-temperatura dos alimentos, a partir de um conjunto de parâmetros termofísicos de operação. Tais perfis eram usados como dados de entrada (ou seja, como acoplamento) ao modelo proposto ao crescimento de *Clostridium perfringens* nos alimentos (JALOUSTRE *et al.*, 2011). Com o duplo propósito de caracterizar estas etapas do ponto de vista térmico e de fornecer dados para o ajuste de parâmetros do modelo térmico, perfis tempo-temperatura foram registrados para as refeições e para o ar circunvizinho.

1.4 Concentração de ²²²Rn para aproveitamento de fosfogesso

O Brasil possui um apreciável déficit habitacional e, para reduzir custos na construção civil, têm sido investigados materiais mais econômicos exibindo características construtivas similares àqueles atualmente empregados. Um atrativo adicional refere-se ao aproveitamento de resíduos e/ou subprodutos com baixo ou nenhum valor agregado. Dentre as possibilidades

³ As refeições eram em geral compostas por carne em molho (porção quente) e acompanhamentos (porção fria).

está a substituição do gesso comercial, cuja matéria-prima é a gipsita.

Em 2001, documentos oficiais estimavam as reservas brasileiras de gipsita em torno de $1,7 \times 10^9$ ton, concentradas nas regiões norte e nordeste. Em 2000, apenas $1,5 \times 10^6$ ton foram extraídas, com Pernambuco respondendo por 90% da produção nacional (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2001). Gesso pode ser utilizado em placas para construção civil, mas o consumo nacional é baixo (comparado ao americano, por exemplo) em virtude dos custos de transporte das regiões produtoras aos grandes centros consumidores (regiões sudeste e sul).

Por sua vez, grandes quantidades do chamado fosfogesso são geradas por indústrias de fertilizantes fosfatados. Tal subproduto agroindustrial tem sido depositado em pilhas ao ar livre, implicando no problema de espaço para disposição e de contaminação por impurezas. Rutherford, Dudas e Samek (1994) apontavam para uma produção mundial anual de 200×10^6 ton de fosfogesso. No Brasil, a situação não poderia ser diferente em decorrência da expansão das atividades agropecuárias. Com uma produção anual média de $5,4 \times 10^6$ ton de fosfogesso, em 2000 as indústrias nacionais já acumulavam 70×10^6 ton, depositadas em pilhas próximas às fábricas, sobretudo em São Paulo e Minas Gerais (MAZZILLI *et al.*, 2000).

Há, pois, interesse em encontrar aplicações em larga escala de fosfogesso e as pesquisas apontam para construção de aterros, fabricação de revestimentos ou materiais construtivos, recuperação ambiental de minas, recuperação química de enxofre e correção de solos. Porém, seu aproveitamento como material construtivo depende do impacto radiológico associado à exalação de ^{222}Rn (MAZZILLI; SAUEIA, 1999). Estudos favoráveis à substituição do gesso comercial pelo fosfogesso são apresentados em (MAZZILLI; SAUEIA, 1999; ROSA, 1997) e, visando edificações de baixo custo, estuda-se a possibilidade de se utilizar o fosfogesso na fabricação de materiais de vedação para a construção (SILVA *et al.*, 2006). Em todo o caso, os ocupantes devem ficar sempre sujeitos a concentrações seguras de ^{222}Rn , mediante aberturas do recinto e taxas de renovação de ar.

Pertencente à cadeia do ^{238}U , ^{222}Rn é um radioisótopo do radônio cuja meia-vida (3,824 dias) é suficientemente longa para que o ar seja atingido. Em sendo inalado, seus produtos de decaimento têm meia-vida relativamente curta a ponto de decair para ^{210}Pb (meia-vida = 22,3 anos) antes da remoção por mecanismos fisiológicos. Com seus produtos de decaimento, ^{222}Rn responde por cerca de 50% da dose de radiação devido a fontes naturais (UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION, 2000).

De fato, ^{222}Rn resulta do decaimento alfa do ^{226}Ra , uma impureza em geral encontrada no fosfogesso em concentrações que dependem da matéria-prima e do processo de fabricação

(de fertilizantes). Assim, ^{226}Ra presente no fosfogesso decai para ^{222}Rn , que (por ser um gás) percola a matriz porosa até atingir a superfície, misturando-se ao ar e podendo ser inalado por ocupantes. Comparada à devida caracterização química e radioquímica (SILVA, 2001), pouco se sabe sobre problemas associados à taxa de exalação de ^{222}Rn em aplicações do fosfogesso. Requisito para avaliar o impacto radiológico, o estudo da concentração de ^{222}Rn no ar pode ser auxiliado por modelagem e simulação.

1.5 Organização do presente manuscrito

A estrutura do presente texto segue um possível encadeamento de ideias. O Capítulo 1 introduz os processos agroindustriais considerados para fins de modelagem e simulação. A partir de um levantamento (não exaustivo) da literatura, o Capítulo 2 apresenta uma revisão do estado da arte enquanto o Capítulo 3 discute a elaboração dos modelos matemáticos a cada processo de interesse. A implementação dos simuladores numéricos é tratada no Capítulo 4. Por ser um método numérico não tão “clássico” (e talvez não tão difundido), destaque é dado à simulação via método de Boltzmann em rede (“*lattice Boltzmann method*”, LBM). Alguns exemplos de resultados obtidos a partir das simulações são apresentados e discutidos no Capítulo 5. Por fim (mas não menos importante), o Capítulo 6 dedica-se a comentários finais e desenvolvimentos futuros às atividades de pesquisa na área desta tese.

Em termos de simbologia, o texto procura representar e referir-se às grandezas segundo a forma usualmente encontrada na literatura de fenômenos de transporte. Ao mesmo tempo, evitou-se ao máximo usar um mesmo símbolo para mais de uma grandeza diferente. Contudo, como diferentes áreas estão envolvidas (transferência de calor e massa, mecânica dos fluidos, desintegração nuclear e radioatividade, engenharia de alimentos, métodos numéricos), termos e/ou símbolos não tão “consagrados” podem eventualmente surgir no texto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Os processos agroindustriais considerados na presente tese envolvem domínios total ou parcialmente preenchidos por material poroso, nos quais ocorrem fenômenos de transporte. Se, por um lado, os correspondentes modelos encontram-se bem estabelecidos na literatura, por outro, as dificuldades inerentes ao tratamento matemático são suficientes para inviabilizar a obtenção de soluções analíticas, mesmo em cenários simplificados (reais ou hipotéticos).

Transferências de calor e massa são modeladas via balanços de energia e de espécies químicas, formulados com base nas leis de Fourier e de Fick, respectivamente (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960). Se a fluidodinâmica desempenhar papel relevante, termos convectivos são incorporados. Para regiões com escoamento livre, são evocadas as equações de Navier-Stokes; para escoamentos intersticiais, a velocidade de percolação se relaciona ao gradiente de pressão via lei de Darcy ou por extensões à mesma, como a de Forchheimer-Brinkman (KAVIANY, 1994; NIELD; BEJAN, 1999; VAN DER SMAN, 2002).

As considerações anteriores são de caráter geral. Para completar o modelo, são usadas equações constitutivas conforme o material enquanto condições de contorno e/ou iniciais são impostas de acordo com o problema. Hipóteses particulares a cada processo agroindustrial considerado nesta tese são apresentadas a seguir.

2.1 Modelagem matemática dos processos agroindustriais de interesse

Modelos para cromatografia por afinidade bioespecífica têm admitido cinética reversível com a adsorção (reação direta) sendo de 2ª ordem e a dessorção (reação inversa) de 1ª ordem (CHASE, 1984; COWAN *et al.*, 1986; KAMIMURA, 2000; KEMPE *et al.*, 1999; LEICKT; MÅNSSON; OHLSON, 2001; LIAPIS *et al.*, 1989; ÖZDURAL; ALKAN; KERKHOF, 2004; SANCHEZ *et al.*, 2004; SRIDHAR *et al.*, 1994). Com relação à transferência de massa, assume-se que o soluto (adsorbato) pode ser transportado por difusão e/ou convecção⁴.

Tais modelos têm sido elaborados para colunas cromatográficas em geral de pequena escala, para as quais é razoável assumir escoamento uniforme da solução e mecanismos de transporte prevalecendo ao longo da direção axial. Disso resulta que a concentração de soluto é função da coordenada axial da coluna e do tempo. Tal modelagem unidimensional (1-D) tem sido recorrente na literatura (CHASE, 1984; COWAN *et al.*, 1986; GUBERNAK *et al.*, 2004; KEMPE *et al.*, 1999; LEICKT; MÅNSSON; OHLSON, 2001; ÖZDURAL; ALKAN;

⁴ É também comum usar os termos “dispersão” e “advecção” no lugar de difusão e convecção, respectivamente.

KERKHOF, 2004; SRIDHAR *et al.*, 1994; YUN; LIN; YAO, 2005). Kempe *et al.* (1999) recomendam certa precaução ao aplicar modelos de relativa simplicidade na medida em que algumas constantes globais (ou parâmetros concentrados) tendem a “aglomerar” efeitos de naturezas distintas. Neste sentido, Vidal-Madjar *et al.* (2005) citam, por exemplo, o uso da difusividade mássica axial aparente para modelar do modo combinado a difusão molecular, a difusão turbulenta e a transferência de massa entre fases.

Na extração com fluido supercrítico também há mecanismos distintos de transferência de massa tais como difusão na fase sólida e difusão-convecção na fase fluida, além de serem necessárias informações físico-químicas na interface sólido-fluido (CAMPOS *et al.*, 2005). Ainda que alguns modelos não considerem explicitamente o transporte por difusão axial na fase fluida (FRANÇA; MEIRELES, 2000; LUCAS *et al.*, 2007; POLETTTO; REVERCHON, 1996; REVERCHON, 1996; SOVOVÁ, 1994; VARGAS *et al.*, 2006; WU; HOU, 2001), sua influência pode se tornar relevante em equipamentos de maior porte (piloto ou industrial). Isto justifica sua investigação ainda que a partir de extratores menores (GASPAR *et al.*, 2003; REIS-VASCO *et al.*, 2000; SUBRA *et al.*, 1998).

Para simplificar, trata-se o extrato como sendo um único componente (REVERCHON, 1996; VARGAS *et al.*, 2006). Além disso, a exemplo dos modelos para cromatografia por afinidade bioespecífica, assume-se que sua concentração possa variar no tempo e ao longo da coordenada axial do extrator (modelo 1-D ou de 1ª ordem).

Dentre as etapas da restauração coletiva seguindo a cadeia fria, a de resfriamento rápido dos alimentos é apontada como bem crítica quanto à manifestação de *Clostridium perfringens* (DE JONG; BEUMER; ZWIETERING, 2005; JUNEJA *et al.*, 1999; JUNEJA; MARKS, 2002; KALINOWSKI *et al.*, 2003; STEELE; WRIGHT, 2001). Para impedir (ou minimizar) riscos sanitários, autoridades de saúde pública definiram certas combinações tempo-temperatura (CROUCH; GOLDEN, 2005; DOYLE, 2002) que podem ser atingidas mediante a utilização de equipamento de resfriamento rápido.

Outras combinações podem ser aceitas se os operadores forem capazes de atingir níveis adequados de segurança alimentar. Entretanto, se obedecer à regulamentação implica, por um lado, em custos energéticos e/ou de organização por parte dos operadores, por outro, estes últimos podem encontrar dificuldades para certificar eventuais processos alternativos. Neste contexto, modelagem e simulação têm se mostrado ferramentas úteis para a análise de riscos como também para a introdução de melhorias aos processos (ALMONACID; SIMPSON; TEIXEIRA, 2007; AMÉZQUITA *et al.*, 2005; BELLARA *et al.*, 2000; HUANG, 2003).

A concentração de ^{222}Rn em recintos passou a receber atenção a partir da década de 70, com as pesquisas procurando correlacioná-la a parâmetros físicos conhecidos (NERO, 1988). Ainda que resultados iniciais indicassem o solo como responsável por concentrações elevadas em recintos (NAZAROFF; MOED; SEXTRO, 1988), os materiais de construção também exercem influência (STRANDEN, 1998). Dentre as grandezas simuladas por modelos de acúmulo de ^{222}Rn , há interesse pelas taxas de infiltração (de atividade) por unidade de tempo.

Assumindo ser a concentração de ^{222}Rn um valor representativo para todo o recinto (modelo de ordem zero) e levando em conta emanções provenientes do solo, água e materiais construtivos, Nazaroff e Teichman (1990) propuseram um balanço em regime permanente. Jang, Kang e Moon (2005) também apresentaram um modelo de ordem zero mas em regime transiente para prever a variação da concentração de ^{222}Rn em recinto exposto a uma placa de fosfogesso. Além da hipótese de uniformidade da concentração, foi presumida a existência de simetria das condições físicas em torno do plano médio de tal placa de fosfogesso.

Além da difusão mássica, modelos de ordem mais elevada para transporte de ^{222}Rn em meios porosos têm adicionado efeitos convectivos, com o escoamento de ar sendo dirigido por gradientes de pressão pré-definidos, segundo a lei de Darcy (EDWARDS; BATES, 1980). Trabalhos pioneiros neste tipo de simulação foram conduzidos por Loureiro (1987) e Yu *et al.* (1993) visando a infiltração de ^{222}Rn em porões. Andersen (2000) elaborou um simulador para transporte 3-D em regime permanente ou transiente enquanto que Riley *et al.* (1999) incluíram efeitos associados às flutuações da pressão externa.

O transporte de ^{222}Rn através de paredes (contendo fosfogesso) é complexo e depende de diferentes fatores como granulometria, umidade, compressão, revestimento e temperatura (STRANDEN; KOLSTAD; LIND, 1984). A descrição adequada deste fenômeno deve incluir também os processos de decaimento e emanção, respectivamente modelados por sumidouros e fontes a serem incorporados na equação de conservação da espécie química (^{222}Rn), cujo estudo compreensivo pode ser auxiliado por modelagem e simulação

2.2 Simulação numérica de processos agroindustriais

Inicialmente usada para fins acadêmicos, a simulação numérica tem evoluído de modo expressivo e sua aplicação como ferramenta para PD&I não apenas tem se intensificado como também avançado para as mais diversas áreas. Dentre os exemplos de aplicação das técnicas numéricas, Maliska (1995) enumera processos de combustão, previsão climática, engenharia aeronáutica, simulação de reservatórios de petróleo e poluição ambiental.

Quanto a processos envolvendo alimentos ou produtos biotecnológicos com formatos irregulares, propriedades não-lineares e/ou anisotrópicas, as técnicas computacionais tornam-se ferramentas relevantes para investigar a influência de diferentes condições iniciais e/ou de contorno que dependam do tempo (WANG; SUN, 2003). De fato, modelos para tais processos podem ser complexos a ponto de as técnicas numéricas se tornarem imprescindíveis (DATTA; SABLANI, 2007). Neste sentido, alguns exemplos de aplicações incluem (mas seguramente não se limitam a) estocagem de amendoim (CASADA; YOUNG, 1994), assar de biscoitos (DE VRIES; VELTHUIS; KOSTER, 1995), infusão de sachês de chá (LIAN; ASTILL, 2002) e cozimento de hambúrguer (PAN; SINGH; RUMSEY, 2000).

Visto que os processos na indústria de alimentos podem ser regidos por equações não-lineares a serem resolvidas em domínios irregulares, heterogêneos ou com fronteiras móveis, os métodos numéricos surgem como alternativa viável (ROMANO, 2005). Este autor também sugere que a simulação numérica pode beneficiar o setor de alimentos quanto ao controle da produção, à qualidade do produto e à otimização do processo. Como apontam Norton e Sun (2007) e Scott e Richardson (1997), tem sido crescente o uso de programas de fluidodinâmica computacional (“*computational fluid dynamics*”, CFD) na indústria de alimentos.

Dentre os métodos numéricos difundidos na indústria de alimentos, Wang e Sun (2003) destacam os de diferenças finitas (MDF), de elementos finitos (MEF) e de volumes finitos (MVF). Dada a sua relativa simplicidade, MDF é usado quando os produtos não apresentam variações de propriedades ao longo do domínio de discretização (MIGLIORI *et al.*, 2005; PIROZZI; AMENDOLA, 2005) ou quando podem ser aproximados por formas geométricas elementares como fatias, blocos, cilindros ou esferas (AMENDOLA; TERUEL, 2005; CHAU; GAFFNEY, 1990; ERDOGDU; SARKAR; SINGH, 2005; RODRIGUES *et al.*, 1998).

Em aplicações envolvendo materiais heterogêneos, com propriedades variáveis, formas irregulares ou condições de contorno complexas (por exemplo: fronteiras móveis), MEF tem bom desempenho (PURI; ANANTHESWARAN, 1993; ROMANO, 2005). Uma edição do *Journal of Food Engineering* foi dedicada à simulação via MEF, cabendo citar o aquecimento de alimentos por microondas (ROMANO; MARRA; TAMMARO, 2005), os fenômenos de transporte devido à diferença de concentração de soluções através de membranas (CURCIO; CALABRO; IORIO, 2005) e a avaliação de desempenho de modelos de misturadores (YU; GUNASEKARAN, 2005).

O uso de MVF para simular o processamento térmico de alimentos tem sido crescente (SCOTT; RICHARDSON, 1997; VAN DER SMAN, 2003), mostrando-se adequado mesmo

para alimentos apresentando formas geométricas distintas (TERUEL *et al.*, 2001). Servindo como plataforma para elaborar softwares comerciais de CFD voltados à indústria de alimentos (SUN, 2002), MVF tem a conveniente tendência físico-numérica de conservar massa e energia uma vez que, no processo de discretização, envolve a integração das equações de transporte sobre volumes de controle (FERZIGER; PERIC, 2002).

Na medida em que fatores hidrodinâmicos e/ou térmicos podem exercer influência, o desempenho de colunas cromatográficas têm sido simulado via programas de CFD (CHING *et al.*, 2002). Métodos numéricos clássicos (por exemplo: MDF) têm sido igualmente utilizados para simular processos de adsorção de proteínas (YUN; LIN; YAO, 2005). Por sua vez, simulação via CFD tem sido aplicada a biorreatores e sistemas de tratamento de efluentes (BRANNOCK *et al.*, 2010; CHEENKACHORN *et al.*, 2011; PARCO *et al.*, 2007).

Em comparação aos métodos tradicionais de discretização citados (MDF, MEF e MVF), a simulação via LBM bem como pelo método precursor (modelos de gás em rede – *lattice-gas cellular automata*, LGCA) é um tanto recente (SUCCI, 2001). Despertando cada vez mais a atenção da comunidade acadêmica, LBM tem-se mostrado promissor para simular fenômenos de transporte e escoamentos em meio poroso. Exemplos de aplicações de LBM incluem (mas novamente aqui não se limitam a):

- Deslocamento de fluidos imiscíveis (VAN KATS; EGBERTS, 1999);
- Conservação de produtos agrícolas (VAN DER SMAN, 1999);
- Escoamento através de materiais fibrosos (MANTLE *et al.*, 2001);
- Dinâmica de suspensão e de re-suspensão de partículas (FENG; MICHAELIDES, 2003; LADD; VERBEG, 2001);
- Fluidodinâmica do sangue para estudos oncológicos (MIGLIORINI *et al.*, 2002; SUN; MIGLIORINI; MUNN, 2003);
- Transporte de substâncias através do solo (ZHANG *et al.*, 2002; ZHANG; REN, 2003);
- Movimento da interface água-vapor (SUKOP; OR, 2004);
- Métodos cromatográficos em leitos fixos (SCHURE *et al.*, 2004).

No Brasil, pesquisas pioneiras em LGCA como em LBM podem ser atribuídas ao Prof. Dr. Paulo César Philippi e ao Prof. Dr. Luís Orlando Emerich dos Santos (SANTOS, 2000). Conduzidas junto ao Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, tais pesquisas têm sido aplicadas para engenharia do petróleo, escoamento de fluidos imiscíveis e turbulência (FACIN; PHILIPPI; SANTOS, 2004; SANTOS *et al.*, 2002; SANTOS; FACIN; PHILIPPI, 2003; SURMAS; SANTOS; PHILIPPI, 2004; WOLF;

SANTOS; PHILIPPI, 2002). Mediante consulta ao Diretório de Grupos de Pesquisa mantido pelo CNPq quando da redação desta tese, simulação LBM de processos agroindustriais é uma linha de pesquisa pouco difundida, sendo, pois, uma lacuna que o autor pretende preencher.

3. ELABORAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Gershenfeld (1999) sugere que os modelos podem ser elaborados variando-se entre as seguintes classificações:

- De modelos físicos (“*physics-based*”) àqueles do tipo “caixa preta” (“*data-driven*”);
- De modelos determinísticos a modelos estocásticos;
- De modelos em escala macroscópica àqueles em escala microscópica;
- De modelos que admitem soluções analíticas aos que são resolvidos numericamente.

Vale interessante notar que uma dada (linha de) classificação não exclui outra de forma que “superposições” são possíveis. Como elucidam Datta e Sablani (2007), um dado modelo físico pode ser proposto tanto em escala macroscópica, mesoscópica ou microscópica. Além destas, outras classificações são apresentadas por Garcia (2005), por exemplo:

- Modelos estáticos ou dinâmicos;
- Modelos lineares ou não-lineares;
- Modelos SISO (“*single input, single output*”), MISO (“*multiple input, single output*”) ou MIMO (“*multiple input, multiple output*”);
- Modelos invariantes no tempo (regime permanente ou estacionário) ou variantes no tempo (regime não-permanente ou transiente);
- Modelos no domínio do tempo ou no domínio da frequência;
- Modelos a parâmetros concentrados (ordem zero em relação à dependência espacial) ou a parâmetros distribuídos (ordem espacial ≥ 1).

Conforme citado no Capítulo 1, a presente tese se refere a uma linha de pesquisa que visa desenvolver simuladores enquanto ferramentas para PD&I de processos agroindustriais. Tem-se buscado um compromisso entre a qualidade dos resultados numéricos e a abrangência dos modelos, que têm sido formulados (e reformulados) para acomodar as peculiaridades dos equipamentos e materiais envolvidos. As equações diferenciais governantes e as respectivas condições iniciais e/ou de contorno têm sido em geral expressas sob a forma adimensional. Consequentemente, além de números clássicos como os de Reynolds, Prandtl, Peclet, Darcy, Grashof e Schmidt, têm surgido parâmetros adimensionais menos “tradicionais”. Nos itens a seguir, são apresentados e discutidos os modelos propostos (e numericamente implementados) a cada um dos processos agroindustriais de interesse.

3.1 Modelagem de cromatografia por afinidade bioespecífica

As colunas cromatográficas são consideradas como leitos fixos cilíndricos com raio R e

comprimento L . Admite-se que as concentrações de adsorbato possam variar com o tempo t e com a coordenada axial z do leito (modelo de 1ª ordem), de forma que $\phi = \phi(z,t)$ e $\psi = \psi(z,t)$ se referem às concentrações respectivamente na fase fluida (móvel ou livre) e na fase sólida (fixa ou ligada). Conforme sugere a Figura 1(a), a entrada e a saída da coluna se localizam em $z = 0$ (topo do leito) e $z = L$ (base do leito), respectivamente.

Figura 1. Modelagem de cromatografia por afinidade bioespecífica: (a) sistema de coordenadas cilíndricas e avaliação da velocidade (b) de percolação e (c) intersticial.

Com relação à velocidade com que a solução flui através da coluna, duas abordagens são possíveis. Sendo $\dot{V}$ a vazão volumétrica e $A = \pi R^2$ a área da seção transversal do leito, tem-se a chamada velocidade de percolação (“*seepage velocity*”) avaliada como $\bar{v} = \dot{V}/A$ ao passo que a velocidade intersticial⁵ é dada por $v = \dot{V}/(\epsilon A)$, sendo ϵ a porosidade do leito. Segue daí a relação de Dupuit-Forchheimer (KAVIANY, 1994; NIELD; BEJAN, 1999):

$$\bar{v} = \epsilon v \quad \Leftrightarrow \quad v = \bar{v} / \epsilon \quad (1)$$

As Figuras 1(b) e 1(c) comparam a avaliação destas velocidades, onde se nota que a área da seção transversal ocupada pelas fases fluida A_{int} (interstícios) e sólida A_{sol} estão relacionadas à área da seção transversal total A conforme $A_{\text{int}} = \epsilon A$ e $A_{\text{sol}} = (1 - \epsilon)A$, respectivamente.

Evocando as cinéticas de adsorção e de dessorção comumente adotadas na literatura, a concentração de adsorbato na fase sólida $\psi = \psi(z,t)$ é governada por:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = k_{\text{ads}} \phi (\psi_{\text{max}} - \psi) - k_{\text{des}} \psi \quad (2)$$

⁵ Em (COWAN *et al.*, 1986), a velocidade intersticial é denominada velocidade verdadeira (“*true velocity*”).

onde k_{ads} e k_{des} são os coeficientes das cinéticas de adsorção e dessorção, respectivamente, e ψ_{max} é a capacidade máxima de adsorção da coluna. Na fase fluida ao longo da direção axial z , admite-se ocorrer transporte de adsorbato por difusão e por convecção, de modo que um balanço de adsorbato em um elemento diferencial de volume ($dV = A \, dz$) conduz a:

$$\varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \phi}{\partial z} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \dot{\psi} \quad (3)$$

sendo $\dot{\psi} = \partial \psi / \partial t$ a taxa de transferência dada pela Eq. (2) e D a difusividade mássica axial, supostamente uniforme e definida em termos de um volume elementar representativo do meio poroso (NIELD; BEJAN, 1999).

Em termos de condições iniciais (início da operação em $t = 0$), admite-se que a coluna, em toda sua extensão ($0 \leq z \leq L$), esteja desprovida de adsorbato nas fases fluida e sólida:

$$\phi(z, 0) = 0 \quad \text{e} \quad \psi(z, 0) = 0 \quad (4)$$

Condições de contorno devem ser admitidas somente para a concentração de adsorbato na fase fluida, visto que não há na Eq. (2) derivadas com relação à coordenada axial z . Para resolver a Eq. (3), aplica-se a todo instante ($t > 0$) uma condição de Dirichlet não-nula na entrada da coluna (concentração conhecida em $z = 0$) e uma condição de Neumann nula na saída (perfil de concentração desenvolvido em $z = L$), ou seja:

$$\phi(0, t) = \phi_{\text{in}} \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5)$$

Com relação às condições de contorno acima, cabem aqui duas observações, a saber:

- Optou-se por uma condição não-nula de Dirichlet (concentração de adsorbato conhecida) na entrada da coluna por ser esta a condição adotada no processo investigado por Chase (1984) e posteriormente por Cowan *et al.* (1986). Conforme comentado no Capítulo 5, (CHASE, 1984) é tido com referência usual para testar simuladores numéricos;
- A condição de Neumann nula supõe que o comprimento L seja longo o suficiente a fim de garantir que o perfil de concentração esteja desenvolvido. Por outro lado, alguns autores têm simplesmente desprezado o termo associado à difusão mássica para que a Eq. (3) se reduza a uma equação diferencial parcial (EDP) de 1ª ordem, tornando assim desnecessário aplicar uma condição de contorno além daquela na entrada do leito; em outras palavras, é dispensada a condição de Neumann na saída do leito;
- Alternativamente, alguns autores aplicam a chamada condição de Danckwerts na entrada da coluna (SRIDHAR *et al.*, 1994; LAGE *et al.*, 2006). A investigação (e implementação eventual) de tal condição é deixada para versões futuras dos modelos e simuladores.

De início, a cromatografia por afinidade bioespecífica foi simulada a partir da adaptação de um programa pré-existente para lidar com fenômenos de transporte em meio poroso. Neste simulador, as equações governantes são implementadas de forma adimensional⁶, sendo para tanto introduzidas as seguintes variáveis adimensionais:

$$Z = \frac{z}{L} \quad , \quad \tau = \frac{\bar{v} t}{L} = \frac{t}{\bar{t}_{\text{ref}}} \quad , \quad \Phi = \frac{\phi}{\phi_{\text{in}}} \quad , \quad \Psi = \frac{\psi}{\psi_{\text{max}}} \quad , \quad \dot{\Psi} = \frac{\dot{\psi} L}{\psi_{\text{max}} \bar{v}} = \frac{\dot{\psi}}{\dot{\psi}_{\text{ref}}} \quad (6)$$

Exceto pelo tempo adimensional τ , tal conjunto de variáveis é semelhante àquele proposto em (SRIDHAR *et al.*, 1994).

Introduzindo as variáveis anteriores nas Eqs. (2) e (3), estas EDPs governantes assumem respectivamente as seguintes formas adimensionais:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = \dot{\Psi} = \bar{P}_{\text{ads}} \Phi (1 - \Psi) - \bar{P}_{\text{des}} \Psi \quad (7)$$

$$\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{1}{\text{Pe}_m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} - (1 - \varepsilon) \bar{P}_{\text{sat}} \dot{\Psi} \quad (8)$$

Além do número de Péclet para transferência de massa (Pe_m), são introduzidos outros três parâmetros adimensionais (não usuais) baseados na velocidade de percolação $\bar{v}$, a saber:

$$\bar{\text{Pe}}_m = \frac{\bar{v} L}{D} \quad , \quad \bar{P}_{\text{ads}} = \frac{L k_{\text{ads}} \phi_{\text{in}}}{\bar{v}} \quad , \quad \bar{P}_{\text{des}} = \frac{L k_{\text{des}}}{\bar{v}} \quad , \quad \bar{P}_{\text{sat}} = \frac{\dot{\psi}_{\text{ref}} L}{\phi_{\text{in}} \bar{v}} = \frac{\psi_{\text{max}}}{\phi_{\text{in}}} \quad (9)$$

Em termos adimensionais, as condições iniciais dadas pela Eq. (4) são escritas como:

$$\Phi(Z, 0) = 0 \quad \text{e} \quad \Psi(Z, 0) = 0 \quad , \quad \text{em } 0 \leq Z \leq 1 \quad (10)$$

enquanto que as condições de contorno dadas pela Eq. (5) assumem a forma:

$$\Phi(0, \tau) = 1 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right|_{Z=1} = 0 \quad , \quad \text{para } \tau > 0 \quad (11)$$

Vale considerar os números adimensionais propostos por Sridhar *et al.* (1994), os quais procuram incorporar a porosidade ε para evitar que tal parâmetro apareça explicitamente na equação governante adimensional para a fase fluida, como ocorre com relação à Eq. (8). Para tanto, no lugar da velocidade de percolação $\bar{v}$ usa-se a velocidade intersticial $v = \bar{v}/\varepsilon$, Eq. (1), de modo que a Eq. (3) dividida pela porosidade ε resulta em:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + v \frac{\partial \phi}{\partial z} = E \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \dot{\psi} \quad (12)$$

⁶ Trata-se de uma prática conveniente que resulta na definição de números adimensionais que levam em conta a influência simultânea de parâmetros distintos, o que tende a facilitar procedimentos de “scale-up”.

onde a difusividade mássica é reescrita (corrigida) como $E = D/\varepsilon$. O próximo passo é redefinir o tempo adimensional na Eq. (6) com base na velocidade intersticial⁷: $\tau = (v \cdot t)/L$. Assim, no lugar das Eqs. (7) e (8), as Eqs. (2) e (12) assumem as seguintes formas adimensionais:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = \dot{\Psi} = P_{\text{ads}} \Phi (1 - \Psi) - P_{\text{des}} \Psi \quad (13)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{1}{\text{Pe}_m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} P_{\text{sat}} \dot{\Psi} \quad (14)$$

com os parâmetros adimensionais agora baseados na velocidade intersticial v , ou seja

$$\text{Pe}_m = \frac{vL}{E}, \quad P_{\text{ads}} = \frac{Lk_{\text{ads}}\phi_{\text{in}}}{v}, \quad P_{\text{des}} = \frac{Lk_{\text{des}}}{v}, \quad P_{\text{sat}} = \frac{\dot{\Psi}_{\text{ref}} L}{\phi_{\text{in}} v} = \frac{\Psi_{\text{max}}}{\phi_{\text{in}}} \quad (15)$$

Tendo em mente os números adimensionais propostos por Sridhar *et al.* (1994), pode-se mostrar que quantitativamente o número de Péclet permanece inalterado, isto é:

$$\overline{\text{Pe}}_m = \frac{\bar{v}L}{D} = \frac{(v/\varepsilon)L}{(E/\varepsilon)} = \frac{vL}{E} = \text{Pe}_m \quad (16)$$

O mesmo se aplica a $\bar{P}_{\text{sat}} = \Psi_{\text{max}}/\phi_{\text{in}} = P_{\text{sat}}$. Este e os demais números adimensionais não são exatamente idênticos aos correspondentes H_1 , H_2 e H_8 propostos por Sridhar *et al.* (1994), embora algumas analogias sejam mantidas, quais sejam:

- Os parâmetros H_1 e P_{ads} dependem do coeficiente k_{ads} enquanto os parâmetros H_2 e P_{des} dependem do coeficiente k_{des} ;
- Os parâmetros H_8 e P_{sat} se baseiam na razão entre as concentrações Ψ_{max} e ϕ_{in} .

3.2 Modelagem de extração com fluido supercrítico

Dada a semelhança com a cromatografia por afinidade bioespecífica, o modelo para extração com fluido supercrítico é similar àquele proposto no item 3.1. Assim, considera-se o extrator como um leito fixo cilíndrico de comprimento L e raio R , com a entrada em $z = 0$ e a saída em $z = L$, conforme o esquema da Figura 1(a)⁸. Ao longo do leito, supõe-se que a porosidade ε e a vazão volumétrica $\dot{V}$ de CO_2 supercrítico sejam constantes de forma que a velocidade intersticial e a de percolação resultem respectivamente em $v = \dot{V}/(\varepsilon \pi R^2)$ e $\bar{v} = \varepsilon v = \dot{V}/(\pi R^2)$. É assumido que as concentrações de extrato possam variar com o tempo t

⁷ O mesmo se aplica à taxa de transferência $\dot{\Psi}$ mas, na prática, os adimensionais P_{sat} e $\bar{P}_{\text{sat}}$ se equivalem.

⁸ Em geral, na extração com fluido supercrítico os leitos fixos se orientam de forma que o eixo central z esteja na direção horizontal enquanto que na cromatografia por afinidade bioespecífica tal eixo fica na direção vertical.

e com a coordenada axial z do leito de modo que $\phi = \phi(z,t)$ e $\psi = \psi(z,t)$ de novo se referem às concentrações nas fases fluida e sólida, respectivamente.

Considerando o transporte de extrato tanto por difusão como por convecção, um balanço em um elemento diferencial de volume ($dV = A dz$) leva à seguinte EDP para a correspondente concentração na fase fluida ϕ :

$$\varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial \phi}{\partial z} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \dot{\psi} \quad (17)$$

onde D é a difusividade mássica axial (supostamente uniforme e definida em termos de um volume elementar representativo do leito) e $\dot{\psi}$ é identificado logo adiante à taxa $\partial \psi / \partial t$. Vale notar a semelhança entre a Eq. (17) para extração com fluido supercrítico e a Eq. (3) para cromatografia por afinidade bioespecífica.

Por outro lado, a equação governante para a concentração de extrato na fase sólida ξ não é tão similar à Eq. (2). Sendo dA_p a área superficial total das partículas sólidas (que ocupam o elemento de volume dV), k_m o coeficiente de transferência de massa e ψ_{s-f} a concentração de extrato na interface sólido-fluido, um balanço de extrato conduz a:

$$(1 - \varepsilon) dV \frac{\partial \psi}{\partial t} = -dA_p K (\psi - \psi_{s-f}) \quad (18)$$

Tendo em mente a resistência interna à transferência de massa (espécie química), assume-se que a concentração $\psi_{s-f} = \psi_{s-f}(z,t)$ esteja a todo instante em equilíbrio com a concentração na fase fluida $\phi = \phi(z,t)$, de modo que é evocada uma relação linear do tipo:

$$\phi = k_p \psi_{s-f} \quad (19)$$

onde k_p é o coeficiente de partição volumétrica. A Eq. (18) pode então ser reescrita como:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \dot{\psi} = \frac{1}{t_i} \left(\frac{\phi}{k_p} - \psi \right), \quad t_i = \frac{(1 - \varepsilon) dV}{dA_p k_m} \quad (20)$$

onde t_i é o chamado tempo de difusão mássica interna (intrapartícula). Este parâmetro pode ser avaliado a partir das características das partículas conforme (VILLERMAUX, 1987):

$$t_i = \frac{\mu_p l_p^2}{D_i} \quad (21)$$

onde μ_p é um coeficiente adimensional que depende da geometria (isto é, do formato), l_p é um comprimento característico e D_i é a difusividade mássica interna (intrapartícula).

Em termos de condições iniciais (em $t = 0$), assume-se não haver extrato na fase fluida e haver na fase sólida uma quantidade máxima ($\psi_{\max} \neq 0$) a ser extraída. De novo, condições de

contorno devem ser impostas apenas para a concentração na fase fluida, pois não há derivadas com relação à coordenada z na Eq. (20). No caso, é imposta uma condição nula de Dirichlet na entrada do extrator (fluido “limpo” em $z = 0$) e uma condição de Neumann nula junto à saída (perfil de concentração desenvolvido em $z = L$). Estas condições iniciais (para $0 \leq z \leq L$) e de contorno (para $t > 0$) são matematicamente expressas conforme:

$$\phi(z,0) = 0 \quad \text{e} \quad \psi(z,0) = \psi_{\max} \quad (22)$$

$$\phi(0,t) = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (23)$$

Simulações de extração com fluido supercrítico também começaram com a adaptação do simulador pré-existente baseado nas equações governantes sob a forma adimensional. Em analogia à Eq. (6), são introduzidas as seguintes variáveis adimensionais:

$$Z = \frac{z}{L}, \quad \tau = \frac{\bar{v}t}{L} = \frac{t}{\bar{t}_{\text{ref}}}, \quad \Phi = \frac{\phi}{\phi_{\text{ref}}}, \quad \Psi = \frac{\psi}{\psi_{\max}}, \quad \dot{\Psi} = \frac{\dot{\psi}L}{\psi_{\max}\bar{v}} = \frac{\dot{\psi}}{\dot{\psi}_{\text{ref}}} \quad (24)$$

Conforme discutido logo adiante, o valor de referência ϕ_{ref} para a concentração de extrato na fase fluida é adequadamente definido de acordo com o processo.

Introduzindo as variáveis adimensionais definidas pela Eq. (24) nas Eqs. (17) e (20), tais equações governantes assumem respectivamente as seguintes formas:

$$\varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{1}{\text{Pe}_m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} - (1 - \varepsilon) \bar{P}_{\text{esg}} \dot{\Psi} \quad (25)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = \dot{\Psi} = \bar{P}_t \left(\frac{\Phi}{\bar{P}_p} - \Psi \right) \quad (26)$$

enquanto que as respectivas condições de contorno e iniciais, Eqs. (22) e (23), resultam em:

$$\Phi(Z,0) = 0 \quad \text{e} \quad \Psi(z,0) = 1, \quad \text{em } 0 \leq Z \leq 1 \quad (27)$$

$$\Phi(0,\tau) = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \right|_{Z=1} = 0, \quad \text{para } \tau > 0 \quad (28)$$

Junto com o número de Peclet para a transferência de massa ($\bar{\text{Pe}}_m$), são introduzidos os seguintes parâmetros adimensionais (não usuais) baseados na velocidade de percolação $\bar{v}$:

$$\bar{\text{Pe}}_m = \frac{\bar{v}L}{D}, \quad \bar{P}_{\text{esg}} = \frac{\dot{\psi}_{\text{ref}}L}{\phi_{\text{ref}}\bar{v}} = \frac{\psi_{\max}}{\phi_{\text{ref}}}, \quad \bar{P}_t = \frac{L}{\bar{v}t_i} = \frac{LD_i}{\bar{v}\mu_i l_p^2}, \quad \bar{P}_p = \frac{k_p\psi_{\max}}{\phi_{\text{ref}}} = k_p \bar{P}_{\text{esg}} \quad (29)$$

Na extração com fluido supercrítico, a concentração de extrato na fase fluida é nula junto à entrada do leito, não servindo, pois, como valor de referência ϕ_{ref} . De modo conveniente, estabelece-se $\bar{P}_{\text{esg}} = 1$ de forma que $\bar{P}_p = k_p$ enquanto que em termos numéricos $\phi_{\text{ref}} = \psi_{\max}$.

Cabe citar que a opção $\bar{P}_p = 1$ (levando a $\bar{P}_{\text{esg}} = 1/k_p$) foi examinada mas os resultados numericamente simulados (apresentados no Capítulo 5) foram rigorosamente os mesmos. Do ponto de vista numérico, a opção adotada faz com que as concentrações de extrato nas fases fluida e sólida (ϕ e ψ) sejam expressas na mesma base de referência ($\phi_{\text{ref}} = \psi_{\text{max}}$), permitindo comparações diretas das correspondentes concentrações adimensionais (Φ e Ψ).

3.3 Modelagem de resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo

Em harmonia com a metodologia do Projeto Quant'HACCP, ao resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo foram elaborados modelos levando-se em conta:

- Variabilidades e/ou incertezas inerentes aos processos;
 - Capacidade de adaptação a outros processos, além daqueles adotados como estudo de caso.
- Como a cadeia de restauração coletiva estudada comportava distintos processos, procurou-se evitar a complicação ou simplificação exagerada de um dado modelo em detrimento de outro. Se, para certos aspectos, poderiam ser evocados modelos relativamente simples, para outros, abordagens mais sofisticadas poderiam se tornar necessárias a fim de assegurar a qualidade e confiabilidade das simulações numéricas.

Os alimentos recém preparados eram colocados em recipientes (selados com um filme), os quais eram posicionados de forma aleatória em um carrinho com 20 níveis, numerados de baixo para cima como mostra a Figura 2(a). Sempre foi notado que o número de recipientes posicionados (N_{recip}) era abaixo de 50% da capacidade total (N_{total}). Se obviamente um único modo de preencher totalmente o carrinho existe para $N_{\text{recip}} = N_{\text{total}}$, configurações distintas são possíveis para $N_{\text{recip}} < N_{\text{total}}$ (o que de fato ocorreu). Para descrever as diferentes disposições observadas para os recipientes no carrinho, foi proposto o esquema da Figura 2(b).

Carregado com certo número (N_{recip}) de recipientes, o carrinho era colocado dentro de um equipamento de resfriamento rápido, Figura 3(a), visando com isso evitar manifestações de *Clostridium perfringens*. Para efeitos de identificação, além do nível n no carrinho, um dado recipiente é rotulado como “frente” (“*avant*”) ou “fundo” (“*arrière*”) se posicionado em frente ou em oposição à porta de abertura da célula de resfriamento, respectivamente.

Em função das correntes de ar frio induzidas pelos ventiladores, Figura 3(b), foi admitido ser a convecção o mecanismo de transferência de calor predominante (QUANT HACCP, 2008). Como abordagem preliminar, trocas térmicas por radiação entre os alimentos ou entre estes e a vizinhança (ambiente) não foram consideradas.

Figura 2. (a) Foto do carrinho onde são colocados os recipientes com alimentos recém-preparados; (b) esquema de descrição de uma dada configuração de recipientes no carrinho.

Figura 3. Equipamento de resfriamento rápido (a) com o carrinho posicionado e (b) vazio (onde se vê os ventiladores instalados na placa vertical de sustentação), (c) esquema para elaboração do modelo de transferência de calor dos alimentos às correntes de ar.

Uma dificuldade na modelagem da convecção se refere à interferência mútua entre os campos de velocidade e temperatura no fluido, implicando na solução de EDPs acopladas entre si (KAYS; CRAWFORD, 1993). Taxas de transferência de calor $\dot{Q}$ por convecção entre um sólido a temperatura superficial T_s e um fluido à temperatura T_f podem ser linearizadas mediante a introdução do chamado coeficiente de película h_c conforme (ÖZİŞIK, 1990):

$$\dot{Q} = A h_c (T_s - T_f) \quad (30)$$

onde A é a área do sólido exposta para tal transferência. Vale lembrar que o coeficiente h_c não

é uma propriedade intrínseca do fluido pois depende da natureza da convecção (se forçada ou natural), do regime de escoamento (se laminar ou turbulento), da geometria do escoamento (se confinado ou externo) e, finalmente, de propriedades do fluido (condutividade e difusividade térmicas, viscosidade, coeficiente de expansão volumétrica).

Na modelagem de resfriamento rápido de alimentos, buscou-se um compromisso entre caracterização realista (isto é, complexidade sem sofisticação desnecessária) e a aplicabilidade (ou seja, versatilidade sem simplificação exagerada), tendo em mente a heterogeneidade inerente aos processos. Em outras palavras, procurou-se ao mesmo tempo evitar modelos “sob medida” (pouco versáteis) ou abordagens muito simples (distantes da realidade).

Dois modelos foram então propostos e testados, a saber:

- Modelo térmico de ordem zero (MT-0): análise por parâmetros concentrados;
- Modelo térmico de ordem um (MT-1): transferência de calor unidimensional.

Como sugere a Figura 3(c), ambos tratam os alimentos como um todo cuja temperatura T_{num} varia no tempo t . A diferença entre os modelos está na dependência espacial (unidimensional no caso de MT-1) ou não (no caso de MT-0) desta temperatura.

Ambos os modelos têm por base uma equação diferencial cuja solução fornece T_{num} em resposta a variações *a priori* conhecidas da temperatura do ar de resfriamento T_{ar} que flui na vizinhança dos recipientes contendo os alimentos. A Tabela 1 procura resumir as principais características de cada modelo térmico proposto.

Tabela 1. Características dos modelos propostos ao processo de resfriamento rápido.

Característica	Modelo de ordem 0 (MT-0)	Modelo de ordem 1 (MT-1)
Temperatura do alimento	$T_{\text{num}} = T_{\text{num}}(t)$	$T_{\text{num}} = T_{\text{num}}(z, t)$
Temperatura do ar vizinho	Perfil médio $T_{\text{ar}}(t)$	Perfis distintos $T_{\text{ar,sup}}(t)$ e $T_{\text{ar,inf}}(t)$
Tipo de equação governante	Diferencial ordinária (EDO)	Diferencial parcial (EDP)
Condução no alimento	Resistência térmica na EDO	Difusividade térmica na EDP
Convecção via coeficiente h_c	Parâmetro da EDO	Parâmetro da condição de contorno
Trocas por radiação térmica	Desconsideradas	Desconsideradas

As propriedades termofísicas dos alimentos são avaliadas através de médias ponderadas usando valores referentes à carne e ao molho. Inicialmente, são definidas as frações de carne

em base mássica (χ_m) e em base volumétrica (χ_v) conforme:

$$\chi_m = \frac{m_{\text{meat}}}{m_{\text{food}}} = \frac{m_{\text{meat}}}{m_{\text{meat}} + m_{\text{sauce}}} \quad \text{e} \quad \chi_v = \frac{V_{\text{meat}}}{V_{\text{food}}} = \frac{V_{\text{meat}}}{V_{\text{meat}} + V_{\text{sauce}}} \quad (31)$$

A determinação experimental da fração χ_m é mais fácil que a de χ_v . Esta última é então obtida a partir da primeira por meio da seguinte relação:

$$\frac{\chi_v}{\chi_m} = \frac{\rho_{\text{food}}}{\rho_{\text{meat}}}, \quad \text{com} \quad \frac{1}{\rho_{\text{food}}} = \frac{\chi_m}{\rho_{\text{meat}}} + \frac{(1-\chi_m)}{\rho_{\text{sauce}}} \quad (32)$$

onde as densidades ρ_{food} , ρ_{meat} e ρ_{sauce} se referem respectivamente ao alimento (valor médio), à carne e ao molho. Os valores do calor específico $c_{p,\text{food}}$ e da condutividade térmica λ_{food} dos alimentos são obtidos a partir dos valores para carne ($c_{p,\text{meat}}$ e λ_{meat}) e molho ($c_{p,\text{sauce}}$ e λ_{sauce}) por meio das seguintes médias ponderadas (SEPÚLVEDA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003):

$$c_{p,\text{food}} = \chi_m c_{p,\text{meat}} + (1-\chi_m) c_{p,\text{sauce}} \quad \text{e} \quad \lambda_{\text{food}} = \chi_v \lambda_{\text{meat}} + (1-\chi_v) \lambda_{\text{sauce}} \quad (33)$$

Modelo térmico de ordem zero (MT-0): análise a parâmetros concentrados

Foi elaborado um modelo térmico de ordem zero com relação à dependência espacial da temperatura dos alimentos de modo que esta só varie com o tempo t . Admitindo que tanto a massa (m_{food}) como o calor específico ($c_{p,\text{food}}$) dos alimentos sejam constantes, um balanço de energia para uma amostra, isto é, uma certa quantidade de alimentos em um dado recipiente posicionado no carrinho, Figura 3(c), leva à seguinte equação governante:

$$m_{\text{food}} c_{p,\text{food}} \frac{dT_{\text{num}}}{dt} = -\dot{Q}_{\text{food} \rightarrow \text{air}, \text{inf}} - \dot{Q}_{\text{food} \rightarrow \text{air}, \text{sup}} \quad (34)$$

onde $T_{\text{num}} = T_{\text{num}}(t)$ é o perfil tempo-temperatura (a ser) simulado para o alimento enquanto $\dot{Q}_{\text{food} \rightarrow \text{air}, \text{sup}}$ e $\dot{Q}_{\text{food} \rightarrow \text{air}, \text{inf}}$ são as taxas de transferência de calor deste ao ar de resfriamento.

As superfícies horizontais (de áreas supostamente iguais A_{horiz}) dos recipientes são bem maiores que as verticais. Assume-se, portanto, que calor seja sobretudo transferido através das superfícies superior e inferior, tendo em mente a Eq. (30). Como abordagem preliminar, não é feita distinção entre os coeficientes de película junto a tais superfícies de modo que o mesmo valor $h_{c,\text{inf}} = h_{c,\text{sup}} = h_c$ é assumido a um dado recipiente (mas tal valor pode variar de um recipiente a outro). Valores para h_c foram obtidos pelo ajuste dos perfis simulados para os alimentos contra aqueles registrados *in situ* em resposta ao perfis $T_{\text{ar},\text{sup}}(t)$ e $T_{\text{ar},\text{inf}}(t)$ registrados ao ar de resfriamento fluindo em torno do recipiente.

A análise por parâmetros concentrados é adequada para números de Biot pequenos, $Bi < 0.1$ (ÖZİŞIK, 1990). Haja vista uma analogia com circuito elétrico (VAN DER SMAN, 2003),

tal restrição foi aqui relaxada adicionando-se resistências térmicas entre a região central dos alimentos e cada superfície horizontal exposta ao ar. A cada meia-espessura ($l_{1/2} = l_{\text{food}}/2$) dos alimentos é possível atribuir uma resistência térmica de condução. Além disso, enquanto a borda inferior está separada do ar pela parede do recipiente com condutividade térmica λ_{wall} e espessura l_{wall} , entre a borda superior e o filme de vedação (de espessura desprezível) há uma camada de ar à qual é atribuído um coeficiente h_{layer} de transferência de calor. Levando-se em conta tais resistências térmicas, a Eq. (34) é reescrita como:

$$\frac{dT_{\text{num}}}{dt} = -\frac{A_{\text{horiz}}}{m_{\text{food}} c_{p,\text{food}}} \left[\frac{T_{\text{num}}(t) - T_{\text{air,inf}}(t)}{1/h_c + l_{1/2}/\lambda_{\text{food}} + l_{\text{wall}}/\lambda_{\text{wall}}} + \frac{T_{\text{num}}(t) - T_{\text{air,sup}}(t)}{1/h_c + l_{1/2}/\lambda_{\text{food}} + 1/h_{\text{layer}}} \right] \quad (35)$$

Esta equação é simplificada comparando-se as resistências térmicas envolvidas. Dada a pequena espessura da parede dos recipientes, assume-se $l_{\text{wall}}/\lambda_{\text{wall}} \ll 1/h_c + l_{1/2}/\lambda_{\text{food}}$. Quanto à camada de ar retida pelo filme, considera-se a ação combinada da evaporação e condensação de água tal que o coeficiente h_{layer} resulte alto o suficiente a ponto de $1/h_{\text{layer}} \ll 1/h_c + l_{1/2}/\lambda_{\text{food}}$ (por exemplo, a camada de ar se comporta como um tubo de calor). Pela imposição destas duas novas hipóteses, a Eq. (35) se simplifica para:

$$\frac{dT_{\text{num}}}{dt} = -\beta [T_{\text{num}}(t) - T_{\text{ar}}(t)] \quad , \quad T_{\text{ar}}(t) = \frac{T_{\text{ar,inf}}(t) + T_{\text{ar,sup}}(t)}{2} \quad (36)$$

onde $T_{\text{ar}}(t)$ é o perfil tempo-temperatura médio do ar de resfriamento avaliado a partir dos perfis registrados na vizinhança do recipiente enquanto o parâmetro concentrado β é dado por:

$$\beta = \frac{2A_{\text{horiz}}/(m_{\text{food}} c_{p,\text{food}})}{1/h_c + l_{1/2}/\lambda_{\text{food}}} \quad (37)$$

A solução da Eq. (36) requer uma condição inicial, a saber:

$$T_{\text{num}}(0) = T_0 \quad (38)$$

obtida a partir das temperaturas registradas para carne e molho no início da operação.

Modelo térmico de ordem um (MT-1): transferência de calor unidimensional

No modelo subsequente, além de depender do tempo t , admite-se que a temperatura dos alimentos possa variar com uma coordenada espacial. Em consonância com a hipótese de que o calor seja cedido sobretudo através das superfícies horizontais, assume-se que tal variação unidimensional ocorra ao longo da coordenada vertical z , Figura 3(c), de forma que $T_{\text{num}} = T_{\text{num}}(z,t)$. Um balanço de energia para a amostra leva agora à seguinte equação:

$$\frac{\partial T_{\text{num}}}{\partial t} = \alpha_{\text{food}} \frac{\partial^2 T_{\text{num}}}{\partial z^2} \quad , \quad \alpha_{\text{food}} = \frac{\lambda_{\text{food}}}{\rho_{\text{food}} c_{p,\text{food}}} \quad (39)$$

onde α_{food} é a difusividade térmica (média) dos alimentos.

Quanto à condição inicial necessária, uma distribuição de temperatura deve ser prescrita no domínio de solução ($0 \leq z \leq l_{\text{food}}$) em $t = 0$, ou seja:

$$T_{\text{num}}(z, 0) = T_0(z) \quad (40)$$

A opção mais simples é impor uma distribuição uniforme $T_0(z) = T_0 = \text{constante}$, sendo T_0 o mesmo valor obtido para a Eq. (38).

Em termos de condição de contorno, prescreve-se a transferência de calor por convecção levando-se em conta as hipóteses já assumidas no modelo MT-0, quais sejam:

- Em $z = 0$: desprezar a resistência térmica oferecida pela parede inferior do recipiente;
- Em $z = l_{\text{food}}$: desprezar a resistência térmica do conjunto camada de ar + filme de vedação;
- Mesmo valor ao coeficiente de película h_c em cada fronteira horizontal (como já discutido), mas cada qual associado a perfis distintos $T_{\text{ar,sup}}(t)$ e $T_{\text{ar,inf}}(t)$ do ar de resfriamento.

Mediante o exposto e lembrando que o eixo z está orientado para cima, as seguintes condições de contorno de 3ª espécie (mistas) são impostas ao longo da operação ($t > 0$):

$$\lambda_{\text{food}} \left. \frac{\partial T_{\text{num}}}{\partial z} \right|_{z=0} = h_c [T_{\text{num}}(0, t) - T_{\text{ar,inf}}(t)] \quad , \quad \lambda_{\text{food}} \left. \frac{\partial T_{\text{num}}}{\partial z} \right|_{z=l_{\text{food}}} = h_c [T_{\text{ar,sup}}(t) - T_{\text{num}}(l_{\text{food}}, t)] \quad (41)$$

Vale notar que no modelo MT-1 o coeficiente h_c faz parte das condições de contorno, Eq. (41), enquanto que no MT-0 ele aparece na equação governante, Eq. (36), via parâmetro β .

3.4 Modelagem da concentração de ^{222}Rn para aproveitamento de fosfogesso

Um conceito radiológico básico é o da atividade (de uma fonte), a qual corresponde à quantidade de radionuclídeos que decaem em um dado intervalo. Em decaimentos radioativos, um isótopo procura atingir estabilidade emitindo partículas e/ou ondas eletromagnéticas. O número esperado ($-dN$) de partículas que decaem durante um intervalo (dt) é proporcional ao número (N) de partículas na amostra e tais quantidades estão interrelacionadas conforme:

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma N \quad (42)$$

onde γ é a chamada constante de decaimento, cujo valor é característico a cada radioisótopo. Conhecimento da concentração de atividade de ^{222}Rn em materiais com fosfogesso é vital para avaliar as respectivas taxas de exalação. Enquanto os sumidouros de atividade de ^{222}Rn se referem ao decaimento, as fontes estão associadas à emissão a partir de ^{226}Ra no material.

O transporte de ^{222}Rn depende da atividade dita móvel, avaliada em termos da chamada porosidade corrigida pela partição ϵ_{cp} e da concentração de atividade em ar c_{ar} . Um volume

elementar representativo (VER) no interior de um material contendo fosfogesso inclui, além de partículas sólidas, interstícios que podem estar preenchidos por ar e/ou água. A porosidade ε do material compreende então frações ε_{ar} e ε_{w} devido ao ar e à água, respectivamente. Para um meio seco sem adsorção por sólidos, tem-se então $\varepsilon_{\text{cp}} = \varepsilon = \varepsilon_{\text{ar}}$ (ANDERSEN, 2000).

Transporte de ^{222}Rn por difusão pura é uma aproximação relativamente simples, a qual é adequada para materiais com baixa porosidade, nos quais o transporte convectivo pode então ser desprezado. Hipóteses simplificadoras adicionais incluem regime permanente e transporte unidimensional. Esta última implica que o meio poroso encontra-se estratificado em relação à coordenada axial paralela à direção (principal) de transporte de modo que a concentração de ^{222}Rn é uniforme em planos normais a tal direção.

Nos casos em que o material exalante atua como condição de contorno e o movimento do ar pode ser desprezado (junto com o transporte convectivo, portanto), a concentração de atividade de ^{222}Rn em ar (ϕ_{ar}) é regida pela seguinte EDP:

$$\frac{\partial \phi_{\text{ar}}}{\partial t} = D_{\text{ar}} \left(\frac{\partial^2 \phi_{\text{ar}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_{\text{ar}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_{\text{ar}}}{\partial z^2} \right) - \gamma_{\text{Rn}} \phi_{\text{ar}} \quad (43)$$

sendo x , y e z coordenadas cartesianas, t o tempo, D_{ar} a difusividade de ^{222}Rn em ar livre (supostamente constante) e $(-\gamma_{\text{Rn}}\phi_{\text{a}})$ o termo sumidouro devido ao decaimento. Não há termos fontes devido à emissão na Eq. (43) uma vez que ar é desprovido de ^{226}Ra . Pode-se assumir que este último radionuclídeo esteja uniformemente distribuído no material, resultando em uma taxa j_{Rn} constante e homogênea de exalação de ^{222}Rn para o ar (condição de contorno).

Se o domínio de solução encontra-se parcialmente preenchido pelo material contendo fosfogesso, o transporte de ^{222}Rn se dá tanto em ar livre como em meio poroso. As respectivas difusividades mássicas D_{ar} e D estão interrelacionadas conforme:

$$D = \delta D_{\text{ar}} \quad \Leftrightarrow \quad \delta = D/D_{\text{ar}} \quad (44)$$

onde $0 < \delta < 1$ e a difusividade D é definida tendo em mente que o fluxo mássico j se refere à área geométrica A da seção transversal. Se a lei de Fick para a difusão (de ^{222}Rn) for aplicada em termos da seção transversal intersticial, uma “difusividade intersticial”⁹ deve ser usada (NAZAROFF; MOED; SEXTRO, 1988; YU *et al.*, 1993).

Lembrando que há fontes de ^{222}Rn (partículas de ^{226}Ra) apenas na matriz sólida mas seu

⁹ É comum se referir a tal parâmetro como “difusividade efetiva”. Porém, esta denominação pode gerar confusão com o significado atribuído para “efetivo” na literatura de meio poroso, o qual indica um valor médio associado ao volume elementar representativo (VER). Convém usar “difusividade intersticial” posto ser inequívoco.

decaimento (sumidouro) ocorre em qualquer lugar¹⁰, a Eq. (43) pode ser reescrita como:

$$\varepsilon^n \frac{\partial \phi_{ar}}{\partial t} = \delta^n D_{ar} \left(\frac{\partial^2 \phi_{ar}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_{ar}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_{ar}}{\partial z^2} \right) + n \bar{G} - \varepsilon_c^n \gamma_{Rn} \phi_{ar} \quad (45)$$

onde $\bar{G}$ é a taxa de geração de atividade móvel de ^{222}Rn por unidade de VER. O parâmetro adimensional n indica se o transporte de ^{222}Rn ocorre dentro ($n = 0$) ou fora ($n = 1$) da matriz porosa (MOHAMAD, 2003). Podendo ser vista como uma extensão da EDP proposta por Andersen (2000), a Eq. (45) assume porosidade ε_c constante e distribuição uniforme de ^{226}Ra no interior do material (resultando em uma taxa homogênea de geração $\bar{G}$).

Uma nova extensão da EDP governante refere-se ao transporte de ^{222}Rn por convecção. No caso, devem ser evocadas as equações da continuidade e de movimento, cuja solução irá fornecer os campos de velocidade de escoamento $\vec{v} = \vec{v}(x, y, z, t)$. Se, adicionalmente, efeitos térmicos devem ser considerados, uma equação para a energia deve ser evocada e resolvida para obter os campos de temperatura $T = T(x, y, z, t)$. Pela hipótese de equilíbrio termodinâmico local, tem-se $T_s = T_{ar} = T_w = T$ para as temperaturas das diferentes fases (matriz sólida, ar e água). Tipicamente, as equações supracitadas são acopladas entre si (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960), cujo domínio de solução inclui tanto o meio poroso como o ar livre.

Com relação às equações de movimento, fora da matriz porosa o escoamento pode ser governado pelas equações de Navier-Stokes. Para escoamento incompressível (densidade $\rho_{ar} = \rho_\infty = \text{constante}$) de fluidos newtonianos, tais equações são expressas como:

$$\rho_{ar} \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = \mu_{ar} \nabla^2 \vec{v} - \nabla p + \rho_{ar} \vec{g} \quad (46)$$

onde μ_{ar} é a viscosidade dinâmica do ar, p é a pressão e $\vec{g}$ é a aceleração gravitacional. Para a convecção natural, a aproximação de Boussinesq é introduzida de modo que as propriedades termofísicas sejam constantes, exceto pela densidade do ar ρ_{ar} nas forças de empuxo (KAYS; CRAWFORD, 1993). O escoamento continua incompressível mas no termo de empuxo das equações de movimento é imposta uma dependência linear de ρ_{ar} com a temperatura local T :

$$\rho_{ar}(T) = \rho_\infty [1 - \beta_T (T - T_\infty)] \quad , \quad \beta_T = \frac{1}{\rho_\infty} \left(\frac{\partial \rho_{ar}}{\partial T} \right)_\infty \quad (47)$$

sendo β_T o coeficiente de expansão volumétrica. A densidade ρ_∞ e a temperatura T_∞ são dois valores de referência (exemplo: valores referentes ao ar suficientemente afastado da parede).

¹⁰ Porém, o decaimento de ^{222}Rn deve ser adequadamente ajustado com relação ao volume intersticial disponível.

No interior do material contendo fosfogesso (supostamente isotrópico), o escoamento pode ser analisado com o auxílio da lei de Darcy que relaciona a velocidade $\vec{v}$ ao gradiente de pressão $\vec{\nabla}p$ (KAVIANY, 1994; NIELD; BEJAN, 1999):

$$\vec{v} = -\frac{K}{\mu_{\text{ar}}} \vec{\nabla}p \quad \Leftrightarrow \quad \vec{\nabla}p = -\frac{\mu_{\text{ar}}}{K} \vec{v} \quad (48)$$

onde K é a permeabilidade do material. Evocando-se a aproximação de Darcy-Brinkman-Forchheimer, tem-se as seguintes EDPs governantes para continuidade, movimento, energia (sob a hipótese de equilíbrio local e ausência de fontes / sumidouros internos e dissipação viscosa) e espécie química (atividade de ^{222}Rn):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (49)$$

$$\frac{1}{\varepsilon^n} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v}}{(\varepsilon^2)^n} = \Gamma^n \mathbf{v}_{\text{ar}} \cdot \nabla^2 \vec{v} - \frac{\vec{\nabla}p}{\rho_{\infty}} - n \left(\frac{\mathbf{v}_{\text{ar}}}{K} + \frac{c_f |\vec{v}|}{\sqrt{K}} \right) \vec{v} + \bar{g} \beta_T (T_{\infty} - T) \quad (50)$$

$$\left[(1 - \varepsilon^n) \rho_s c_{p,s} + \varepsilon^n \rho_{\infty} c_{p,\text{ar}} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_{\infty} c_{p,\text{ar}} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \left[(1 - \varepsilon^n) \lambda_s + \varepsilon^n \lambda_{\text{ar}} \right] \nabla^2 T \quad (51)$$

$$\varepsilon^n \frac{\partial \phi_{\text{ar}}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \phi_{\text{ar}} = \delta^n D_{\text{ar}} \nabla^2 \phi_{\text{ar}} + n \bar{G} - \varepsilon^n \gamma_{\text{Rn}} \phi_{\text{ar}} \quad (52)$$

onde $\mathbf{v}_{\text{ar}} = \mu_{\text{ar}} / \rho_{\infty}$ é a viscosidade cinemática do ar, c_f é o chamado coeficiente de Ergun (KAVIANY, 1994; NIELD; BEJAN, 1999), $c_{p,s}$ e $c_{p,\text{ar}}$ são os calores específicos da matriz sólida e do ar, respectivamente, enquanto que λ_s e λ_{ar} são as suas condutividades térmicas. Em analogia à Eq. (44) para a difusividade de ^{222}Rn , demais razões entre propriedades (VER / ar livre) podem ser introduzidas para a viscosidade cinemática (Γ), a condutividade térmica (Λ) e o calor específico (σ), a saber (MERRIKH; MOHAMAD, 2002):

$$\Gamma = \bar{\nu} / \mathbf{v}_{\text{ar}} \quad , \quad \Lambda = \bar{\lambda} / \lambda_{\text{ar}} \quad , \quad \sigma = (\bar{\rho} \bar{c}_p) / (\rho_{\infty} c_{p,\text{ar}}) \quad (53)$$

Aqui também as equações são reescritas na forma adimensional. Para um problema bidimensional, são introduzidas variáveis adimensionais para coordenadas cartesianas (X e Y), tempo (τ), componentes da velocidade¹¹ (U e V), pressão (P), temperatura (θ) e concentração de atividade de ^{222}Rn (C), quais sejam:

$$X = \frac{x}{L} \quad , \quad Y = \frac{y}{L} \quad , \quad \tau = \frac{t}{\Delta t} \quad , \quad U = \frac{u}{v_{\infty}} \quad , \quad V = \frac{v}{v_{\infty}} \quad , \quad P = \frac{p}{\Delta p} \quad , \quad \theta = \frac{T - T_{\infty}}{\Delta T} \quad , \quad C = \frac{\phi_a - \phi_{\infty}}{\Delta \phi} \quad (54)$$

onde L é um comprimento característico, v_{∞} e c_{∞} são referências para velocidade (ex: valor de

¹¹ Os componentes do vetor velocidade são alternativamente identificadas por v_x , v_y e v_z nas direções cartesianas.

escoamento livre na convecção forçada) e concentração de atividade de ^{222}Rn (ex: valor em ar suficientemente afastado da parede). Valores para $\Delta\phi$ e ΔT podem ser definidos de acordo com o problema sob análise; por sua vez, escolhas adequadas para tempo e pressão são:

$$\Delta t = L/v_\infty \quad , \quad \Delta p = \rho_\infty v_\infty^2 \quad (55)$$

Escrevendo $\vec{g} = -g \hat{j}$ e introduzindo as Eqs. (54) e (55) nas Eqs. (49) a (52), é obtido o seguinte sistema de EDPs governantes adimensionais:

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0 \quad (56)$$

$$\frac{1}{\varepsilon^n} \frac{\partial U}{\partial \tau} + \frac{1}{(\varepsilon^2)^n} \left(U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} \right) = \frac{\Gamma^n}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial X} - n \left(\frac{1}{\text{Re Da}} + \frac{c_f |\vec{V}|}{\sqrt{\text{Da}}} \right) U \quad (57)$$

$$\frac{1}{\varepsilon^n} \frac{\partial V}{\partial \tau} + \frac{1}{(\varepsilon^2)^n} \left(U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} \right) = \frac{\Gamma^n}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial Y} - n \left(\frac{1}{\text{Re Da}} + \frac{c_f |\vec{V}|}{\sqrt{\text{Da}}} \right) V + \frac{\text{Gr}}{\text{Re}^2} \theta \quad (58)$$

$$\sigma^n \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + U \frac{\partial \theta}{\partial X} + V \frac{\partial \theta}{\partial Y} = \frac{\Lambda^n}{\text{Re Pr}} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} \right) \quad (59)$$

$$\varepsilon^n \frac{\partial C}{\partial \tau} + U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{\delta^n}{\text{Re Sc}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right) + \frac{1}{\text{Re Sc}} [n S - \varepsilon^n R (C - C_\infty)] \quad (60)$$

onde $C_\infty = -\phi_\infty / \Delta\phi$ é obtido impondo-se $\phi_{\text{ar}} = 0$ na última relação da Eq. (54).

Números adimensionais “clássicos” como os de Reynolds (Re), Darcy (Da), Grashof¹² (Gr), Prandtl (Pr) e Schmidt (Sc) surgem como esperado e seguem suas definições usuais:

$$\text{Re} = \frac{v_\infty L}{v_{\text{ar}}} \quad , \quad \text{Da} = \frac{K}{L^2} \quad , \quad \text{Gr} = \frac{g \beta_T \Delta T L^3}{v_{\text{ar}}^2} \quad , \quad \text{Pr} = \frac{v_{\text{ar}}}{\alpha_{\text{ar}}} \quad , \quad \text{Sc} = \frac{v_{\text{ar}}}{D_{\text{ar}}} \quad (61)$$

sendo $\alpha_{\text{ar}} = \lambda_{\text{ar}} / (\rho_\infty c_{p,\text{ar}})$ a difusividade térmica do ar. Além destes¹³, a Eq. (60) introduz dois números adimensionais “não usuais”: as razões decaimento-difusão (R) e emissão-difusão (S) relacionadas aos processos de decaimento e emissão de ^{222}Rn , respectivamente:

$$R = \frac{\gamma_{\text{Rn}} L^2}{D_{\text{ar}}} \quad , \quad S = \frac{\bar{G} L^2}{D_{\text{ar}} \Delta\phi} \quad (62)$$

De modo alternativo, é igualmente possível definir¹⁴ o seguinte número adimensional:

¹² Modificado ou não, para atender à condição de temperatura ou de fluxo de calor prescrito na fronteira.

¹³ A razão de aspecto $A = L/H$ (para domínios retangulares $L \times H$) também surge como outro parâmetro.

¹⁴ Definições originais dos números adimensionais R, S e M incluem a porosidade (RABI; MOHAMAD, 2004).

$$M = \frac{S}{R} = \frac{\overline{G}}{\gamma_{\text{Rn}} \Delta\phi} \quad (63)$$

interpretado como a razão emanação-decaimento. Ainda que associado ao valor de referência $\Delta\phi$ para concentração de atividade de ^{222}Rn , o adimensional M independe da difusividade D_{ar} e do comprimento característico L . Em termos dos números R e M , a Eq. (60) se torna:

$$\varepsilon^n \frac{\partial C}{\partial \tau} + U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{\delta^n}{\text{Re Sc}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right) + \frac{R}{\text{Re Sc}} [nM - \varepsilon^n (C - C_\infty)] \quad (64)$$

Vale aqui evocar os números adimensionais introduzidos em (NAZAROFF; MOED; SEXTRO, 1988): a razão convecção-decaimento (N) e o número de Péclet para transferência de massa (Pe_m). Tendo em mente as definições propostas¹⁵ para N e Pe_m , é interessante verificar que de fato:

$$\frac{\text{Pe}_m}{N} \approx \frac{\text{convecção/difusão}}{\text{convecção/decaimento}} = \frac{\text{decaimento}}{\text{difusão}} \Rightarrow \frac{\text{Pe}_m}{N} \cong R \quad (65)$$

Na ausência de fortes correntes de ar (exemplo: convecção natural), a identificação da velocidade de referência v_∞ não é trivial em função dos baixos valores observados. O conjunto de variáveis adimensionais proposto na Eq. (54) resulta basicamente o mesmo pela introdução de $v_\infty = v_{\text{ar}}/L$ onde necessário. Nas Eqs. (57) a (60) ou (64), tal valor de referência faz com que o número de Reynolds, tal como definido na Eq. (61) se reduza¹⁶ à unidade ($\text{Re} = 1$).

¹⁵ Porém, a definição proposta pelos autores ao número de Péclet deveria se alterada para $\text{Pe}_m = K \Delta P_o (\varepsilon \mu D)^{-1}$, uma vez ser este o resultado correto após reescrever a equação governante na forma adimensional.

¹⁶ É importante frisar que isso se trata de uma implicação meramente numérica em decorrência da escolha do valor de referência para a velocidade.

4. ELABORAÇÃO DOS SIMULADORES NUMÉRICOS

Diferentes escalas podem ser adotadas para a simulação de fenômenos de transporte (MOHAMAD, 2007). A escala macroscópica se baseia no conceito de *continuum* de modo que o valor de uma propriedade de interesse em um “ponto” do domínio se refere a um volume muito pequeno se comparado às dimensões totais do sistema mas grande o suficiente se comparado às distâncias interatômicas. A distribuição espacial e/ou a evolução no tempo das propriedades são regidas por equações diferenciais, resolvidas numericamente por algum método de discretização. Entre os métodos “clássicos” estão os já citados MDF, MEF e MVF.

Na escala microscópica, atenção é dada a cada uma das partículas constituintes do meio. Mediante a identificação das partículas e das possíveis interações entre elas, as leis de Newton para o movimento são aplicadas a fim de simular a evolução espaço-temporal deste conjunto (colossal!) de partículas. No chamado método de dinâmica molecular (MDM), com base em tais modelos para interações microscópicas, a meta é simular o comportamento macroscópico do sistema, o que tende a requerer enormes esforços computacionais.

A escala mesoscópica confere atenção ao efeito global de um conjunto de partículas das partículas, cujo comportamento é descrito pela chamada função de distribuição. Com base neste conceito e nesta função, é implementado o método de Boltzmann em rede (“*lattice-Boltzmann method*”, LBM), tido como aprimoramento dos modelos de gás em rede (“*lattice-gas cellular automata*”, LGCA). Estes últimos fazem parte de uma classe mais ampla de modelos denominados autômatos celulares (SANTOS, 2000), que tratam os sistemas de modo que as grandezas físicas podem assumir apenas um número finito (discreto) de valores.

As simulações numéricas dos processos agroindustriais considerados na presente tese foram conduzidas em linhas de pesquisa (ou de trabalho, por assim dizer), a saber:

- 1ª linha: dada a experiência prévia do autor com métodos “clássicos” de discretização, de início foi adaptado um simulador pré-existente elaborado conforme o método de volumes finitos (MVF) para lidar com a cromatografia por afinidade bioespecífica, a extração com fluido supercrítico e a concentração de ^{222}Rn . Para resfriamento rápido de alimentos, no modelo MT-1 foram elaborados simuladores segundo o método de diferenças finitas (MDF) e, no modelo MT-0, segundo o método Runge-Kutta de 4ª ordem.
- 2ª linha: foram elaborados simuladores LBM para a extração com fluido supercrítico, a cromatografia por afinidade bioespecífica e o resfriamento rápido de alimentos. Conforme já comentado, LBM não é um método “tradicional” (se comparado a MVF ou MDF) e não são do conhecimento do autor pesquisas em simulação LBM de processos agroindustriais.

Neste sentido, tal iniciativa visou iniciar uma linha de pesquisa quiçá pioneira na área.

A seguir é comentada a implementação dos simuladores numéricos usados nesta tese. Por ser um método relativamente recente (e foco das pesquisas atualmente conduzidas pelo autor), maior atenção é dedicada aos simuladores LBM. Com relação aos demais métodos supracitados (MVF, MDF e método Runge-Kutta), maiores informações são encontradas na literatura especializada (FERZIGER; PERIC, 2002; KREYSZIG, 1993; MALISKA, 1995; MORTON; MAYERS, 1994; PATANKAR, 1980).

4.1 Simuladores elaborados em MVF, MDF e método Runge-Kutta

Para simular a concentração de ^{222}Rn , a cromatografia por afinidade bioespecífica e a extração com fluido supercrítico (cronologicamente nesta ordem), de início foi adaptado um programa CFD pré-existente, pela incorporação de modificações e/ou extensões ao modelo implementado no código original. Programado segundo MVF, trata-se de um simulador não-comercial para fenômenos de transporte em domínios total ou parcialmente preenchidos por material poroso, em formulação Darcy-Brinkman-Boussinesq (BENNACER; MOHAMAD; AKROUR, 2001; BENNACER; BEJI; MOHAMAD, 2003, MERRIKH; MOHAMAD, 2002; MOHAMAD, 2003; MOHAMAD; BENNACER, 2001, 2002). O simulador pode resolver simultaneamente as equações de conservação (massa, energia, quantidade de movimento e espécies químicas) em regime transiente ou estacionário, em domínios bidimensionais usando coordenadas cartesianas, radiais ou cilíndricas. Quanto às últimas, a evocação de axissimetria permite a simulação de problemas tridimensionais.

Na versão disponibilizada ao autor¹⁷, escoamentos estão limitados ao regime laminar e incompressível, mas efeitos de empuxo podem ser incluídos pela incorporação da hipótese de Boussinesq. As equações diferenciais governantes são discretizadas segundo MVF em malhas computacionais desconstruídas (“*staggered grids*”). O acoplamento pressão-velocidade é obtido por meio do método SIMPLE (“*semi-implicit method for pressure linked equations*”) (PATANKAR, 1980). O sistema de equações algébricas resultante é resolvido via algoritmo da matriz tridiagonal (“*tridiagonal matrix algorithm*”, TDMA) (MALISKA, 1995).

Em termos de resultados, o simulador é capaz de gerar distribuições (no espaço e/ou no tempo) de grandezas de interesse como velocidade, temperatura, pressão e concentração de espécies químicas. Tais distribuições podem ser visualizadas por meio de linhas de corrente,

¹⁷ O código-fonte original do simulador MVF foi gentilmente concedido ao autor pelo Prof. Dr. Abdulmajeed A. Mohamad (na ocasião filiado à *University of Calgary*, Canadá), sob a condição de sua não comercialização.

isotermas, isobáricas e linhas de isoconcentração e, a partir delas, as taxas de transferência de calor e massa podem ser estudadas (por exemplo) adimensionalmente por meio da adequada definição e avaliação dos correspondentes números de Nusselt e de Sherwood.

Originalmente, o simulador MVF encontrava-se programado em linguagem FORTRAN padrão 77, em um único(!) arquivo fonte. Para sua implementação em um novo ambiente de programação, fez-se o “upgrade” do simulador como um todo para FORTRAN padrão 90/95, tarefa que implicou na atualização de vários comandos e declarações que entraram em desuso ou foram substituídos por equivalentes no novo padrão da linguagem. A título de ilustração, tem-se a substituição de laços condicionais empregando IF-THEN-ELSE-GOTO-ENDIF por estruturas utilizando DO WHILE - ENDDO bem como as manipulações algébricas diretas de vetores e matrizes sem a necessidade de elaborar laços contados para manipular os índices.

Além disso, fez-se a subdivisão do código fonte original em diversos códigos menores (módulos), fisicamente separados em arquivos distintos (mas interdependentes). Foi possível então identificar os módulos que são comuns às diferentes aplicações e aqueles que requerem adaptações conforme o processo simulado. Enquanto as particularidades são incluídas apenas nestes últimos, os primeiros fazem parte de todo e qualquer projeto de programa mas com a vantagem de sempre serem inseridos no chamado “*project workspace*” tal como estão.

Estando apto a lidar com a transferência simultânea de quantidade de movimento, calor e massa em domínios bidimensionais (total ou parcialmente preenchidos por matriz porosa), o programa MVF adaptado foi empregado praticamente com todas as suas potencialidades para simular a concentração de ^{222}Rn visando o aproveitamento de fosfogesso. Neste sentido, o simulador foi usado para investigar o transporte bidimensional difusivo-convectivo de ^{222}Rn , em regime permanente ou transiente, envolvendo materiais porosos contendo fosfogesso, com a inclusão de termos fonte (= emissão a partir de partículas de ^{226}Ra) e sumidouro (= auto-decaimento) deste radionuclídeo gasoso bem como de efeitos térmicos.

Para o uso do simulador para cromatografia por afinidade bioespecífica e extração com fluido supercrítico foram considerados processos relativamente mais simples. A motivação para tanto foi dupla, a saber: (i) familiarização com estes dois processos e (ii) implementação gradual dos correspondentes modelos. Dentre as hipóteses simplificadoras, cabe destacar:

- Domínio de solução unidimensional: os modelos implementados para cromatografia por afinidade bioespecífica e extração com fluido supercrítico são de 1ª ordem com relação à dependência espacial, de forma que as concentrações de interesse variam somente com a coordenada axial do leito, além de depender do tempo. Em outras palavras, em todos os

instantes o leito se encontra estratificado, sem variação radial das grandezas (sem, pois, efeitos de parede). Porém, o simulador encontra-se implementado para lidar com modelos de 2ª ordem (= variações bidimensionais). As simulações foram então conduzidas em malhas computacionais com apenas 3 volumes de controle na direção normal ao eixo do leito (ou seja, em cada plano estratificado), resolvendo-se as equações somente para o volume central e impondo condições de contorno de simetria aos vizinhos de cada lado.

- Escoamento uniforme: esta hipótese admite que a fluidodinâmica do leito esteja resolvida; com isso, torna-se desnecessário resolver as equações da continuidade e de movimento. Como tais equações se encontram devidamente implementadas no código, as simulações foram conduzidas atribuindo-se o valor “FALSO” às variáveis booleanas que habilita a solução numérica dos componentes da velocidade. Além disso, em virtude da formulação adimensional dos modelos, a velocidade axial do fluido (adimensional) é fixada em valor unitário enquanto que sua velocidade radial (adimensional) é nula.
- Ausência de fenômenos térmicos: tal hipótese assegura uma natureza isotérmica aos processos; assim, não há necessidade em se revolver a equação da energia. A exemplo do procedimento adotado para a hipótese anterior, o valor “FALSO” é atribuído à variável booleana que habilita a solução numérica da temperatura. Eventuais propriedades e/ou parâmetros dependentes da temperatura são mantidos constantes.

Quanto à simulação do resfriamento rápido de alimentos, vale notar que a temperatura do ar varia com o tempo (e de forma não trivial, como será visto no próximo capítulo). Em decorrência, mesmo com relação à equação governante proposta pelo modelo MT-0, Eq. (36) (a qual é relativamente simples), métodos analíticos de solução tornaram-se inviáveis. Foram então empregados métodos numéricos para resolver as equações governantes, os quais foram escolhidos e elaborados segundo a ordem do modelo, isto é, conforme a dependência espacial da temperatura no interior dos produtos. Para o modelo MT-0, o método de Runge-Kutta (de 4ª ordem) foi implementado em planilhas do Microsoft Office Excel®; para o modelo MT-1, foi aplicado o método de diferenças finitas (MDF), programado em FORTRAN padrão 90/95.

4.2 Simuladores elaborados em LBM

Sob o aspecto computacional (WOLF-GLADROW, 2000), LBM se distingue tanto de métodos numéricos para abordagens em microescala (MDM, por exemplo) como de métodos de discretização para abordagens em macroescala (tais como MDF e MVF). LBM trata o sistema sólido ou fluido como um conjunto de partículas que habitam um espaço discreto

(sítios de uma rede). Com um conjunto finito de velocidades, estas partículas se deslocam de um sítio a outro, ao longo de direções pré-definidas (conexões da rede), durante intervalos discretos de tempo, colidindo entre si ao chegarem a estes sítios. Estes dois processos são denominados propagação (“*streaming*”) e colisão (“*collision*”), respectivamente.

Na etapa de colisão, as partículas são reordenadas nos sítios, conservando-se tanto o seu número (massa) como a quantidade de movimento. Na propagação¹⁸, as partículas vão de um sítio ao vizinho ao longo das conexões de rede, conforme suas velocidades. Sob a condição de que tal dinâmica de partículas respeite os princípios de conservação (além de ser isotrópica), o comportamento macroscópico do sistema é adequadamente simulado (SANTOS, 2000).

Inspirada na teoria cinética dos gases, a ideia fundamental é abrir mão do conhecimento individual das partículas (no tocante à posição e à velocidade) em favor da caracterização do efeito global de um conjunto delas, descrito em termos da chamada função de distribuição. O problema passa a ser então a determinação desta função.

Expressando na forma $f = f(\vec{r}, \vec{c}, t)$, a função de distribuição fornece a probabilidade de se encontrar, em um dado instante t e no entorno da posição $\vec{r}$ (isto é, entre $\vec{r}$ e $\vec{r} + d\vec{r}$), partículas com velocidades entre $\vec{c}$ e $\vec{c} + d\vec{c}$. Grandezas macroscópicas (tais como densidade ρ , velocidade de escoamento $\vec{v}$ e energia interna u) podem ser determinadas a partir desta função de distribuição (VAN DER SMAN, 2007):

$$\rho(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad (66)$$

$$\rho(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t) = \int \vec{c} f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad (67)$$

$$\rho(\vec{r}, t) u(\vec{r}, t) = \int \frac{1}{2} v_0^2 f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad (68)$$

onde $v_0 = \|\vec{v}_0\|$ é o módulo da chamada velocidade peculiar definida como sendo a velocidade $\vec{c}$ da partícula em relação à velocidade de escoamento $\vec{v}$, isto é, $\vec{v}_0 = \vec{c} - \vec{v}$ (MOHAMAD, 2007). Por sua vez, a pressão p pode ser obtida conforme:

$$p = \rho c_s^2, \quad \text{com} \quad \rho(\vec{r}, t) [c_s^2 \mathbf{I} + \vec{v}(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t)] = \int \vec{c} \vec{c} f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad (69)$$

sendo c_s a velocidade do som (de um gás ideal na rede) e $\mathbf{I}$ a matriz identidade.

Ao variar sua posição de $\vec{r}$ para $\vec{r} + \vec{c} dt$ sob a ação de uma força externa $\vec{F}$ durante um intervalo de tempo dt , a velocidade de uma partícula de massa m se altera de $\vec{c}$ para $\vec{c} + \vec{a} dt$, onde $\vec{a} = \vec{F} / m = d\vec{c} / dt$ é a aceleração. Não havendo colisões entre as partículas, a quantidade

¹⁸ Esta etapa é responsável por transmitir pela rede as informações sobre a geometria e as condições de contorno.

destas associadas à distribuição $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$ equivale à quantidade após tal interação associada a $f(\vec{r} + \vec{c}dt, \vec{c} + \vec{a}dt, t + dt)$. Ocorrendo colisões, surge uma diferença entre tais quantidades de no intervalo $d\vec{r}d\vec{c}$, então relacionada ao chamado operador colisão Ω introduzido conforme:

$$f(\vec{r} + \vec{c}dt, \vec{c} + \vec{a}dt, t + dt)d\vec{r}d\vec{c} - f(\vec{r}, \vec{c}, t)d\vec{r}d\vec{c} = \Omega(f)d\vec{r}d\vec{c}dt \quad (70)$$

Dividindo a Eq. (70) por $d\vec{r}d\vec{c}dt$ e tomando-se o limite $dt \rightarrow 0$, obtém-se:

$$\frac{df}{dt} = \Omega(f) \quad (71)$$

de modo que operador colisão Ω pode ser interpretado como a taxa de variação da função de distribuição entre os estados inicial e final (antes e depois das colisões entre as partículas).

Por sua vez, posto que $f = f(\vec{r}, \vec{c}, t)$, seu diferencial df é expresso na forma:

$$df = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot d\vec{r} + \frac{\partial f}{\partial \vec{c}} \cdot d\vec{c} + \frac{\partial f}{\partial t} dt \quad (72)$$

Dividindo-o por dt e lembrando que $\vec{c} = d\vec{r} / dt$ e $d\vec{c} / dt = \vec{a} = \vec{F} / m$, a equação acima leva a:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{c} + \frac{\partial f}{\partial \vec{c}} \cdot \frac{\vec{F}}{m} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (73)$$

A igualdade entre as Eqs. (71) e (73) resulta na equação (de transporte) de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{c}} = \Omega(f) \quad (74)$$

que, na ausência de forças externas ($\vec{F} = 0$), simplifica-se para:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla} f = \Omega(f) \quad (75)$$

Uma vez que $\Omega = \Omega(f)$, a solução da equação de Boltzmann não é trivial. A chamada aproximação BGK (iniciais dos autores: Bhatnagar, Gross e Krook) tem sido uma alternativa recorrente para simplificar o operador colisão Ω . A ideia é admitir uma relação linear do tipo:

$$\Omega(f) = \frac{f^{\text{eq}} - f}{\Delta t_{\text{relax}}} \quad (76)$$

onde Δt_{relax} é o tempo de relaxação¹⁹ e f^{eq} é a função de distribuição de equilíbrio local (QIAN; D'HUMIÈRES; LALLEMAND, 1992). Mediante tal aproximação, a Eq. (75) é rescrita como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla} f = \frac{f^{\text{eq}} - f}{\Delta t_{\text{relax}}} \quad (77)$$

Em LBM, a Eq. (77) é discretizada ao longo de direções específicas; mais precisamente,

¹⁹ O inverso do tempo de relaxação ($1/\Delta t_{\text{relax}}$) é uma grandeza denominada frequência de colisão.

ao longo de direções definidas por uma estrutura em rede (= conexões da rede). As diferentes estruturas de rede são identificadas por $DnQm$, com n representando a dimensão do problema, ou seja, $n = 1 = \text{unidimensional (1-D)}$, $n = 2 = \text{bidimensional (2-D)}$ e $n = 3 = \text{tridimensional (3-D)}$, enquanto m corresponde ao modelo de velocidades de rede.

A Figura 4(a) mostra as redes D1Q2 ou D1Q3, ambas compostas por um sítio central ligado a dois sítios vizinhos por uma conexão, ao longo da qual as partículas “se propagam” com velocidade $\vec{c}_k$, com o subscrito k se referindo a uma dada conexão. A velocidade é nula no sítio central²⁰ ($c_0 = 0$) e tem-se $\vec{c}_1 = +c \hat{i}$ e $\vec{c}_2 = -c \hat{i}$ para cada sentido de propagação, indicados por “1” e “2” na Figura 4(a), com $c = \Delta x / \Delta t$ ²¹ e sendo $\hat{i}$ o versor na direção x de propagação. Redes 2-D comuns são: D2Q4 ou D2Q5, Figura 4(b), e D2Q8 ou D2Q9, Figura 4(c). Por sua vez, com as linhas sólidas representando as conexões de rede, redes 3-D comuns são: D3Q14 ou D3Q15, Figura 4(d), e D3Q18 ou D3Q19, Figura 4(e).

Figura 4. Redes comuns para simulação via LBM: (a) D1Q2 ou D1Q3, (b) D2Q4 ou D2Q5, (c) D2Q8 ou D2Q9, (d) D3Q14 ou D3Q15, (e) D3Q18 ou D3Q19

²⁰ Para as demais estruturas de rede (2-D ou 3-D), tem-se igualmente que a velocidade é nula no sítio central.

²¹ Vale notar que de fato a velocidade de rede $c_k = \Delta x / \Delta t$ resulta discreta na medida em que Δx e Δt são discretos.

Como exemplo, será considerada a aplicação de LBM a um problema de transporte 1-D. Escrevendo a Eq. (77) para uma direção k de propagação, em uma dada posição x e instante t , tem-se a seguinte equação de Boltzmann (em rede) sob a aproximação BGK:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \vec{c}_k \cdot \vec{\nabla} f_k = \Omega_k \xrightarrow{\text{1-D, BGK}} \frac{\partial f_k(x, t)}{\partial t} + c_k \frac{\partial f_k(x, t)}{\partial x} = \frac{f_k^{\text{eq}}(x, t) - f_k(x, t)}{\Delta t_{\text{relax}}} \quad (78)$$

cujas discretização no espaço e no tempo resulta em:

$$\frac{f_k(x, t + \Delta t) - f_k(x, t)}{\Delta t} + c_k \frac{f_k(x + \Delta x_k, t + \Delta t) - f_k(x, t + \Delta t)}{\Delta x_k} = \frac{f_k^{\text{eq}}(x, t) - f_k(x, t)}{\Delta t_{\text{relax}}} \quad (79)$$

Substituindo $c_k = \Delta x_k / \Delta t$ e introduzindo o parâmetro de relaxação $\omega = \Delta t / \Delta t_{\text{relax}}$, obtém-se:

$$f_k(x + \Delta x_k, t + \Delta t) = [1 - \omega] f_k(x, t) + \omega f_k^{\text{eq}}(x, t) \quad (80)$$

Para a rede D1Q3, a equação anterior é escrita para $k = 0, 1$ e 2 (isto é, para as funções f_0, f_1 e f_2); para a rede D1Q2, ela na prática precisa ser escrita apenas para $k = 1$ e 2 (funções f_1 e f_2) na medida em que a função f_0 é desconsiderada²².

A evolução (e implementação computacional) da Eq. (80) é feita em duas etapas, em consonância com a dinâmica das partículas. Na etapa de colisão, as funções de distribuição para cada direção k são atualizadas nos sítios da rede conforme:

$$f_k(x, t + \Delta t) = [1 - \omega] f_k(x, t) + \omega f_k^{\text{eq}}(x, t) \quad (81)$$

Na etapa de propagação, os resultados das colisões são transportados aos sítios adjacentes:

$$f_k(x + \Delta x_k, t + \Delta t) = f_k(x, t + \Delta t) \quad (82)$$

Com estas duas etapas, tem-se uma iteração completa do algoritmo LBM.

Os cálculos referentes a estas etapas são feitos em todos os sítios da rede (cujos índices variam de $0 \leq i \leq N_x$); neste ponto, atenção deve ser dada à correspondente varredura. Para preservar os valores recém atualizados na etapa de colisão, a propagação da função $f_1(x, t)$ deve ser feita varrendo-se os sítios de $i = N_x$ para $i = 0$ enquanto que a propagação de $f_2(x, t)$ deve ser feita de $i = 0$ para $i = N_x$, como sugere a Figura 5. Em suma, para efeitos de implementação computacional, a propagação de uma dada função f_k é feita varrendo-se os sítios (do fim para o começo) no sentido contrário ao da velocidade c_k associada à função.

A conexão entre o fenômeno de transporte (macroescala) e a dinâmica das partículas (mesoescala) é estabelecida pelo parâmetro de relaxação ω e pela função de distribuição de equilíbrio f^{eq} . Esta última governa a natureza do fenômeno de transporte (massa, energia ou

²² Conforme será visto logo adiante, para a rede D1Q2 o fator de ponderação para a função f_0 é nulo ($w_0 = 0$).

quantidade de movimento), enquanto o primeiro determina o valor do respectivo coeficiente de transporte (difusividade mássica, difusividade térmica ou viscosidade cinemática).

Figura 5. Sequência de varredura dos sítios de uma rede 1-D durante a etapa de propagação de f_1 (linhas sólidas da direita para esquerda) e f_2 (linhas tracejadas da esquerda para direita).

Por exemplo, para a transferência de calor, a difusividade térmica α se relaciona com o parâmetro de relaxação ω conforme (MOHAMAD, 2007; VAN DER SMAN, 2007):

$$\alpha = c_s^2 \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{2} \right) \Delta t \quad \Leftrightarrow \quad \omega = \left(\frac{\alpha}{c_s^2 \Delta t} + \frac{1}{2} \right)^{-1} \quad (83)$$

A relação entre a velocidade do som c_s e a velocidade $c = \Delta x / \Delta t$ das partículas (em módulo) depende da rede adotada, de modo que $c_s^2 = c^2$ para D1Q2 ou D1Q3, $c_s^2 = c^2 / 2$ para D2Q4 ou D2Q5 e $c_s^2 = c^2 / 3$ para D2Q8, D2Q9, D3Q14, D3Q15, D3Q18 ou D3Q19. Em problemas de transferência de massa (espécies químicas), substitui-se tão simplesmente a difusividade térmica α pela difusividade mássica D na Eq. (83), para a transferência de quantidade de movimento, basta substituir α pela viscosidade cinemática ν .

Como citado, a definição da função de distribuição de equilíbrio f^{eq} depende da natureza do fenômeno de transporte a ser simulado. Para escoamentos a baixas velocidades, Rothman e Zaleski (1997) propuseram a seguinte forma geral para uma dada direção de propagação k :

$$f_k^{eq} = A_k + B_k (\vec{c}_k \cdot \vec{v}) + C_k (\vec{c}_k \cdot \vec{v})^2 + D_k (\vec{v} \cdot \vec{v}) \quad (84)$$

onde A_k , B_k , C_k e D_k são coeficientes a determinar. Sob a aproximação BGK, Santos (2000) também deduz tal função de distribuição de equilíbrio. A ideia é fazer com que os momentos discretos de f^{eq} reproduzam os resultados que são obtidos a ser inserida nas Eqs. (66) a (68) a distribuição de Maxwell-Boltzmann para gás ideal (em equilíbrio à temperatura T). Satisfeita tal equivalência, a Eq. (84) resulta em (MOHAMAD, 2007; VAN DER SMAN, 2007):

$$f_k^{eq} = w_k \rho \left[1 + \frac{(\vec{c}_k \cdot \vec{v})}{c_s^2} + \frac{(\vec{c}_k \cdot \vec{v})^2}{2c_s^4} - \frac{(\vec{v} \cdot \vec{v})}{2c_s^2} \right] \quad (85)$$

onde $\rho = \rho(\vec{r}, t)$ refere-se à grandeza transportada e w_k são fatores de ponderação obedecendo à condição de normalização $\sum_k w_k = 1$. Admitindo $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta t = 1$ (numericamente) de forma que $c_x = c_y = c_z = 1$ (para fins de avaliação do módulo de $\vec{c}_k = c_x \hat{i} + c_y \hat{j} + c_z \hat{k}$ com o auxílio das Figuras 1, 2 e 3), a Tabela 2 apresenta os valores de w_k para alguns tipos de rede.

Tabela 2. Valores dos fatores de ponderação w_k para algumas redes uniformes.

$\ \vec{c}_k\ ^2$	D1Q2	D1Q3	D2Q4	D2Q9	D3Q15	D3Q19
0	0	4/6	0	16/36	16/72	12/36
1	1/2	1/6	1/4	4/36	8/72	2/36
2	-	-	-	1/36	-	1/36
3	-	-	-	-	1/72	-

Para problemas envolvendo transporte por difusão e convecção (mas estando o campo de velocidades devidamente resolvido), a Eq. (85) se reduz para:

$$f_k^{\text{eq}} = w_k \rho \left[1 + \frac{(\vec{c}_k \cdot \vec{v})}{c_s^2} \right] \quad (86)$$

Por sua vez, para problemas de difusão pura, tem-se simplesmente:

$$f_k^{\text{eq}} = w_k \rho \quad (87)$$

5. RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

Como já citado, os processos agroindustriais considerados nesta tese foram simulados em duas linhas de pesquisa. Na primeira, as simulações empregam métodos numéricos para modelos em macroescala (MVF, MDF e método Runge-Kutta) enquanto a segunda linha foi dedicada à simulação em mesoescala (LBM). Em termos de apresentação dos resultados a partir das simulações, este capítulo mantém tal separação. Resultados referentes às análises de independência de malha computacional são apresentados no Apêndice.

Como resultado do primeiro pós-doutoramento do autor, as simulações da concentração de ^{222}Rn usando o simulador MVF adaptado foram as precursoras. Ainda com este simulador, vieram em seguida as simulações de cromatografia por afinidade bioespecífica e extração com fluido supercrítico, tendo por meta a familiarização com os respectivos modelos matemáticos.

As simulações LBM iniciais vieram logo depois mas tiveram que ser momentaneamente suspensas em virtude do segundo pós-doutoramento do autor, quando foram então elaborados os simuladores para resfriamento rápido de alimentos via método Runge-Kutta (modelo MT-0) e MDF (modelo MT-1). Em seguida, as simulações LBM foram retomadas com aplicações (até o momento) ao próprio resfriamento rápido, à cromatografia por afinidade bioespecífica e à extração com fluido supercrítico.

5.1 Simulações numéricas via MVF, MDF e método Runge-Kutta

Cromatografia por afinidade bioespecífica

Os parâmetros para realizar as simulações foram extraídos do processo de separação por bioafinidade em leito fixo estudado por Chase (1984). Trata-se de um trabalho considerado como padrão para macromoléculas biológicas, em geral referenciado²³ para testes e ajustes de simuladores (COWAN *et al.*, 1986; LAGE *et al.*, 2006). Nos trabalhos ora conduzidos, foram comparadas curvas de ruptura determinadas experimentalmente em (CHASE, 1984) contra as curvas numericamente simuladas a partir do programa MVF adaptado e via LBM.

Estas simulações foram conduzidas tendo em mente as Eqs. (2) e (12) ou ainda as Eqs. (13) e (14), isto é, na formulação com base na velocidade intersticial. Contudo, é interessante observar que o fator $(1 - \varepsilon)/\varepsilon$ não consta na equação para a fase fluida apresentada por Cowan *et al.* (1986) na medida em que a devida influência é “transferida” aos valores atribuídos para os parâmetros $\psi_{\max}$, k_{ads} e k_{des} , igualmente adotados nas simulações. Para fins de comparação

²³ Além disso, há uma solução analítica para um cenário relativamente simplificado (ver Apêndice).

com as curvas experimentais, felizmente nas Eqs. (12) ou (13) a “ausência” de tal fator pode ser numericamente obtida atribuindo-se $\varepsilon = 0.5$ para a porosidade.

Para testes iniciais dos simuladores, a Tabela 3(a) apresenta os parâmetros referentes à coluna cromatográfica com 14 mm de comprimento e 5 mm de raio (CHASE, 1984; COWAN *et al.*, 1986). A partir destes valores, a Tabela 3(b) mostra os adimensionais avaliados com o auxílio da Eq. (15) em termos da velocidade intersticial. Nota-se a redução na quantidade de parâmetros ao se migrar da formulação dimensional (L , ϕ_{in} , ψ_{max} , k_{ads} , k_{des} , ν e E) para a adimensional (Pe_m , P_{sat} , P_{ads} e P_{des}). Quanto aos valores de referência para o tempo e a taxa de transferência, tem-se $t_{ref} = L/\nu = 62.5$ s e $\dot{\psi}_{ref} = \psi_{max} \cdot \nu/L = \psi_{max}/t_{ref} = 0.014$ mol/(m³·s).

Tabela 3. Cromatografia por afinidade bioespecífica: parâmetros e correspondentes números adimensionais para as simulações numéricas.

(a) Parâmetros de controle	(b) Números adimensionais
$L = 0.014$ m	$Pe_m = \frac{\nu L}{E} = Pe_m(E)$
$\phi_{in} = 0.0071$ mol·m ⁻³	
$\psi_{max} = 0.875$ mol·m ⁻³	$P_{sat} = \frac{\psi_{max}}{\phi_{in}} = 123.24$
$k_{ads} = 0.286$ m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	
$k_{des} = 0.0005$ s ⁻¹	$P_{ads} = \frac{L k_{ads} \phi_{in}}{\nu} = 0.1269$
$\nu = 2.24 \times 10^{-4}$ m·s ⁻¹	
$E = a$ ajustar	$P_{des} = \frac{L k_{des}}{\nu} = 0.03125$

Com relação ao número de Péclet (Pe_m), vale lembrar que o transporte por difusão é negligenciado por Cowan *et al.* (1986). Em princípio, um valor para Pe_m (e, portanto, para a difusividade mássica E) pode ser avaliado ajustando-se as curvas de ruptura simuladas contra as curvas experimentais (CHASE, 1984). Assim, as simulações foram realizadas para resolver as Eqs. (13) e (14) sujeitas às condições dadas pelas Eqs. (10) e (11).

A Figura 6 apresentada tal comparação para a coluna com $L = 14$ mm sob consideração. Independentemente do valor testado para Pe_m , é interessante notar que as curvas de ruptura simuladas reproduzem o comportamento esperado. Mais detalhes podem ser encontrados em (RABI; ZÓLIO; KAMIMURA, 2007).

Figura 6. Comparação entre a curva de ruptura experimental (CHASE, 1984) e curvas simuladas (via MVF) para diferentes valores para o número de Péclet (Pe_m).

Extração com fluido supercrítico

Os parâmetros para as simulações numéricas foram obtidos do processo de extração de óleo essencial de carqueja (*Baccharis trimera*) usando CO_2 supercrítico estudado por Vargas *et al.* (2006). No modelo matemático proposto por tais pesquisadores, é interessante notar que o transporte por difusão é igualmente desprezado, o que implica em assumir $Pe_m \rightarrow \infty$ na Eq. (25) a fim de permitir a devida comparação dos resultados experimentais e simulados para o chamado rendimento da extração.

Os parâmetros para as simulações numéricas se dividem nos que são independentes da temperatura de operação (Tabela 4) e naqueles que dependem de tal temperatura (Tabela 5). Com relação a estes últimos, os parâmetros k_p e D_i foram estimados por Vargas *et al.* (2006) mediante um ajuste contra os dados experimentais.

Valores auxiliares incluem a velocidade de percolação $\bar{v} = 4\dot{V}/(\pi D^2) = 3.51 \times 10^{-4}$ m/s (ou, de modo alternativo, a velocidade intersticial $v = \bar{v}/\varepsilon = 5.24 \times 10^{-4}$ m/s) e o valor de referência $\bar{t}_{ref} = L/\bar{v} = 128.3$ s para o tempo adimensional τ . A Tabela 5 apresenta também os números adimensionais avaliados através da Eq. (29). Lembrando que $\bar{P}_{esg} = 1$ foi uma escolha arbitrária, convém notar a redução na quantidade de parâmetros ao se migrar da formulação dimensional para a adimensional. Os rendimentos de extração para fins de comparação entre valores experimentais e simulados são também obtidos a partir de (VARGAS *et al.*, 2006).

Tabela 4. Extração com fluido supercrítico: parâmetros independentes da temperatura para as simulações numéricas.

Comprimento do leito	$L = 0.045 \text{ m}$
Raio interno do leito	$R = 0.0055 \text{ m}$
Porosidade do leito	$\varepsilon = 0.669$
Massa da amostra	$m_{\text{total}} = 0.0015 \text{ kg}$
Concentração inicial de extrato na fase sólida	$\psi_{\text{max}} = 27.0 \text{ kg/m}^3$
Vazão volumétrica de CO ₂ supercrítico	$\dot{V} = 1/3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$
Coefficiente de formato das partículas	$\mu_p = 1/3$
Comprimento característico das partículas	$l_p = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$

Tabela 5. Extração com fluido supercrítico: parâmetros dependentes da temperatura para as simulações numéricas.

Temperatura de operação T (°C)	Coefficiente de partição k_p (adim.)	Difusividade intrapartícula D_i (m ² /s)	Tempo de difusão interna t_i (s)	Número adimensional $\bar{P}_t$	Número adimensional $\bar{P}_p$
40	0.8133	3.03×10^{-11}	2750.3	0.0466	0.8133
50	0.6944	3.66×10^{-11}	2276.9	0.0563	0.6944
60	0.1041	1.97×10^{-10}	423.0	0.3033	0.1041
70	0.0667	2.73×10^{-10}	305.3	0.4203	0.0667

Simulações foram conduzidas a fim de resolver as Eqs. (25) e (26) sujeitas às condições expressas pelas Eqs. (27) e (28), usando os números adimensionais da Tabela 5 para 60°C e 70°C. Ainda que as simulações gerem as concentrações adimensionais $\Phi = \Phi(Z, \tau)$ e $\Psi = \Psi(Z, \tau)$, os dados experimentais geralmente se referem ao rendimento de extrato acumulado ao longo do tempo, $Y = Y(t)$, expresso em base mássica (kg de extrato / kg de amostra). Vale notar que $Y = Y(t)$ é uma função definida por integral a partir da concentração $\phi_{\text{sai}} = \phi(L, t)$ de extrato na fase fluida que abandona o extrator, da vazão $\dot{V}$ de CO₂ supercrítico e da massa m_{total} de amostra no leito (ver Tabela 4), conforme:

$$Y(t) = \frac{1}{m_{\text{total}}} \int_0^t \dot{m}_{\text{extrato, sai}} dt' = \frac{1}{m_{\text{total}}} \int_0^t \dot{V} \phi_{\text{sai}} dt' = \frac{\dot{V}}{m_{\text{total}}} \int_0^t \phi(L, t') dt' \quad (88)$$

Em termos das variáveis adimensionais, o rendimento de extração é avaliado como:

$$Y(\tau) = \frac{\dot{V} \phi_{\text{ref}} \Delta t}{m_{\text{total}}} \int_0^{\tau} \Phi(N_z, \tau') d\tau' = \frac{\dot{V} \psi_{\text{max}} \Delta t}{m_{\text{total}}} \int_0^{\tau} \Phi(N_z, \tau') d\tau' \quad (89)$$

Para dois valores de temperatura de extração, 60°C (333.15 K) e 70°C (343.15 K), a Figura 7 exibe a variação no tempo da concentração de extrato na fase fluida simulada junto à saída do leito, em termos (a) adimensionais e em (b) unidades SI. Recorrendo às Eqs. (88) e (89), tais curvas mostram o comportamento da derivada do rendimento em relação ao tempo. O crescimento acentuado sugere que grandes quantidades de extrato são transportadas a do interior do leito para a saída nas etapas iniciais do processo. Depois, na medida em que o leito se esgota, a concentração de extrato na fase fluida diminui gradualmente na saída do leito.

Figura 7. Concentrações de extrato na fase fluida simuladas na saída do leito: (a) em termos adimensionais e (b) em unidades SI.

A Figura 8 compara os rendimentos de extração simulados para 333.15 K e 343.15 K com os correspondentes valores experimentais obtidos por Vargas *et al.* (2006). Ainda que o comportamento geral tenha sido reproduzido de modo satisfatório, os dados experimentais divergem das curvas simuladas. Tais diferenças podem decorrer do fato de que o simulador MVF adaptado resolve uma equação diferencial parcial de 2ª ordem, Eq. (25), sujeita a condições de contorno na saída (e não apenas na entrada) do leito, ao invés de resolver uma equação diferencial de 1ª ordem (no espaço) via um método em marcha como o de Runge-Kutta adotado por Vargas *et al.* (2006). Assim, os parâmetros k_p e D_i ajustados via este último método numérico podem não ser necessariamente os mais adequados para o simulador MVF.

Figura 8. Comparação entre a curva de rendimento experimental e as curvas simuladas.

Neste sentido, cabe investigar que valores para $\bar{P}_p$ e $\bar{P}_l$ melhor se ajustam, junto com eventuais influências do número de Peclet (Pe_m). Quanto a este último número adimensional vale lembrar que está relacionado à difusão mássica, que pode ter influência em equipamentos de extração de maior escala (piloto ou industrial). Mais detalhes e demais resultados podem ser encontrados em (RABI; CORDEIRO; OLIVEIRA, 2007a,b).

Resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo

Nos modelos térmicos propostos (MT-0 e MT-1), trocas de calor por convecção entre os alimentos e o ar de resfriamento são avaliadas via um coeficiente de película h_c desconhecido *a priori*. Valores para tal coeficiente foram obtidos ajustando-se os perfis tempo-temperatura

numericamente simulados para os alimentos $T_{\text{num}}(t)$ contra os perfis $T_{\text{food}}(t)$ avaliados a partir da média ponderada dos perfis $T_{\text{meat}}(t)$ e $T_{\text{sauce}}(t)$ registrados *in situ* para carne e molho. Na medida em que tais valores h_c de melhor ajuste garantiam somente que diferenças entre tais perfis seriam mínimas, restava verificar o quão próximo $T_{\text{num}}(t)$ e $T_{\text{food}}(t)$ estavam entre si.

As simulações procuraram igualmente investigar como variabilidades e/ou incertezas²⁴ associadas à etapa de resfriamento rápido eram “transferidas” ao coeficiente de película h_c via equações do modelo. Junto com a determinação do intervalo de variação deste coeficiente, a ideia era obter uma distribuição de valores a partir da qual pudesse ser avaliado o valor médio para h_c e seu respectivo desvio padrão. Para servir como base de dados, vários perfis tempo-temperatura foram registrados para os alimentos e para o ar de resfriamento, em uma série de 17 visitas técnicas à cozinha central do hospital. As medições foram realizadas interferindo-se o mínimo possível no *modus operandi* usual da cozinha central (ou seja, com o mínimo de recomendações aos operadores).

Quanto aos alimentos, os registros incluem 124 perfis para a carne e 217 perfis para o molho, medidos dentro de recipientes em posições distintas do carrinho, Figura 2, estando o medidor perto do centro geométrico do recipiente na maioria das vezes. Além de variar com o tempo, notou-se que as temperaturas da carne e do molho podiam variar consideravelmente em posições distintas do carrinho, ainda que para a mesma operação de resfriamento.

Com relação ao ar, mais de 340 perfis foram registrados adotando-se duas disposições distintas aos medidores. Ao longo das 13 primeiras visitas, os medidores ficaram suspensos no espaço de separação entre os recipientes; nas 4 últimas séries, os medidores foram fixados sobre a superfície horizontal superior e inferior de recipientes (aproximadamente no centro geométrico), com sua face sensível à temperatura (face de medida) sempre voltada ao ar.

Vale citar que tanto a quantidade de recipientes como seu posicionamento no carrinho variava de uma operação a outra. Isto ajuda a explicar as variações apreciáveis observadas nas temperaturas²⁵ dos alimentos e também do ar de resfriamento. Na medida em que as taxas de transferência de calor por convecção dependem dos perfis tempo-temperatura, tais variações poderiam dificultar a determinação de um valor para o coeficiente de película h_c que pudesse ser usado em toda e qualquer operação de resfriamento (na referida cozinha central). A fim de

²⁴ Por exemplo: na proporção entre carne e molho, na quantidade de alimentos no recipiente e no número bem como disposição dos recipientes no carrinho

²⁵ Diferenças de até 10°C puderam ser observadas (tanto entre os alimentos como para o ar).

realizar as simulações numéricas, vários parâmetros termofísicos são direta ou indiretamente exigidos nos modelos MT-0 ou MT-1, por exemplo:

- A fração mássica de carne nos alimentos, a densidade da carne e do molho, a condutividade térmica e o calor específico do molho foram obtidos experimentalmente;
- A quantidade de alimentos no recipiente foi estimada por observação *in situ*;
- A condutividade térmica e o calor específico da carne foram obtidos a partir da literatura (AMOS *et al.*, 2008; MARCOTTE; TAHERIAN; KARIMI, 2008; ZHANG *et al.*, 2004);
- As dimensões dos recipientes encontram-se padronizadas em (COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION, 1993).

Em abordagem preliminar, valores constantes foram assumidos a tais parâmetros, mostrados na Tabela 6. Valores para os alimentos (subscrito “*food*”) foram obtidos com base nas médias ponderadas a partir dos respectivos valores para carne e molho, como discutido no Capítulo 3.

Tabela 6. Parâmetros termofísicos dos modelos (MT-0 e MT-1) para conduzir simulações.

Parâmetro (unidades SI)	Valor
Área para trocas de calor (m^2)	$A_{\text{horiz}} = 0.17225$
Fração de carne (adimensional)	$x = 0.640$ (mássica) $\Rightarrow y = 0.645$ (volumétrica)
Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$\rho_{\text{meat}} = 1007.1$, $\rho_{\text{sauce}} = 1027.7 \Rightarrow \rho_{\text{food}} = 1014.4$
Altura de alimentos no recipiente (m)	$l_{\text{food}} = 0.030 \Rightarrow l_{1/2} = l_{\text{food}}/2 = 0.015$
Massa de alimentos no recipiente (kg)	$m_{\text{food}} = \rho_{\text{food}} l_{\text{food}} A_{\text{horiz}} = 5.242$
Calor específico ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$c_{\text{P,sauce}} = 4461.9$, $c_{\text{P,meat}} = 3030.0 \Rightarrow c_{\text{P,food}} = 3545.5$
Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\lambda_{\text{meat}} = 0.400$, $\lambda_{\text{sauce}} = 0.648 \Rightarrow \lambda_{\text{food}} = 0.488$
Difusividade térmica ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$\alpha_{\text{food}} = \lambda_{\text{food}}/(\rho_{\text{food}} c_{\text{P,food}}) = 1.357 \times 10^{-7}$

Vale lembrar que o coeficiente de película h_c podia variar não apenas de uma operação a outra mas também para diferentes posições dos recipientes durante uma mesma operação. Assim, a cada recipiente analisado, procurou-se aplicar um modelo térmico (MT-0 ou MT-1) a fim de determinar o valor h_c que melhor ajustasse o perfil $T_{\text{num}}(t)$ simulado numericamente contra o perfil $T_{\text{food}}(t)$ obtidos a partir dos registros. Dentre os perfis registrados ao longo das

17 séries de medições, buscou-se identificar aqueles que pudessem²⁶ ser usados para avaliar o coeficiente h_c . Foram então selecionados 119 conjuntos de perfis (para ar e alimentos), a partir dos quais foram determinados 119 valores para h_c com base ajuste supracitado.

Para comparar os resultados simulados pelos modelos MT-0 e MT-1, foram escolhidos as amostras de alimentos contidas nos recipientes identificados “nível-12 fundo” e “nível-12 frente” da operação de 05/12/2008 e o recipiente “nível-12 frente” de 10/12/2008. Para tais amostras foram registrados os perfis perto do centro do recipiente e junto à superfície superior dos alimentos ao mesmo tempo em que foram registrados perfis para o ar de resfriamento logo acima e logo abaixo do recipiente. Para cada um desses recipientes, a Figura 9 apresenta os seguintes perfis tempo-temperatura:

- Perfis $T_{\text{meat}}(t)$ e $T_{\text{sauce}}(t)$ respectivamente da carne e do molho, registrados perto do centro do recipiente e o perfil médio $T_{\text{food}}(t)$ deles resultante;
- Perfis $T_{\text{num}}(t)$ e $T_{\text{num}}(l_{\text{food}}/2, t)$ simulados respectivamente via modelos MT-0 e MT-1, com base no valor h_c de melhor ajuste à cada modelo;
- Perfis $T_{\text{ar, sup}}(t)$ e $T_{\text{ar, inf}}(t)$ registrados para o ar fluindo respectivamente acima e abaixo de cada recipiente analisado e o perfil médio $T_{\text{ar}}(t)$ deles resultante (para o modelo MT-0).

Como sugere a Figura 9 (a seguir), ambos os perfis $T_{\text{num}}(t)$ e $T_{\text{num}}(l_{\text{food}}/2, t)$ simulados se mostraram próximos do perfil $T_{\text{food}}(t)$ obtido a partir dos perfis registrados para a carne e para o molho na região central do recipiente. Quanto às simulações via modelo MT-0, resultados animadores foram obtidos para vários outras amostras em termos do coeficiente de correlação entre os perfis $T_{\text{num}}(t)$ e $T_{\text{food}}(t)$ (RABI *et al.*, 2010).

Para cada perfil simulado para a região central dos alimentos considerado na Figura 9, a Tabela 7 mostra os valores de melhor ajuste aos respectivos coeficientes de película h_c . Ainda que desempenhando papéis matemáticos distintos, os valores para h_c ajustados por meio do modelo MT-0 (no qual h_c faz parte da equação diferencial governante) são próximos dos valores ajustados através do modelo MT-1 (em que h_c faz parte das condições de contorno da equação governante).

²⁶ Para avaliar o valor do coeficiente h_c era necessário dispor dos perfis tempo-temperatura dos alimentos e do ar vizinho para um mesmo recipiente. Contudo, havia perfis registrados para produtos dentro de recipientes sem ter sido registrado o perfil do ar nas proximidades do mesmo (e vice-versa).

Figura 9. Perfis registrados, médio e simulados para a região central dos recipientes (a) "nível-12 fundo" e (b) "nível-12 frente" de 05/12/2008 e (c) "nível-12 frente" de 10/12/2008.

Tabela 7. Valores do coeficiente h_c obtidos por melhor ajuste via modelos MT-0 e MT-1.

Data da operação	Posição do recipiente	Modelo térmico	Valor de melhor ajuste
05/12/2008	<i>n</i> -12 fundo	Ordem zero (MT-0)	$h_c = 8.0 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
		Ordem um (MT-1)	$h_c = 7.2 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
	<i>n</i> -12 frente	Ordem zero (MT-0)	$h_c = 10.1 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
		Ordem um (MT-1)	$h_c = 8.9 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
10/12/2008	<i>n</i> -12 frente	Ordem zero (MT-0)	$h_c = 11.2 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
		Ordem um (MT-1)	$h_c = 9.8 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$

Tendo em mente seu acoplamento ao modelo microbiológico bem como o compromisso aplicabilidade / complexidade do modelo térmico (em consonância com a proposta do Projeto Quant'HACCP), a abordagem de ordem zero (MT-0) mostrou-se uma opção satisfatória. Com base em tal modelo a parâmetros concentrados, foram então realizadas simulações numéricas a fim de determinar o valor de melhor ajuste ao respectivo coeficiente h_c para cada recipiente do conjunto pré-selecionado (de 119 recipientes). A Figura 10 mostra a distribuição resultante para tais valores de melhor ajuste.

Figura 10. Distribuição dos valores h_c de melhor ajuste (também agrupados por tipo de prato).

A Tabela 8 mostra os valores mínimos, máximos e médios (acompanhado dos desvios padrões respectivos) para o coeficiente de película h_c quando agrupados por tipo de prato ou por número (isto é, quantidade) de recipientes N_{recip} posicionados no carrinho (Figura 2). Considerando o primeiro agrupamento, os valores médios para h_c são comparáveis entre si, caso o prato “bœuf mironton” seja ignorado devido sua baixa estatística. Desvios padrões são maiores para “bœuf bourguignon” uma vez que os valores máximo e mínimo globais referem-se a tal prato. Com relação ao agrupamento segundo N_{recip} , os valores médios não parecem seguir um padrão específico.

Tabela 8. Valores máximos, mínimos e médios para h_c de melhor ajuste (e desvios padrões).

Valores h_c ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) de melhor ajuste agrupados por:		Número de simulações	Valor h_c mínimo	Valor h_c máximo	Valor h_c médio	Desvio padrão
Prato	Goulash	62	6.1	22.1	12.5	3.7
	Bœuf bourguignon	53	5.6	32.7	11.7	4.5
	Bœuf mironton	4	6.2	11.1	8.8	2.1
Número * de recipientes no carrinho	$N_{\text{recip}} = 12.0$	7	11.0	18.9	16.5	2.9
	$N_{\text{recip}} = 13.5$	8	8.5	12.9	10.5	1.6
	$N_{\text{recip}} = 14.0$	19	6.9	17.0	11.7	2.8
	$N_{\text{recip}} = 15.0$	18	7.9	22.1	13.2	3.9
	$N_{\text{recip}} = 15.5$	16	7.6	15.7	11.0	2.5
	$N_{\text{recip}} = 16.0$	16	7.9	18.2	12.3	3.1
	$N_{\text{recip}} = 16.5$	8	6.1	11.2	9.1	1.7
	$N_{\text{recip}} = 17.0$	8	8.4	21.2	12.9	4.7
	$N_{\text{recip}} = 18.5$	8	6.0	26.0	10.6	6.4
Todas as refeições juntas		119	5.6	32.7	12.0	4.1

* N_{recip} não foi anotado em 2 séries de medições: uma para bœuf bourguignon e a única para bœuf mironton.

Procurou-se igualmente avaliar o coeficiente de película h_c por meio de correlações da literatura (ÖZİŞIK, 1990). A cada configuração de recipientes no carrinho (Figura 2) buscou-se identificar geometrias clássicas de escoamento, a fim de selecionar a correlação mais adequada. Porém, como sugere a Figura 11(a) referente à operação de resfriamento conduzida

em 23/07/2008, se para alguns recipientes seria possível admitir escoamento (dito “interno”) entre duas placas planas paralelas, para outros recipientes talvez fosse conveniente assumir escoamento (“externo”) sobre uma placa plana. Para cada recipiente foram então avaliadas as distâncias horizontais (L) e verticais (H), como mostra a Figura 11(b).

Figura 11. (a) Arranjo dos recipientes em cada lado (“frente” ou “fundo”) do carrinho, (b) Distâncias necessárias para aplicar correlações empíricas a fim de avaliar o coeficiente h_c .

Com base em tais distâncias, foi avaliado o diâmetro hidráulico a cada recipiente em relação ao vizinho superior e ao inferior, a partir dos quais foi obtido um diâmetro hidráulico médio. Como resultado da variabilidade dos arranjos observados ao longo da série de visitas, a Figura 12(a) mostra a distribuição obtida ao diâmetro hidráulico médio. Vale lembrar que este parâmetro é necessário para avaliar o número de Reynolds (Re), o qual junto com o número de Prandtl (Pr), alimentam a maioria das correlações empíricas para o número de Nusselt (Nu), do qual se obtém o coeficiente de película h_c (ÖZİŞIK, 1990).

A partir do diâmetro hidráulico médio associado a cada recipiente, a ideia seria evocar uma dada correlação empírica para então avaliar o coeficiente h_c , vislumbrando uma possível correlação com os valores obtidos por melhor ajuste. Entretanto, estes últimos valores não apresentaram forte correlação com o diâmetro hidráulico médio, como sugere a Figura 12(b). Ainda assim, admitindo uma velocidade de 2 m/s ao escoamento do ar de resfriamento e um diâmetro hidráulico de 0.212 m, a Tabela 9 mostra os valores obtidos para o coeficiente h_c por meio da correlação de Dittus-Boelter (ÖZİŞIK, 1990), para duas temperatura distintas do ar (observadas durante a operação de resfriamento rápido).

Figura 12. (a) Distribuição do diâmetro hidráulico médio associado à separação entre recipientes vizinhos; (b) variação do coeficiente h_c de melhor ajuste em função do diâmetro hidráulico médio.

Tabela 9. Valores obtidos para o coeficiente h_c com base na correlação de Dittus-Boelter.

Temperatura do ar	Nº de Prandtl	Nº de Reynolds	Nº de Nusselt	h_c ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
0°C	0.715	31880	80.59	9.16
-20°C	0.721	36552	90.20	9.57

Concentração de ^{222}Rn para aproveitamento de fosfogesso

As simulações referentes a este problema foram realizadas utilizando-se exclusivamente o simulador MVF adaptado²⁷. Dentre os cenários (estudos de caso) simulados, cabe destacar:

- Exalação de ^{222}Rn a partir de pilhas de fosfogesso (expostas ao ar) e de aterros contendo esse resíduo agroindustrial;
- Exalação de ^{222}Rn para o interior de uma câmara (para testes) fechada: difusão dominante a partir de um painel (corpo delgado) e de um bloco (corpo bojudado) contendo fosfogesso;
- Exalação de ^{222}Rn a partir de parede vertical contendo fosfogesso acoplada à convecção natural do ar nas vizinhanças imediatas;
- Exalação de ^{222}Rn para um recinto fechado a partir de paredes verticais e/ou horizontais contendo fosfogesso (difusão dominante).

Além de uma discussão detalhada dos modelos e da dedução de soluções analíticas para casos limites, resultados das simulações supracitadas podem ser encontrados em (RABI; SILVA, 2008), além de (RABI; MOHAMAD, 2004, 2005, 2006; RABI; SILVA, 2006, 2010).

Como ilustração, é considerado o transporte por convecção natural de ^{222}Rn exalado a partir de parede vertical contendo fosfogesso, como esquematiza a Figura 13. A parede pode ser isotérmica ou estar submetida a fluxo de calor constante. Em formulação adimensional, o problema é regido pelas Eqs. (56) a (60) ou (64), com as variáveis adimensionais dadas pelas Eqs. (54) e (55). No caso, números adimensionais “tradicionais” incluem os de Prandtl (Pr), Schmidt (Sc) e Grashof (Gr), definidos segundo a Eq. (61), acompanhados da chamada razão decaimento-difusão avaliada como $R = \gamma_{\text{Rn}} \cdot H^2 / D_{\text{ar}}$. Para convecção natural, o número de Reynolds se torna unitário ($\text{Re} = 1$) no simulador MVF, conforme discutido no Capítulo 3.

Figura 13. Transporte por convecção natural de ^{222}Rn exalado por parede vertical contendo fosfogesso: esquema e sistema de coordenadas cartesianas.

²⁷ A rigor, trata-se da adaptação inicial do simulador MVF cedido ao autor.

Para uma parede isotérmica, a Figura 14 apresenta a variação dos componentes (a) U e (b) V da velocidade adimensional ao longo da distância adimensional X medida a partir da parede, para alguns valores do número de Grashof (Gr). Para os mesmos números de Grashof, a Figura 15 exibe os perfis de (a) temperatura adimensional e (b) concentração adimensional de ^{222}Rn no ar ao longo dessa mesma coordenada (para dois valores à razão R).

Figura 14. Transporte por convecção natural de ^{222}Rn exalado por parede vertical isotérmica contendo fosfogesso: perfis dos componentes (a) horizontal e (b) vertical da velocidade adimensional.

Figura 15. Transporte por convecção natural de ^{222}Rn exalado a partir de parede vertical isotérmica contendo fosfogesso: perfis de (a) temperatura e (b) concentração adimensional.

Para uma parede submetida a um fluxo de calor constante, a Figura 16(a) mostra as isotermas adimensionais enquanto a Figura 16(b) apresenta as linhas de isoconcentração adimensionais, ambas nas proximidades da parede, para alguns valores do número de Grashof modificado (Gr^*). Para estas duas distribuições espaciais, nota-se uma queda acentuada em função do arraste vertical devido às correntes de convecção.

Figura 16. Transporte por convecção natural de ^{222}Rn exalado por parede vertical sujeita a fluxo de calor constante e contendo fosfogesso: (a) isotermas, (b) linhas de isoconcentração.

5.2 Simulações numéricas via LBM

Simulações iniciais visando à familiarização com o método

Como treinamento neste método (então completamente desconhecido ao autor), foram elaborados simuladores LBM preliminares para resolver numericamente alguns problemas de transporte relativamente simples. Procurou-se compreender detalhes da implementação como, por exemplo, a aplicação de condições de contorno e/ou iniciais e a obtenção de resultados.

De início, foi considerada a difusão dependente do tempo t e unidimensional (ao longo da direção x) de uma dada espécie química. Introduzindo $\phi(x,t)$ para indicar a concentração desta espécie química na fase fluida, a qual supostamente se encontra em repouso ($\vec{v} = 0$), o processo é governado pela seguinte equação diferencial (no domínio $0 \leq x \leq L$ e $t > 0$):

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (90)$$

onde foi admitida difusividade mássica D constante.

A equação acima foi numericamente resolvida usando a Eq. (80) em uma rede D1Q2, de modo que as funções de distribuição $f_1(x,t)$ e $f_2(x,t)$ são as incógnitas do problema (os cálculos não envolvem f_0). Uma vez conhecidas estas funções f_1 e f_2 , obtém-se a concentração $\phi(x,t)$ a partir de uma versão discreta da Eq. (66), bastando no caso identificar ρ com ϕ , isto é:

$$\phi(x,t) = \sum_k f_k(x,t) = f_1(x,t) + f_2(x,t) \quad (91)$$

A função de distribuição de equilíbrio foi obtida impondo-se a condição $\vec{v} = 0$ (meio em repouso) na Eq. (85), donde resultou $f_k^{\text{eq}}(x,t) = w_k \phi(x,t)$ com fatores de ponderação w_k dados pela Tabela 2, quais sejam: $w_1 = w_2 = 1/2$.

Para a solução do problema, foram admitidas seguintes condições de contorno e inicial:

$$\text{Em } x = 0 \text{ (condição de Dirichlet): } \phi = \phi_{\text{in}} = 8 \mu\text{mol/L} \quad (92)$$

$$\text{Em } x = L \text{ (condição de Neumann): } \partial \phi / \partial x = 0 \quad (93)$$

$$\text{Em } t = 0 \text{ (concentração inicial nula): } \phi = \phi_0 = 0 \quad (94)$$

A condição nula de Neumann pode ser interpretada como impermeabilidade (= fluxo mássico nulo) ou simetria (= domínio de extensão total $2L$, com ambas extremidades sujeitas à mesma condição de contorno). Em LBM, tais condições são implementadas em termos das funções f_k .

Em $x = 0$, $f_2(0,t)$ foi obtida por propagação a partir do sítio vizinho $f_2(0+\Delta x,t)$, restando $f_1(0,t)$ como incógnita. Impondo-se $\phi(0,t) = \phi_{\text{in}} = \text{constante}$ na Eq. (91), obteve-se:

$$f_1(0,t) = \phi_{\text{in}} - f_2(0,t) \quad (95)$$

Esta mesma expressão pode ser obtida por balanço de fluxos (MOHAMAD, 2007):

$$f_1^{\text{eq}}(0,t) - f_1(0,t) + f_2^{\text{eq}}(0,t) - f_2(0,t) = 0 \quad (96)$$

Para eliminar $f_1^{\text{eq}}(0,t)$ e $f_2^{\text{eq}}(0,t)$, a Eq. (87) foi aplicada em $x = 0$, junto com os respectivos pesos w_k e a condição $\phi(0,t) = \phi_{\text{in}}$. Em $x = L$, a condição de Neumann foi aproximada por diferenças finitas, recorrendo-se em seguida à Eq. (91) para obter:

$$\frac{\phi(L,t) - \phi(L - \Delta x, t)}{\Delta x} = \frac{[f_1(L,t) + f_2(L,t)] - [f_1(L - \Delta x, t) + f_2(L - \Delta x, t)]}{\Delta x} = 0 \quad (97)$$

donde as expressões:

$$f_1(L,t) = f_1(L - \Delta x, t) \quad \text{e} \quad f_2(L,t) = f_2(L - \Delta x, t) \quad (98)$$

Por sua vez, a condição inicial é imposta com base na Eq. (87):

$$f_k(x,0) = w_k \phi(x,0) \Rightarrow f_1(x,0) = w_1 \phi(x,0) \quad , \quad f_2(x,0) = w_2 \phi(x,0) \quad (99)$$

O simulador LBM foi implementado²⁸ em uma rede D1Q2 com 151 sítios, incluindo os extremos (sítios numerados de 0 a 150). A título de teste, foram adotados $L = 0.3$ cm e $D = 5.0 \times 10^{-5}$ cm²/s. Para efeitos de comparação, este mesmo problema de transferência de massa foi também resolvido numericamente via MDF.

Para o instante $t = 120$ s, a Figura 17(a) compara perfis de concentração $\phi(x,t)$ simulados ao longo do domínio ($0 \leq x \leq L$) via LBM e MDF (por conveniência, somente alguns pontos são mostrados para MDF enquanto LBM é apresentado em linha contínua). Vale observar a coincidência entre as soluções numéricas. Para este intervalo de tempo considerado, a Figura 17(b) mostra a evolução da concentração em $x = 0$ (fronteira) e em $x = L/2$ (meio do domínio). Como a concentração deve permanecer fixa na fronteira, vê-se que a condição de contorno foi corretamente implementada no simulador LBM.

A Eq. (90) pode ser adimensionalizada em termos de uma concentração de referência²⁹ (no caso, $\phi_{\text{ref}} = \phi_{\text{in}}$) e dos parâmetros da rede Δx e Δt , pela definição das seguintes variáveis:

$$\Phi = \frac{\phi}{\phi_{\text{ref}}} \quad , \quad X = \frac{x}{\Delta x} \quad , \quad \tau = \frac{t}{\Delta t} \quad (100)$$

Lembrando que $c_s = c = \Delta x / \Delta t$ para a rede D1Q2, a Eq. (90) é reescrita como:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} = \frac{1}{\text{Pe}_{\text{m,r}}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^2} \quad , \quad \text{Pe}_{\text{m,r}} = \frac{c \Delta x}{D} = \frac{c^2 \Delta t}{D} = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t D} \quad (101)$$

sendo $\text{Pe}_{\text{m,r}}$ o número de Peclet para transferência de massa baseado na rede. Em função da

²⁸ Todos os simuladores LBM foram programados em linguagem FORTRAN padrão 90/95.

²⁹ Escolhida por interesse e/ou conveniência, conforme o problema sob análise.

simulação-teste anterior, adotou-se $Pe_{m,r} = 4/5$ de modo que a Eq. (83) (com D no lugar de α) fornece $\omega = (1/Pe_{m,r} + 1/2)^{-1} = 4/7 = 0,57$ para o parâmetro de relaxação. Para o domínio de solução admitiu-se $L/\Delta x = N_x = 150$ (isto é, 151 sítios).

Figura 17. (a) Comparação LBM-MDF: difusão mássica 1-D transiente sem fonte e condição de contorno de Dirichlet não-nula em $x = 0$, (b) evolução da concentração em $x = 0$ e $x = L/2$.

A resolução da Eq. (101) via LBM (também em uma rede D1Q2) segue o procedimento já descrito. Assim, identificando ρ com Φ na Eq. (66), tem-se no caso:

$$\Phi(X, \tau) = \sum_k f_k(X, \tau) = f_1(X, \tau) + f_2(X, \tau) \quad \text{e} \quad f_k^{\text{eq}}(X, \tau) = w_k \Phi(X, \tau) \quad (102)$$

com os mesmos pesos w_k (a saber: $w_1 = w_2 = 1/2$). Em termos da concentração adimensional, as condições de contorno e inicial resultam em:

$$\text{Em } X = 0 \text{ (condição de Dirichlet):} \quad \Phi = \Phi_{\text{in}} = 1 \quad (103)$$

$$\text{Em } X = N_x \text{ (condição de Neumann):} \quad \partial\Phi/\partial X = 0 \quad (104)$$

$$\text{Em } \tau = 0 \text{ (concentração inicial nula):} \quad \Phi = \Phi_0 = 0 \quad (105)$$

O procedimento para impor estas condições em LBM segue o das Eqs. (95), (98) e (99).

Para o instante $\tau = 1200$, a Figura 18 (logo adiante) compara os perfis da concentração adimensional Φ simulados ao longo do domínio de solução ($0 \leq X \leq N_x$) via LBM e MDF. De novo, vale notar a coincidência entre as soluções numéricas como também a concordância com relação aos resultados apresentados na Figura 17(a).

Uma variação do problema de difusão mássica precedente consistiu em introduzir na equação governante um termo fonte (ou sumidouro) associado, por exemplo, a uma reação química ou (em termos dos processos de interesse a esta tese) a uma cinética de adsorção-desorção. Sendo $\dot{r}$ a taxa de geração³⁰ da espécie química por unidade de volume, a Eq. (90) deve ser estendida para:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \dot{r} \quad (106)$$

Tendo em mente a Eq. (101), a equação acima em termos adimensionais resulta em:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\tau} = \frac{1}{\text{Pe}_{m,r}} \frac{\partial^2\Phi}{\partial X^2} + \dot{R} \quad , \quad \dot{R} = \frac{\dot{r} \Delta t}{\phi_{\text{ref}}} \quad (107)$$

Em LBM, termos fontes (ou sumidouros) são introduzidos diretamente no lado direito da Eq. (80) (MOHAMAD, 2007). Assim, para o presente caso, tem-se:

$$f_k(X + \Delta X_k, \tau + \Delta\tau) = [1 - \omega] f_k(X, \tau) + \omega f_k^{\text{eq}}(X, \tau) + w_k \dot{R} \Delta\tau \quad (108)$$

com os mesmos fatores de ponderação ($w_1 = w_2 = 1/2$).

Como teste, o termo fonte adimensional foi fixado em $\dot{R} = 0.01$ e foram mantidas as condições de contorno e inicial do problema original, Eqs. (103), (104) e (105). Do ponto de vista computacional, além do valor para $\dot{R}$, deve ser igualmente definido o passo de tempo³¹ $\Delta\tau$ necessário ao termo $w_k \dot{R} \Delta\tau$ na Eq. (108), o qual é introduzido em cada uma das linhas de

³⁰ Um valor positivo para tal taxa refere-se a uma fonte enquanto um valor negativo refere-se a um sumidouro.

³¹ No presente problema, a definição deste valor $\Delta\tau$ poderia ser particularmente dispensada na medida em que $\Delta\tau = 1$ pode ser perfeitamente omitido na multiplicação referente ao termo adicional na etapa de colisão.

cálculo para f_1 e f_2 na etapa de colisão.

Figura 18. Comparação LBM-MDF: difusão mássica 1-D transiente sem fonte e condição de contorno de Dirichlet não-nula em $X = 0$ (formulação adimensional).

Para $\tau = 1200$, a Figura 19 compara os perfis da concentração adimensional Φ simulados ao longo do domínio de solução via LBM e MDF. Novamente, cabe destacar a coincidência entre as duas soluções numéricas.

Figura 19. Comparação LBM-MDF: difusão mássica 1-D transiente com fonte e condição de contorno de Dirichlet não-nula em $X = 0$ (formulação adimensional).

De natureza similar à difusão mássica 1-D em regime transiente anteriormente simulada, a condução de calor 1-D transiente foi considerada. Para um meio com difusividade térmica α constante, a equação que governa este fenómeno de transporte é:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad , \quad \alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (109)$$

sendo $T = T(x,t)$ a temperatura do meio, λ a sua condutividade térmica, ρ a sua densidade e c_p o seu calor específico. Em termos de condição de contorno, diferentemente das simulações precedentes, em $x = 0$ foi aplicada uma condição não-nula de Neumann, isto é, uma condição de fluxo de calor $\dot{q}_x$ prescrito (em particular, foi considerado um problema de resfriamento tal que $\dot{q}_x < 0$). Neste sentido, foram aplicadas as seguintes condições de contorno e inicial:

$$\text{Em } x = 0 \text{ (fluxo de calor):} \quad \dot{q}_x = -\lambda (\partial T / \partial x) \quad (110)$$

$$\text{Em } x = L \text{ (simetria ou isolamento):} \quad \partial T / \partial x = 0 \quad (111)$$

$$\text{Em } t = 0 \text{ (temperatura inicial):} \quad T = T_0 \quad (112)$$

Este problema foi resolvido via LBM em rede D1Q2, adotando-se $\lambda = 60 \text{ W/(m}\cdot^\circ\text{C)}$, $c_p = 460 \text{ J/(kg}\cdot^\circ\text{C)}$, $\rho = 7850 \text{ kg/m}^3$, $T_0 = 100^\circ\text{C}$ e $\dot{q}_x = -8000 \text{ W/m}^2$. Para o domínio de solução e para o intervalo de tempo foram usados $0 \leq x \leq L = 0.1 \text{ m}$ e $0 \leq t \leq 600 \text{ s}$, respectivamente. Em analogia à Eq. (97), a condição de Neumann, Eq. (110), foi aproximada por diferenças finitas em termos das funções de distribuição f_1 e f_2 conforme:

$$\frac{T(0 + \Delta x, t) - T(0, t)}{\Delta x} = \frac{[f_1(0 + \Delta x, t) + f_2(0 + \Delta x, t)] - [f_1(0, t) + f_2(0, t)]}{\Delta x} = -\frac{\dot{q}_x}{\lambda} \quad (113)$$

Resolvendo para $f_1(0, t)$ (e lembrando que $f_2(0, t)$ é obtida por propagação), tem-se:

$$f_1(0, t) = f_1(0 + \Delta x, t) + f_2(0 + \Delta x, t) - f_2(0, t) + \dot{q}_x \Delta x / \lambda \quad (114)$$

Para $t = 600 \text{ s}$, a Figura 20(a) apresenta o perfil de temperatura ao longo do domínio de solução. A Figura 20(b) exhibe a evolução ao longo do tempo da temperatura na fronteira $x = 0$ (a qual está submetida ao fluxo de calor $\dot{q}_x$).

Uma variação deste problema térmico foi testada alterando-se as condições de contorno. Foi admitido que as extremidades do domínio trocassem calor por convecção com um fluido à temperatura $T_\infty = 25^\circ\text{C} = \text{constante}$, sendo $h_c = 400 \text{ W/(m}^2\cdot^\circ\text{C)}$ o coeficiente de película. Foi considerado um domínio inicialmente mais quente ($T_0 = 225^\circ\text{C}$) para que $\dot{q}_x = h_c \Delta T < 0$. Assumindo simetria em torno da posição central, foram impostas as seguintes condições:

$$\text{Em } x = 0 \text{ (convecção com fluido):} \quad h_c (T_\infty - T) = -\lambda (\partial T / \partial x) \quad (115)$$

Em $x = L$ (simetria): $\partial T / \partial x = 0$ (116)

Em $t = 0$ (temperatura inicial): $T = T_0$ (117)

Este outro tipo de condição de contorno (em $x = 0$) foi implementado por aproximação em diferenças finitas, em analogia às Eqs. (97) e (113). Foram mantidos os valores anteriormente adotados para λ , c_p e ρ , assim como o intervalo $0 \leq t \leq 600$ s. Porém, em virtude da condição de simetria, o domínio de solução passou a ser $0 \leq x \leq 0.05$ m (uma vez que $2L = 0.10$ m).

Figura 20. Simulação LBM de condução de calor 1-D transiente com fluxo de calor prescrito em $x = 0$: (a) distribuição de temperatura em $t = 600$ s, (b) evolução da temperatura em $x = 0$.

Para $t = 600$ s, a Figura 21(a) apresenta o perfil de temperatura ao longo do domínio de

solução enquanto a Figura 21(b) mostra a evolução da temperatura no ponto médio (ponto de simetria, $x = 0.05$ m). Vale ressaltar que, ao instante $t = 600$ s, a solução por meio de cartas de temperatura (ÖZİŞIK, 1990) fornece cerca de 87°C para este ponto médio.

Figura 21. Simulação LBM de condução de calor 1-D transiente com fluxo de calor convectivo na fronteira: (a) distribuição de temperatura em $t = 600$ s, (b) evolução da temperatura em $x = L$.

Testou-se em seguida uma extensão dos problemas de transferência anteriores, mediante a introdução do transporte por convecção (simultaneamente ao transporte por difusão). Como abordagem preliminar, foi admitida uma velocidade de escoamento (na direção x) uniforme e

conhecida, isto é, $\bar{v} = v_x \hat{i}$ com $v_x = \text{constante}$. A equação governante do transporte de massa, Eq. (90), foi então estendida para:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + v_x \frac{\partial \phi}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (118)$$

de modo que a Eq. (101) resultou em:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \text{Ma} \frac{\partial \Phi}{\partial X} = \frac{1}{\text{Pe}_{m,r}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^2} \quad , \quad \text{Pe}_{m,r} = \frac{c_s \Delta x}{D} \quad \text{e} \quad \text{Ma} = \frac{v}{c_s} \quad (119)$$

onde Ma é o número de Mach baseado na rede. Por se tratar de um problema 1-D, tem-se $c_s = c = \Delta x / \Delta t$ e $\|\bar{v}\| = v = v_x$. Foram impostas as mesmas condições de contorno e inicial do problema de difusão mássica adimensional anteriormente simulado, Eqs. (103), (104) e (105).

A Eq. (80) continuou como equação de evolução mas com a função de distribuição de equilíbrio para problemas de difusão-convecção, Eq. (86). Lembrando que para a rede D1Q2 tem-se $\bar{c}_1 = +c \hat{i} = +c_s \hat{i}$ e $\bar{c}_2 = -c \hat{i} = -c_s \hat{i}$, resultaram as seguintes expressões:

$$f_1^{\text{eq}} = w_1 \phi \left[1 + \frac{v_x}{c_s} \right] = w_1 \phi [1 + \text{Ma}] \quad \text{e} \quad f_2^{\text{eq}} = w_2 \phi \left[1 - \frac{v_x}{c_s} \right] = w_2 \phi [1 - \text{Ma}] \quad (120)$$

Vale notar que este tipo de problema de difusão-convecção remete aos processos de interesse desta tese, faltando apenas incluir um termo fonte (ou sumidouro) e então aplicar LBM para a concentração tanto na fase fluida e como sólida. No simulador LBM, valores para o passo de tempo³², a velocidade do som na rede e a velocidade de escoamento foram estabelecidos via definição do número de Mach (no caso foi adotado $\text{Ma} = 0.1$). As funções de distribuição de equilíbrio foram alteradas conforme as expressões acima.

Para $\tau = 600$, a Figura 22 compara os perfis da concentração Φ ao longo do domínio, simulados via LBM e MDF, em que se nota certa diferença. Uma possível causa refere-se à discretização do termo convectivo no MDF segundo o esquema “upwind”, levando à difusão numérica (falsa difusão) (FERZIGER; PERIC, 2002, MALISKA, 1995; PATANKAR, 1980). Neste sentido, pode-se dizer que a solução obtida via LBM tende a ser mais confiável (VAN DER SMAN, 2007). Por exemplo, nas posições finais do domínio (vizinhança de $X = 150$), convém comparar os valores obtidos para Φ na Figura 22 com aqueles obtidos na Figura 18

³² Cabe de novo observar que a definição $\Delta \tau = 1$ (e valores correlatos) pode ser dispensada sem prejuízo aos cálculos numéricos (o que em geral ocorre na formulação adimensional). No entanto, sua inclusão pode se tornar estritamente necessária na formulação dimensional.

para o problema de difusão pura (sem, portanto, efeitos de difusão numérica no MDF). Outros testes foram realizados para comparação entre as simulações LBM e MDF, cujos resultados podem ser encontrados em (RABI; OLIVEIRA; KAMIMURA, 2010).

Figura 22. Comparação LBM-MDF: difusão-convecção mássica 1-D transiente com fonte e condição de contorno de Dirichlet não-nula em $X = 0$ (formulação adimensional).

Para a correspondente aplicação em um problema de condução-convecção de calor com velocidade v_x constante, a Eq. (109) deve ser estendida para:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (121)$$

sendo $T = T(x, t)$ a temperatura do meio. O simulador LBM foi implementado sob a mesma condição inicial, Eq. (112) com $T_0 = 100^\circ\text{C}$, e a mesma condição de Neumann em $x = L$ do problema de resfriamento anteriormente simulado, Eq. (111). Em $x = 0$, uma condição de Dirichlet foi aplicada com $T_w = 20^\circ\text{C}$.

Além do domínio de solução ($0 \leq x \leq 0.10$ m), foram mantidos os mesmos valores para as propriedades λ , c_p e ρ ; entretanto, o intervalo de tempo foi alterado para $0 \leq t \leq 60$ s e foi adotada uma velocidade $v_x = 0.002$ m/s. Para o instante $t = 60$ s, a Figura 23(a) apresenta o perfil de temperatura simulado ao longo do domínio de solução enquanto a Figura 23(b) mostra a evolução da temperatura no meio do domínio ($x = L$) ao longo do tempo.

Figura 23. Simulação LBM de condução-convecção 1-D transiente com temperatura fixa na fronteira: (a) distribuição de temperatura em $t = 60$ s, (b) evolução da temperatura em $x = L$.

Resfriamento rápido de alimentos prontos para consumo

A simulação LBM da temperatura dos alimentos sob resfriamento rápido conforme o modelo MT-0 (parâmetros concentrados) é, a rigor, continuação das simulações preliminares anteriormente apresentadas. Isso porque, ainda como treinamento no método, foi simulada a transferência de calor sem considerar a variação da temperatura com a posição, a qual depende então apenas do tempo, $T = T(t)$. Para a solução deste problema admite-se, portanto, que a temperatura no interior do sistema seja suficientemente uniforme em todo e qualquer instante.

Foi considerado um sólido com volume V , área superficial total A , densidade ρ , calor

específico c_p e condutividade térmica λ_s , cuja temperatura inicial vale T_0 . No instante $t = 0$, tal sólido é imerso em um fluido mantido a temperatura T_f constante e a transferência de calor entre ambos se dá por convecção com um coeficiente de película h_c . Deduzida a partir de um balanço de energia, a equação que governa tal processo é expressa como (ÖZİŞIK, 1990):

$$A h_c [T_f - T(t)] = \rho c_p V \frac{dT(t)}{dt} \Rightarrow \frac{dT(t)}{dt} = \beta [T_f - T(t)] \quad , \quad \beta = \frac{A h_c}{\rho c_p V} = \frac{h_c}{\rho c_p L_s} \quad (122)$$

sendo $L_s = V/A$ um comprimento característico do sólido. Sob a condição inicial $T(0) = T_0$, há uma solução analítica para o problema dada por:

$$\frac{T(t) - T_f}{T_0 - T_f} = \exp(-\beta t) \Leftrightarrow T(t) = T_f + (T_0 - T_f) \exp(-\beta t) \quad (123)$$

Como já discutido, sendo $Bi = h_c \cdot L_s / \lambda_s$ o número de Biot, este tipo de abordagem é aplicável nas situações em que $Bi < 0.1$ (ÖZİŞIK, 1990).

Para a simulação LBM, o aspecto que merece atenção é justamente a independência da variável de interesse com o espaço, $T = T(t)$. Isso porque a solução da equação governante, Eq. (122), dispensa condições de contorno para a temperatura, necessitando apenas da condição inicial $T(0) = T_0$. Em função desta particularidade, foram adotadas duas abordagens distintas para a devida implementação computacional, quais sejam:

- Imposição de condições de contorno periódicas: a ideia é manter (normalmente) as etapas de colisão e de propagação. Analisando em termos de condição de contorno, o sólido “se fecha sobre si mesmo” na medida em que uma fronteira é “conectada” a outra. Impõe-se então que a função de distribuição f_k que sai por uma extremidade é a que entra pela outra. Para uma rede D1Q2 com sítios identificados por $i = 0, 1, \dots, N_x - 1, N_x$, impõe-se que $f_1(0) = f_1(N_x)$ e $f_2(N_x) = f_2(0)$.
- Etapa de propagação desprezada: no algoritmo LBM, a etapa de colisão realiza a evolução no tempo enquanto a etapa de propagação faz a atualização no espaço. Com a omissão desta última etapa, os sítios “perdem comunicação” entre si, passando a evoluir no tempo separadamente uns dos outros. Neste sentido, o número de sítios torna-se irrelevante (isto é, um único sítio é suficiente para realizar as simulações).

Em ambas as abordagens, impõe-se $Pe_r \rightarrow \infty$ ao número de Péclet (baseado na rede) ou, equivalentemente, difusividade térmica nula ($\alpha = 0$), de modo que a Eq. (83) fornece $\omega = 2$ ao parâmetro de relaxação. A influência do banho térmico é implementada mediante a adição de um termo fonte (ou sumidouro) na expressão para as funções de distribuição f_k na etapa de colisão. Em vista da Tabela 6, para as simulações LBM foram utilizados: $A = 0.3445 \text{ m}^2$, $V =$

0.0051675 m^3 , $\rho = 1014.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $c_p = 3545.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $h_c = 2.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, resultando em $\beta = 3.707 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ como parâmetro concentrado e $Bi \cong 0.06$ como número de Biot. Para a temperatura inicial do sólido e para a temperatura do fluido foram adotados $T_0 = 320 \text{ K}$ e $T_\infty = 260 \text{ K}$, respectivamente. Quanto ao número de sítios, foi fixado $N_x = 100$ para “condições de contorno periódicas”, enquanto um único sítio foi usado para “ausência de propagação”.

A Figura 24 compara os perfis de temperatura $T = T(t)$ do sólido simulados via LBM nas abordagens “condições periódicas” (no caso, trata-se do perfil no ponto médio) e “propagação desprezada”) contra a solução analítica, Eq. (123). Vale citar não apenas a concordância observada entre os perfis mas também a equivalência observada entre os perfis obtidos para os diferentes sítios no interior do sólido (“condições periódicas”), o que está de acordo com a hipótese básica do problema (sólido com temperatura uniforme em todos os instantes).

Figura 24. Resfriamento rápido: perfis tempo-temperatura simulados admitindo temperatura do fluido constante e baixo número de Biot.

Em seguida, a Figura 25 compara os perfis de temperatura $T = T(t)$ do sólido simulados via LBM nas abordagens “condições periódicas” (ponto médio) e “propagação desprezada” para temperatura do fluido variável $T_f = T_f(t)$. Para tanto, foi usado um perfil registrado para o ar de resfriamento, enquanto os mesmos parâmetros do cenário anterior foram mantidos. No lugar da solução analítica (agora não mais possível), a Figura 25 exhibe o perfil simulado via método Runge-Kutta de 4a ordem. De novo, vale notar a concordância entre os perfis.

Figura 25. Resfriamento rápido: perfis tempo-temperatura simulados admitindo temperatura do fluido variável (perfil registrado) e baixo número de Biot.

Figura 26. Resfriamento rápido: perfis tempo-temperatura simulados admitindo temperatura do fluido variável (perfil registrado) e número de Biot referente ao cenário real.

Por fim, a Figura 26 compara os perfis de temperatura $T = T(t)$ simulados via LBM com “condições periódicas” (ponto médio) e “propagação desprezada” para temperatura do fluido variável $T_f = T_f(t)$ (perfil registrado), usando $h_c = 10.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ obtido pelo melhor ajuste. Como agora tem-se $Bi > 0.1$, foi resolvida a Eq. (36) com o parâmetro concentrado $\beta' = 1.429 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ avaliado conforme a Eq. (37). No caso, tem-se $T_0 = 339.2 \text{ K}$ como temperatura inicial. Além do perfil simulado via método Runge-Kutta de 4a ordem, a Figura 26 inclui o

perfil registrado para o alimento próximo do centro do recipiente. Novamente, destaca-se a concordância entre os perfis. Mais detalhes podem ser encontrados em (RABI *et al.*, 2011).

Cromatografia por afinidade bioespecífica

Para simular cromatografia por afinidade bioespecífica via LBM, são necessárias duas funções de distribuição distintas, $f_k(z,t)$ e $s_k(z,t)$, compartilhando a mesma rede e devidamente “acompanhada” da respectiva função de distribuição de equilíbrio, $f_k^{\text{eq}}(z,t)$ e $s_k^{\text{eq}}(z,t)$. Cada função está associada à concentração de adsorbato em uma dada fase, $\phi(z,t)$ e $\psi(z,t)$.

Por inspeção das equações governantes, nota-se que a Eq. (2) remete ao problema de transferência de calor a parâmetros concentrados posto não haver uma dependência explícita na coordenada axial z . No entanto, esta dependência se manifesta por meio dos valores locais para $\phi(z,t)$ e $\theta(z,t)$. Por sua vez, a Eq. (12) é um tipo de “combinação” das simulações-testes anteriores referentes à difusão-convecção com termo fonte.

Foram então adotadas as seguintes funções de distribuição de equilíbrio a cada fase:

$$\text{Fluida (difusão-convecção):} \quad f_k^{\text{eq}}(z,t) = w_k \phi(z,t) [1 \pm v/c] \quad (124)$$

$$\text{Sólida (meio em repouso):} \quad s_k^{\text{eq}}(z,t) = w_k \psi(z,t) \quad (125)$$

onde o sinal de v/c (= número de Mach da rede) depende do sentido de propagação. Ainda que os fatores de ponderação w_k sejam os mesmos para f_k^{eq} e s_k^{eq} (conforme a Tabela 2), o mesmo não ocorre em relação aos parâmetros de relaxação de forma que:

$$\text{Fase fluida } (E \neq 0): \quad \omega_f = [E/(c \Delta z) + \frac{1}{2}]^{-1} \quad (126)$$

$$\text{Fase sólida } (E = 0): \quad \omega_s = 2 \quad (127)$$

Um simulador LBM para cromatografia por afinidade bioespecífica foi elaborado por combinações adequadas dos códigos implementados para as simulações-testes anteriores. No caso, foram igualmente implementadas as duas abordagens para a evolução da concentração na fase sólida, quais sejam: (a) imposição de condições de contorno periódicas e (b) supressão da etapa de propagação. A Figura 27 apresenta os fluxogramas referentes aos dois algoritmos destas duas “versões” possíveis dos códigos LBM implementados.

Para testes iniciais, foram novamente usados dados do trabalho de Chase (1984). Junto com os parâmetros Δz e Δt da rede D1Q2, a Tabela 10 mostra os dados experimentais relativos à coluna cromatográfica com 14 mm de comprimento e 5 mm de raio. A velocidade do som na rede resulta, pois, $c_s = c = \Delta z/\Delta t = 2,0 \times 10^{-3}$ m/s.

Figura 27. Fluxogramas das versões implementadas ao simulador LBM para cromatografia por afinidade bioespecífica, no tocante à concentração na fase sólida: (a) imposição de condições de contorno periódicas e (b) supressão da etapa de propagação.

Tabela 10. Parâmetros experimentais e da rede D1Q2 para simulação LBM de cromatografia por afinidade bioespecífica.

ϕ_{in} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	ψ_{max} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	k_{ads} ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	k_{des} (s^{-1})	v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Δz (m)	Δt (s)
0.0071	0.875	0.286	0.0005	2.24×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0.05

Conforme já discutido, foi adotado $\varepsilon = 0.5$ para a porosidade a fim de obter $(1 - \varepsilon)/\varepsilon = 1$ na Eq. (12), tornando-a assim equivalente à equação usada por Cowan *et al.* (1986). Em tal equação, não apenas a influência da porosidade é “transferida” aos parâmetros ψ_{max} , k_{ads} e k_{des} como também é desprezada a dispersão axial ($E = 0$). Alguns valores para este parâmetro E foram testados comparando-se as correspondentes curvas de ruptura simuladas via LBM contra a curva experimental (CHASE, 1984), como sugere a Figura 28 a seguir. Destaca-se a operacionalidade dos simuladores LBM implementados, os quais foram capazes de gerar resultados satisfatórios sob as duas abordagens distintas para a evolução da concentração de adsorbato na fase sólida.

Figura 28. Comparação entre a curva de ruptura experimental e as curvas simuladas via LBM: formulação em variáveis primitivas.

Em seguida, foram consideradas as formas adimensionais das equações governantes em termos da concentração de entrada ϕ_{in} na fase fluida, da concentração máxima ψ_{max} na fase sólida, de um valor de referência $\dot{\psi}_{ref}$ para a taxa de adsorção e dos parâmetros da rede Δz e Δt . Para tanto, são definidas as seguintes variáveis adimensionais:

$$Z = \frac{z}{\Delta z}, \quad \tau = \frac{t}{\Delta t}, \quad \Phi = \frac{\phi}{\phi_{in}}, \quad \Psi = \frac{\psi}{\psi_{max}}, \quad \dot{\Psi} = \frac{\dot{\psi}}{\dot{\psi}_{ref}} \quad (128)$$

de modo que as Eqs. (2) e (12) resultam respectivamente em:

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = P_{ads,r} \Phi (1 - \Psi) - P_{des,r} \Psi \quad (129)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + Ma \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{1}{Pe_{m,r}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} P_{sat,r} \dot{\Psi} \quad (130)$$

Enquanto $Pe_{m,r}$ e Ma são baseados na velocidade do som na rede (e, no caso, $c_s = c$) e na velocidade intersticial do fluido (v), os adimensionais $P_{sat,r}$, $P_{ads,r}$ e $P_{des,r}$ são definidos como:

$$Pe_{m,r} = \frac{c \Delta z}{E}, \quad Ma = \frac{v}{c}, \quad P_{sat,r} = \frac{\dot{\psi}_{ref} \Delta t}{\phi_{in}} = \frac{\psi_{max}}{\phi_{in}}, \quad P_{ads,r} = k_{ads} \phi_{in} \Delta t, \quad P_{des,r} = k_{des} \Delta t \quad (131)$$

Sendo $N_z = L/\Delta z$ (donde número de sítios = $N_z + 1$), as correspondentes condições de contorno e iniciais assumem as seguintes formas adimensionais:

$$\text{Para } Z = 0 \text{ e } \tau > 0: \quad \Phi = 1 \quad (132)$$

Para $Z = N_z$ e $\tau > 0$: $\partial\Phi/\partial Z = 0$ (133)

Para $\tau = 0$ e $0 \leq Z \leq N_z$: $\Phi = 0$ e $\Theta = 0$ (134)

As funções de distribuição de equilíbrio referentes a cada uma das fases e os respectivos parâmetros de relaxação são dados por:

Fase fluida: $f_k^{\text{eq}}(Z, \tau) = w_k \Phi(Z, \tau)[1 \pm \text{Ma}]$ e $\omega_f = (1/\text{Pe}_{m,r} + \frac{1}{2})^{-1}$ (135)

Fase sólida: $s_k^{\text{eq}}(Z, \tau) = w_k \Psi(Z, \tau)$ e $\omega_s = 2$ (pois $\text{Pe}_{m,r} \rightarrow \infty$) (136)

onde o sinal do número de Mach para f_k^{eq} depende do sentido de propagação e os fatores de ponderação w_k são de novo os mesmos para ambas funções (conforme a Tabela 2).

A Tabela 11 exhibe os números adimensionais avaliados a partir das Eqs. (131) usando os valores da Tabela 10. Para o número de Peclet de transferência de massa, $\text{Pe}_{m,r}$, são atribuídos alguns valores distintos nas simulações LBM e as respectivas curvas de ruptura são de novo comparadas na Figura 29 com a curva experimental (CHASE, 1984). Mais detalhes e outros resultados podem ser encontrados em (RABI, 2011).

Tabela 11. Parâmetros para simulação LBM de cromatografia por afinidade bioespecífica.

Ma	$P_{\text{sat},r}$	$P_{\text{ads},r}$	P_{des}	ϵ
0.112	123.24	1.0153×10^{-4}	2.5×10^{-5}	0.5

Figura 29. Comparação entre curva de ruptura experimental e as curvas simuladas via LBM: formulação adimensional.

Extração com fluido supercrítico

Na extração com fluido supercrítico, $\phi(z,t)$ e $\psi(z,t)$ de novo se referem às concentrações de extrato nas fases fluida e sólida, respectivamente, que são regidas pelas Eqs. (17) e (20). Em analogia à Eq. (12), a divisão da Eq. (17) pela porosidade ε leva à formulação em termos da velocidade intersticial v , ou seja:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + v \frac{\partial \phi}{\partial z} = E \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \dot{\psi} \quad , \quad \text{com} \quad E = \bar{D} / \varepsilon \quad (137)$$

A exemplo de Vargas *et al.* (2006), como condições de contorno para a concentração na fase fluida, são aplicadas uma condição nula de Dirichlet junto à entrada do leito ($z = 0$) e uma condição nula de Neumann na saída ($z = L$). Quanto às condições iniciais ($t = 0$), admite-se não haver extrato no espaço intersticial enquanto na fase sólida há uma concentração $\psi_{\max}$ de extrato (valor uniforme ou médio), associada à quantidade máxima que pode ser extraída. Tais condições são matematicamente expressas através das Eqs. (22) e (23).

Em virtude da semelhança entre os modelos, a simulação LBM da extração com fluido supercrítico segue a da cromatografia por afinidade bioespecífica recém apresentada. Assim, são usadas duas funções de distribuição, $f_k(z,t)$ e $s_k(z,t)$, acompanhadas das respectivas funções de distribuição de equilíbrio, $f_k^{\text{eq}}(z,t)$ e $s_k^{\text{eq}}(z,t)$. Cada função se refere à concentração de extrato em uma dada fase, $\phi(z,t)$ e $\psi(z,t)$. Foram adotadas as mesmas funções de distribuição de equilíbrio, Eqs. (124) e (125), e os mesmos parâmetros de relaxação, Eqs. (126) e (127). Além disso, os simuladores LBM para extração com fluido supercrítico foram implementados conforme os fluxogramas apresentados na Figura 27, para cada um dos possíveis algoritmos para a evolução da concentração na fase sólida.

Para simulações-testes, de novo foram usados dados de (VARGAS *et al.*, 2006) para a extração de óleo essencial de carqueja com CO₂ supercrítico, cujos parâmetros independentes da temperatura de operação são apresentados na Tabela 4. Quanto àqueles dependentes desta temperatura (Tabela 5), foram utilizados os parâmetros associados à 70°C (343.15 K). Além destes, a Tabela 12 mostra outros dados necessários tais como os parâmetros Δz e Δt da rede D1Q2 e as velocidades intersticial (v) e do som na rede ($c_s = c = \Delta z / \Delta t$) que daí resultam.

Tabela 12. Parâmetros adicionais para simulação LBM de extração com fluido supercrítico.

Δz (m)	Δt (s)	v (m·s ⁻¹)	$c_s = c$ (m·s ⁻¹)
2.0×10^{-4}	0.1	5.243×10^{-4}	0.002

A exemplo de outros modelos na literatura (ver Capítulo 2), mais uma vez vale destacar que o transporte por difusão é desprezado no modelo proposto por Vargas *et al.* (2006). Isso implica em assumir $E = 0$ para a difusividade mássica, o mesmo ocorrendo nos modelos já discutidos para cromatografia por afinidade bioespecífica³³. Alguns valores para E foram testados e a Figura 30(a) (logo adiante) mostra a evolução das respectivas concentrações na fase fluida na saída do extrator, $\phi_{\text{sai}} = \phi(L, t)$, simuladas via LBM. A Figura 30(b) compara as curvas simuladas para o rendimento de extração (em base mássica) com as respectivas curvas experimentais obtidas por Vargas *et al.* (2006). Vale lembrar que o rendimento é a função definida por integral conforme a Eq. (88).

Em (VARGAS *et al.*, 2006), vale lembrar que os parâmetros k_p e D_i (Tabela 5) foram ajustados contra dados experimentais sob a hipótese de difusão mássica ausente, o que pode explicar discrepâncias observadas na Figura 30(b). Ainda assim, o comportamento esperado para a curva de rendimento foi simulado de modo satisfatório, o que indica a operacionalidade dos simuladores LBM implementados nas duas abordagens para a evolução da concentração de extrato na fase sólida (etapa de colisão) .

Como já discutido, as diferenças observadas entre as curvas de rendimento simuladas e os dados experimentais podem ser atribuídas ao fato de que o simulador LBM³⁴ resolve uma equação diferencial elíptica no espaço com condições de contorno não apenas na entrada mas também na saída do extrator. Vargas *et al.* (2006) adotaram um método em marcha (Runge-Kutta) adequado para resolver equações diferenciais de 1ª ordem. Os parâmetros de controle então ajustados por este método numérico (parabólico com relação à coordenada espacial) não são necessariamente os mesmos que aqueles ajustados com o auxílio do simulador LBM.

³³ Pode-se aqui propor uma explicação porque tal hipótese seja evocada em modelos para processos distintos (embora semelhantes). A manutenção do termo de dispersão axial, expresso pela derivada de 2ª ordem com relação à coordenada espacial, implica na necessidade de uma condição de contorno adicional. Em geral, a condição de perfil desenvolvido de concentração na saída (condição nula de Neumann) é uma “boa tentativa”, mas que pode se tornar inadequada em leitos de pequena extensão. Por outro lado, simplesmente desprezar este mecanismo de transporte só é fisicamente “aceitável” quando a convecção for realmente dominante (isto é, para elevados números de Peclet), o que nem sempre ocorre em processos cromatografia por afinidade bioespecífica e extração com fluido supercrítico, sobretudo naqueles em que se deseja baixas vazões de fluido através do leito.

³⁴ A exemplo do que é feito no simulador MVF adaptado.

Figura 30. Extração de óleo essencial de carqueja com CO₂ supercrítico: (a) concentração de extrato na fase fluida na saída do leito simuladas via LBM para diferentes difusividades mássicas E , (b) comparação entre as curvas de rendimento simuladas (LBM) e experimental.

As equações governantes podem também ser adimensionalizadas em termos de uma concentração de referência ϕ_{ref} na fase fluida, da concentração máxima ψ_{max} na fase sólida, de um valor de referência $\dot{\psi}_{\text{ref}}$ para a taxa de extração e dos parâmetros da rede Δz e Δt . Neste sentido, são definidas as seguintes variáveis adimensionais:

$$Z = \frac{z}{\Delta z} \quad , \quad \tau = \frac{t}{\Delta t} \quad , \quad \Phi = \frac{\phi}{\phi_{\text{ref}}} \quad , \quad \Psi = \frac{\psi}{\psi_{\text{max}}} \quad , \quad \dot{\Psi} = \frac{\dot{\psi}}{\dot{\psi}_{\text{ref}}} \quad (138)$$

Assim, as Eqs. (20) e (137) resultam respectivamente em:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \text{Ma} \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{1}{\text{Pe}_{\text{m,r}}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} P_{\text{esg,r}} \dot{\Psi} \quad (139)$$

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = P_t \left(\frac{\Phi}{P_p} - \Psi \right) \quad (140)$$

Enquanto $\text{Pe}_{\text{m,r}}$ e Ma são dados pelas Eqs. (131), os adimensionais P_{esg} , P_t e P_p são dados por:

$$\text{Pe}_{\text{m,r}} = \frac{c \Delta z}{E}, \quad \text{Ma} = \frac{v}{c}, \quad P_{\text{esg}} = \frac{\dot{\Psi}_{\text{ref}} \Delta t}{\phi_{\text{ref}}} = \frac{\Psi_{\text{max}}}{\phi_{\text{ref}}}, \quad P_t = \frac{\Delta t}{t_i}, \quad P_p = k_p P_{\text{esg}} \quad (141)$$

Sendo $N_z = L/\Delta z$ (donde número de sítios = $N_z + 1$), as correspondentes condições de contorno e iniciais assumem as seguintes formas adimensionais:

$$\text{Para } Z = 0 \text{ e } \tau > 0: \quad \Phi = 0 \quad (142)$$

$$\text{Para } Z = N_z \text{ e } \tau > 0: \quad \partial \Phi / \partial Z = 0 \quad (143)$$

$$\text{Para } \tau = 0 \text{ e } 0 \leq Z \leq N_z: \quad \Phi = 0 \quad \text{e} \quad \Psi = 1 \quad (144)$$

Neste ponto vale notar que a imposição de uma condição nula de Dirichlet na entrada do leito impede definir Φ analogamente à definição adotada na modelagem para cromatografia por afinidade bioespecífica³⁵. Em outras palavras, para extração com fluido supercrítico não é possível tomar $\phi_{\text{ref}} = \phi_{\text{in}}$ pois acarreta em divisão por zero. Há, pois, liberdade de escolha para ϕ_{ref} , donde convém fixar $P_{\text{esg}} = 1$ de modo que a referência para a concentração na fase fluida coincida numericamente³⁶ com a concentração máxima para a fase sólida: $\phi_{\text{ref}} = \Psi_{\text{max}}$. Com isso, obtém-se a simplificação³⁷ $P_p = k_p$.

Em termos adimensionais, o rendimento de extração $Y(\tau)$ é calculado via Eq. (89). Na versão adimensional do simulador LBM, as funções de distribuição de equilíbrio a cada fase, $f_k^{\text{eq}}(Z, \tau)$ e $s_k^{\text{eq}}(Z, \tau)$, e os respectivos parâmetros de relaxação, ω_f e ω_s , são dados pelas Eqs. (135) e (136), enquanto que os fatores de ponderação w_k continuam os mesmos (Tabela 2).

Além da porosidade ε , a Tabela 13 exhibe os adimensionais avaliados segundo a Eq. (141) utilizando os valores da Tabela 12. Na formulação em variáveis primitivas, curvas de rendimento de extração foram simuladas para alguns valores testados para a difusividade

³⁵ O problema está na impossibilidade de se identificar um valor fixo não-nulo de referência e não na condição.

³⁶ Tal escolha permite referenciar as concentrações de extrato nas fases fluida e sólida pelo mesmo nível (valor), o que pode ser conveniente para comparar resultados obtidos por simulações na formulação adimensional.

³⁷ A opção $P_p = 1$ (que conduz a $P_{\text{esg}} = 1/k_p$) foi examinada por ocasião da adaptação do simulador MVF e as simulações geraram resultados numéricos absolutamente iguais.

mássica E ; na formulação adimensional, isso seria o equivalente a atribuir valores diferentes ao número de Péclet de transferência de massa baseado na rede ($Pe_{m,r}$).

Tabela 13. Parâmetros para simulação LBM de extração com fluido supercrítico.

Ma	P_{esg}	P_t	P_p	ε
0.262	1	3.276×10^{-4}	0.0667	0.669

Figura 31. Extração de óleo essencial de carqueja com CO₂ supercrítico: (a) concentração de extrato (adimensional) na fase fluida na saída do leito simuladas via LBM para diferentes P_t , (b) comparação entre as curvas de rendimento simuladas (LBM) e experimental.

Porém, no caso, fixou-se $Pe_{m,r} = 0.2$ enquanto foram testados alguns valores para P_t , o que corresponde a variar a difusividade mássica intrapartícula D_i . A Figura 31(a) (na página anterior) apresenta a evolução das concentrações na fase fluida simuladas na saída do leito enquanto a Figura 31(b) compara as respectivas curvas de rendimento de extração com a curva experimental (VARGAS *et al.*, 2006). Vale notar uma redução nas discrepâncias antes observadas na Figura 30(b). Cabe lembrar que $P_t = 3.276 \times 10^{-4}$ é obtido a partir dos dados da Tabela 12 enquanto $P_{esg} = 1$ é uma escolha arbitrária (mas conveniente) para que $\phi_{ref} = \psi_{max}$ e $P_p = k_p$.

6. COMENTÁRIOS FINAIS E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Em um cenário globalizado e competitivo como o atual, é vital senão imprescindível que os futuros engenheiros (seria o caso de também dizer os engenheiros de futuro?) estejam minimamente aptos a resolver toda a sorte de problemas, não obstante sua especialização (ARORA, 2004). À formação dos engenheiros modernos, Collis (1998) adiciona a habilidade em continuamente proporcionar renovações e melhorias (ou seja, em conduzir atividades de PD&I). Em tais circunstâncias, é comum o engenheiro se deparar com problemas envolvendo fenômenos de transporte (BRUNELLO, 1978).

Nos processos agroindustriais considerados nesta tese – cromatografia por afinidade bioespecífica, extração com fluido supercrítico, resfriamento rápido de alimentos prontos e concentração de ^{222}Rn – estão presentes fenômenos de transporte. Associada aos princípios de conservação, a modelagem destes fenômenos leva a equações de razoável complexidade. Em práticas usuais, as soluções partem de hipóteses simplificadoras e/ou de geometrias regulares, o que tende a afastar o problema da realidade³⁸. Mesmo que sejam elaborados modelos relativamente simplificados, as dificuldades inerentes ao tratamento matemático podem inviabilizar soluções puramente analíticas³⁹, justificando assim o uso da simulação numérica.

A importância e o uso de métodos numéricos para investigar processos envolvendo alimentos ou produtos biotecnológicos têm sido ressaltados não apenas em decorrência das dificuldades supracitadas mas também para os casos em que medidas experimentais ficam comprometidas por questões de segurança, impossibilidade tecnológica ou custos elevados. Felizmente, os atuais sistemas e métodos computacionais permitem resolver problemas com certa complexidade; para tanto, convém aos modelos e aos respectivos simuladores numéricos cobrir fenômenos importantes do processo⁴⁰.

Diante desta questão e do fato que processos agroindustriais envolvendo fenômenos de transporte oferecem um amplo horizonte de investigação (WANG; SUN, 2003), o autor tem procurado dar sequência e consolidar as linhas de pesquisa em modelagem e simulação de processos ou equipamentos agroindustriais. Os processos considerados na presente tese estão

³⁸ Talvez isso justifique o famoso ditado: “Na prática, a teoria é outra”.

³⁹ A rigor, os fenômenos de transporte ocorrem de modo simultâneo e acoplado, o que dificulta (quando não inviabiliza) a obtenção de soluções analíticas.

⁴⁰ Neste contexto se encaixa um pensamento do Prof. Dr. Márcio Luiz de Souza-Santos (orientador de doutorado do autor), qual seja: “Nada mais prático que uma boa teoria”.

diretamente relacionados a tais linhas, as quais visam disponibilizar simuladores capazes de gerar resultados confiáveis e com os quais seja fácil interagir. Em outras palavras, a ideia é elaborar simuladores que possam ser usados como ferramentas auxiliares para PD&I no setor agroindustrial, sob condições particulares a cada cenário considerado.

Em uma das linhas, um simulador MVF para fenômenos de transporte em meio poroso tem sido adaptado para os processos supracitados. No simulador, as equações são resolvidas em uma formulação adimensional, o que é conveniente posto que os parâmetros de controle (números) adimensionais “acomodam” a influência simultânea de efeitos de natureza distinta, além de serem em número menor em comparação com os parâmetros em variáveis primitivas.

Ainda que possam lidar com processos em regime transiente, em domínios de solução parcial ou totalmente preenchidos por matriz porosa, atualmente tais simuladores MVF estão limitados a problemas bidimensionais com geometria regular e escoamentos (intersticial ou livre) de fluidos newtonianos em regime laminar. Em termos de desenvolvimentos futuros, pretende-se introduzir melhorias pela formulação de modelos mais abrangentes aos processos. Neste sentido, em versões futuras do simulador, pretende-se implementar extensões como domínios tridimensionais, incorporação de um modelo de turbulência, escoamentos de fluidos não-newtonianos, influência de fenômenos de natureza térmica e problemas em coordenadas generalizadas ou com geometrias irregulares.

A outra linha de pesquisa tem sido dedicada à implementação de simuladores LBM. No momento, tais simuladores ainda se encontram em versões preliminares e sob testes iniciais. Mas vale ressaltar a importância das atividades de familiarização a este método numérico com relação aos trabalhos subsequentes⁴¹. Melhorias aos simuladores LBM preliminares serão introduzidas na medida em que forem reformulados os modelos matemáticos. Por estarem uma “etapa de desenvolvimento” atrás em relação aos simuladores MVF, aprimoramentos futuros dos simuladores LBM apontam para domínios bi e tridimensionais e para a simulação de escoamentos e de fenômenos de natureza térmica.

Os resultados obtidos em ambas as linhas mostraram-se bastante promissores visto que as simulações, de um modo geral, têm reproduzido satisfatoriamente o comportamento dos processos de interesse. Testes adicionais de validação contra dados experimentais disponíveis serão realizados tendo em mente um compromisso entre a complexidade dos modelos, a

⁴¹ Cabe neste ponto lembrar que a ausência de grupos de pesquisa em LBM (no estado de São Paulo e voltados para processos agroindustriais) foi justamente uma grande motivação para a criação dessa linha de pesquisa.

qualidade dos resultados simulados e o esforço computacional associado ao processo de solução numérica.

Como discutido, a ideia é adaptar os simuladores para processos e/ou equipamentos cujas pesquisas experimentais encontram-se em andamento junto à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP, de forma a estabelecer uma “simbiose”, com os resultados gerados pelas pesquisas experimentais sendo úteis para validar os simuladores, os quais poderão auxiliar na investigação de novos cenários com economia de tempo e recursos. Dentre estas pesquisas experimentais cabe citar a adsorção de enzimas de interesse industrial (em colaboração com o Laboratório de Engenharia de Bioprocessos, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Eliana Setsuko Kamimura) e a extração com CO₂ supercrítico (em colaboração com o Laboratório de Tecnologia de Alta Pressão e Produtos Naturais sob a responsabilidade da Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira).

Particularmente, esta uma docente supracitada tem coordenado um projeto de pesquisa⁴² e cooperação internacional no âmbito do Programa USP/COFECUB (Edital 2010), do qual participa o autor, colaborando com relação à simulação MLB dos processos de interesse. O projeto prevê parceria com a “*Université d'Orléans*”, sendo a equipe francesa liderada pelo Dr. Stephane Bostyn.

⁴² Projeto denominado: “Novos métodos para obtenção de óleo de grãos de café verdes e comparação de sua composição com o óleo de café bruto obtido por prensagem dos grãos por produtores brasileiros – análise da concentração de furanos bioativos (cafestol e kahweol)”.

7. REFERÊNCIAS

- ALMONACID, S.; SIMPSON, R.; TEIXEIRA, A. Heat transfer models for predicting *Salmonella enteritidis* in shell eggs through supply chain distribution. **Journal of Food Science**, v.72, p.E508-E517, 2007.
- AMENDOLA, M.; TERUEL, B. Uso de um esquema implícito e de splines para a simulação numérica do processo de resfriamento de frutas esféricas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, p.78-82, 2005.
- AMÉZQUITA, A.; WELLER, C.L.; WANG, L.; THIPPAREDDI, H.; BURSON, D.E. Development of an integrated model for heat transfer and dynamic growth of *Clostridium perfringens* during the cooling of cooked boneless ham. **International Journal of Food Microbiology**, v.101, p.123-144, 2005.
- AMOS, N.D.; WILLIX, J.; CHADDERTON, T.; NORTH, M.F. A compilation of correlation parameters for predicting the enthalpy and thermal conductivity of solid foods within the temperature range of -40°C to $+40^{\circ}\text{C}$. **International Journal of Refrigeration**, v.31, p.1293-1298, 2008.
- ANDERSEN, C.E. **Radon transport modelling: user's guide to RnMod3d**. Roskilde, Riso National Laboratory, 2000. Riso-R-1201(EN).
- ARORA, V. K. Engineering a quality global organization: integration of business and engineering paradigms. In: WORLD CONGRESS ON ENGINEERING AND TECHNOLOGY EDUCATION - WCETE, 2004, Santos. **Proceedings...** p.325-329, 2004.
- BELLARA, S.R.; MCFARLANE, C.M.; THOMAS, C.R.; FRYET, P.J. The growth of *Escherichia coli* in a food simulant during conduction cooling: combining engineering and microbiological modelling. **Chemical Engineering Science**, v.55, p.6085-6095, 2000.
- BENNACER, R.; MOHAMAD, A.A.; AKROUR, D. Transient natural convection in an enclosure with horizontal temperature and vertical solutal gradients. **International Journal of Thermal Sciences**, v.4, p.899-910, 2001.
- BENNACER, R.; BEJI, H.; MOHAMAD, A.A. Double diffusive convection in a vertical enclosure inserted with two saturated porous layers confining a fluid layer. **International Journal of Thermal Sciences**, v.42, p.141-151, 2003.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N. **Transport Phenomena**, New York: John Wiley & Sons, 1960.
- BRANNOCK, M.; LESLIE, G.; WANG, Y.; BUETEHORN, S. Optimising mixing and nutrient removal in membrane bioreactors: CFD modelling and experimental validation. **Desalination**, v.250, p.815-818, 2010.
- BRUNELLO, G. Prefácio à edição brasileira. In: BENNETT, C.O.; MYERS, J.E. **Fenômenos de transporte: quantidade de movimento, calor e massa**. São Paulo: Makron Books do Brasil Editora Ltda., 1978.
- CAMPOS, L.M.A.S.; MICHIELIN, E.M.Z.; DANIELSKI, L.; FERREIRA, S.R.S.

Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis*) oleoresin. **Journal of Supercritical Fluids**, v.34, p.163-170, 2005.

CARLSON, L.H.C.; MACHADO, R.A.F.; SPRICIGO, C.B.; PEREIRA, L.K.; BOLZAN, A. Extraction of lemongrass essential oil with dense carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.21, p.33-39, 2001.

CASADA, M.E.; YOUNG, J.H. Model for heat and moisture transfer in arbitrarily shaped two-dimensional porous media. **Transactions of the ASAE**, v.37, p.1927-1938, 1994.

CHASE, H.A. Prediction of the performance of preparative affinity chromatography. **Journal of Chromatography**, v.297, p.179-202, 1984.

CHAU, K.V.; GAFFNEY, J.J. A finite difference model for heat and mass transfer in products with internal heat generation and transpiration. **Journal of Food Science**, v.55, p.484-487, 1990.

CHEENKACHORN, K.; CHOOSRI, N.; CHUTRAPUKDEEKUL, A.; KANGSADAN, T. Computational modeling of microalgae culture using a helical photobioreactor. In: IASME / WSEAS INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAT TRANSFER, THERMAL ENGINEERING AND ENVIRONMENT, 9th, 2011, Florence. **Recent Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer**. WSEAS Press, 2011. p.300-305.

CHING, C.B.; WU, Y.X.; LISSO, M.; WOZNY, G.; LAIBLIN, T.; ARLT, W. Study of feed temperature control of chromatography using computational fluid dynamics simulation. **Journal of Chromatography A**, v.945, p.117-131, 2002.

COLLIS, B. New didactics for university instruction: why and how?. **Computers & Education**, v.31, p.373-393, 1998.

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION). **European standard EN 631-1: Materials and articles in contact with foodstuffs – Catering containers – Part 1: Dimensions of containers**. Brussels, 1993.

COWAN, G.H.; GOSLING, I.S.; LAWS, J.F.; SWEETENHAM, W.P. Physical and mathematical modeling to aid scale-up of liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v.363, p.37-56, 1986.

CROUCH, E.; GOLDEN, N.J. **A Risk Assessment for *Clostridium perfringens* in Ready-to-Eat and Partially Cooked Meat and Poultry Products**. 2005. U.S. Department of Agriculture, Food Safety and Inspection Service. Disponível em: <http://www.fsis.usda.gov/PDF/CPerfringens_Risk_Assess_Sep2005.pdf>. Acesso em: jun/2009.

CURCIO, S.; CALABRO, V.; IORIO, G. A theoretical analysis of transport phenomena in membrane concentration of liquorice solutions: a FEM approach. **Journal of Food Engineering**, v.71, p.252-264, 2005.

DATTA, A.K.; SABLANI, S.S. Mathematical modeling techniques in food and bioprocess: an overview. In: SABLANI, S.S.; RAHMAN, M.S., DATTA, A.K., MUJUMDAR, A.R.

Handbook of Food and Bioprocess Modeling Techniques. Boca Raton: CRC Press, 2007, p.1-11.

DE JONG, A.E.; BEUMER, R.R.; ZWIETERING, M.H. Modeling growth of *Clostridium perfringens* in pea soup during cooling. **Risk Analysis**, v.25, p.61-73, 2005.

DE VRIES, U.; VELTHUIS, H.; KOSTER, K. Baking ovens and products quality - a computer model. **Food Science and Technology Today**, v.9, p.232-234, 1995.

DOYLE, E. **Survival and growth of *Clostridium perfringens* during the cooling step of thermal processing of meat products.** 2002. F.R.I. Briefings, University of Wisconsin, Madison. Disponível em: <<http://www.wisc.edu/fri/briefs/cperfsurvivgrow.pdf>>. Acesso em: jun/2009.

DZIEZAK, J.D. Innovative separation process finding its way into the food industry. **Food Technology**, v.40, p.66-69, 1986.

EDWARDS, J.C.; BATES, R.C. Theoretical evaluation of radon emanation under a variety of conditions. **Health Physics**, v.39, p.263-274, 1980.

ERDOGDU, F.; SARKAR, A.; SINGH, R.P. Mathematical modeling of air-impingement cooling of finite slab shaped objects and effect of spatial variation of heat transfer coefficient. **Journal of Food Engineering**, v.71, p.287-294, 2005.

FACIN, P.C.; PHILIPPI, P.C.; SANTOS, L.O.E. A non-linear lattice-Boltzmann model for ideal miscible fluids. **Future Generation Computer Systems**, v.20, p.945-949, 2004.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS / WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Codex Alimentarius Commission: Procedural Manual.** 15th ed. Rome, 2004. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/007/y5817e/y5817e00.htm>>. Acesso em: jun/2009.

FENG, Z.G.; MICHAELIDES, E.E. Fluid-particle interactions and resuspension in simple shear flow. **Journal of Hydraulic Engineering**, v.129, p.985-994, 2003.

FERZIGER, J.H.; PERIC, M. **Computational Methods for Fluid Dynamics**, Berlin: Springer-Verlag, 2002.

FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaeis guineensis*) fibers using supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v.18, p.35-47, 2000.

GASPAR, F.; LU, T.; SANTOS, R.; AL-DURI, B. Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v.25, p.247-260, 2003.

GERSHENFELD, N. **The Nature of Mathematical Modeling.** Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

GUBERNAK, M.; ZAPALA, W.; TYRPIEN, K.; KACZMARSKI, K. Analysis of amylbenzene adsorption equilibria on different RP-HPLC. **Journal of Chromatographic Science**, v.42, p.457-463, 2004.

HUANG, L. Dynamic computer simulation of *Clostridium perfringens* growth in cooked ground beef. **International Journal of Food Microbiology**, v.87, p.217-227, 2003.

JALOUSTRE, S.; CORNU, M.; MORELLI, E.; NOËL, V.; DELIGNETTE-MULLER, M.L. Bayesian modeling of *Clostridium perfringens* growth in beef-in-sauce products. **Food Microbiology**, v.28, p.311-320, 2011.

JANG, M.; KANG, C.S.; MOON, J.H. Estimation of ^{222}Rn release from the phosphogypsum board used in housing panels. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.80, p.153-160, 2005.

JUNEJA, V.K.; MARKS, H.M. Predictive model for growth of *Clostridium perfringens* during cooling of cooked cured chicken. **Food Microbiology**, v.19, p.313-327, 2002.

JUNEJA, V.K.; WHITING, R.C.; MARKS, H.M.; SNYDER, O.P. Predictive model for growth of *Clostridium perfringens* at temperatures applicable to cooling of cooked meat. **Food Microbiology**, v.16, p.335-349, 1999.

KALINOWSKI, R.M.; TOMPKIN, R.B.; BODNARUK, P.W.; PRUETT JUNIOR, W.P. Impact of cooking, cooling, and subsequent refrigeration on the growth or survival of *Clostridium perfringens* in cooked meat and poultry products. **Journal of Food Protection**, v.66, p.1227-1232, 2003.

KAMIMURA, E.S. **Modelagem e simulação do processo de purificação de lipase por cromatografia de afinidade**. 2000. 221 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

KAMIMURA, E.S.; MAUGERI FILHO, F. Cromatografia de afinidade. In: KILIKIAN, B.V.; PESSOA JUNIOR, A. **Purificação de Produtos Biotecnológicos**. São Paulo: Editora Manole Ltda., 2005.

KAMIMURA, E.S.; MEDIATA, O.; RODRIGUES, M.I.; MAUGERI FILHO, F. Studies on lipase-affinity adsorption using response-surface analysis. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v.33, p.153-159, 2001.

KAVIANY, M. **Principles of Heat Transfer in Porous Media**. New York: Springer, 1994.

KAYS, W.M.; CRAWFORD, M.E. **Convective Heat and Mass Transfer**. New York: McGraw-Hill, 1993.

KEMPE, H.; AXELSSON, A.; NILSSON, B.; ZACCHI, G. Simulation of chromatographic processes applied to separation of proteins. **Journal of Chromatography A**, v.846, p.1-12, 1999.

KREYSZIG, E. **Advanced Engineering Mathematics**. New York: John Wiley & Sons, 1993.

LADD, A.J.C.; VERBEG, R. Lattice-Boltzmann simulations of particle-fluid suspensions. **Journal of Statistical Physics**, v.104, p.1191-1251, 2001.

LAGE, L.F.; CUCO, A.P.C.; SILVA NETO, A.J.; FOLLY, F.M.; SOEIRO, F.J.C.P. Solution

of an inverse mass transfer problem with a hybridization of artificial neural networks and Levenberg-Marquardt method. In: BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING - ENCIT, 11th., 2006, Curitiba. **Proceedings...** Curitiba: ABCM, 2006, CD-ROM, paper CIT06-0423.

LEICKT, L.; MÅNSSON, A.; OHLSON, S. Prediction of affinity and kinetics in biomolecular interactions by affinity chromatography. **Analytical Biochemistry**, v.291, p.102-108, 2001.

LIAN, G.; ASTILL, C. Computer simulation of the hydrodynamics of teabag infusion. **Food and Bioproducts**, v.80, p.155-162, 2002.

LIAPIS, A.I.; ANSPACH, B.; FINDLEY, M.E.; DAVIES, J.; HEARN, M.T.W.; UNGER, K.K. Biospecific adsorption of lysozyme onto monoclonal antibody ligand immobilized on nonporous silica particles. **Biotechnology & Bioengineering**, v.34, p.467-477, 1989.

LOUREIRO, C.O. **Simulation of the steady-state transport of radon from soil into houses with basements under constant negative pressure**. 1987. Ph.D. thesis - Environmental Health Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, 1987.

LUCAS, S.; CALVO, M.P.; GARCÍA-SERNA, J.; PALENCIA, C.; COCERO, M.J. Two-parameter model for mass transfer processes between solid matrixes and supercritical fluids: analytical solution. **Journal of Supercritical Fluids**, v.41, p.257-266, 2007.

MALISKA, C.R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**, 1ª edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1995.

MANTLE, M.D.; BIJELJIC, B.; SEDERMAN, A.J.; GLADDEN, L.F. MRI velocimetry and lattice-Boltzmann simulations of viscous flow of a Newtonian liquid through a dual porosity fiber array. **Magnetic Resonance Imaging**, v.19, p.527-529, 2001.

MARCOTTE, M.; TAHERIAN, A.R.; KARIMI, Y. Thermophysical properties of processed meat and poultry products. *Journal of Food Engineering*, v.88, p.315-322, 2008.

MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.49, p.113-122, 2000.

MAZZILLI, B.; SAUEIA, C. Radiological implications of using phosphogypsum as a building material in Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 86, p.63-67, 1999.

MERRIKH, A.A.; MOHAMAD, A.A. Non-Darcy effects in buoyancy driven flows in an enclosure filled with vertically layered porous media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.45, p.4305-4313, 2002.

MIGLIORI, M.; GABRIELE, D.; DE CINDIO, B.; POLLINI, C.M. Modelling of high quality pasta drying: quality indices and industrial application. **Journal of Food Engineering**, v.71, p.242-251, 2005.

MIGLIORINI, C.; QIAN, Y.; CHEN, H.; BROWN, E.B.; JAIN, R.K.; MUNN, L.L. Red blood cells augment leukocyte rolling in a virtual blood vessel. **Biophysics Journal**, v.83, p.1834-1841, 2002.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Balço Mineral Brasileiro 2001**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361>. Acesso em: out/2008.

MOHAMAD, A.A. Heat transfer enhancements in heat exchangers fitted with porous media. Part I: constant wall temperature. **International Journal of Thermal Sciences**, v.42, p.385-395, 2003.

MOHAMAD, A.A. **Applied Lattice Boltzmann Method for Transport Phenomena, Momentum, Heat and Mass Transfer**. Calgary: University of Calgary, 2007.

MOHAMAD, A.A.; BENNACER, R. Natural convection in a confined saturated porous medium with horizontal temperature and vertical solutal gradients. **International Journal of Thermal Sciences**, v.40, p.82-93, 2001.

MOHAMAD, A.A.; BENNACER, R. Double-diffusion, natural convection in an enclosure filled with saturated porous medium subjected to cross gradients; stably stratified fluid. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.45, p.3725-3740, 2002.

MORTON, K.W.; MAYERS, D.F. **Numerical solution of partial differential equations: an introduction**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.

NAZAROFF, W.W.; MOED, B.A.; SEXTRO, R.G. Soil as a source of indoor radon: generation, migration and entry. In: NAZAROFF, W.W.; NERO, A.V. **Radon and Its Decay Products in Indoor Air**. New York: John Wiley & Sons, 1988, p.57-112.

NAZAROFF W.W.; TEICHMAN, K. Indoor radon: exploring US federal policy for controlling human exposures. **Environmental Science Technology**, v.24, p.774-782, 1990.

NERO, A.V. Radon and its decay products in indoor air: an overview. In: NAZAROFF, W.W.; NERO, A.V. **Radon and Its Decay Products in Indoor Air**. New York: John Wiley & Sons, 1988, p.1-53.

NIELD, D.A.; BEJAN, A. **Convection in Porous Medium**. New York: Springer, 1999.

NORTON, T.; SUN, D.-W. An overview of CFD applications in the food industry. In: SUN, D.-W. **Computational Fluid Dynamics in Food Processing**. Boca Raton: CRC Press, 2007, p.1-41.

OLIVEIRA, A.L.; SILVA, S.S.; SILVA, M.A.P.; EBERLIN, M.N.; CABRAL, F.A. Sensory and yield surface analysis of supercritical CO₂ extracted aromatic oil from roasted coffee. **Journal of Food Science and Technology**, v.38, p.38-42, 2001.

ÖZDURAL, A.R.; ALKAN, A.; KERKHOF, P.J.A.M. Modeling chromatographic columns: non-equilibrium packed-bed adsorption with non-linear adsorption isotherms. **Journal of Chromatography A**, v.1041, p.77-85, 2004.

ÖZİŞİK, M.N. **Transferência de Calor – Um Texto Básico**. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1990.

PAN, Z.; SINGH, R.P.; RUMSEY, T.R. Predictive modeling of contact-heating process for cooking a hamburger patty. **Journal of Food Engineering**, v.46, p.9-19, 2000.

PARCO, V.; DU TOIT, G.; WENTZEL, M.; EKAMA, G. Biological nutrient removal in membrane bioreactors: denitrification and phosphorus removal kinetics. **Water Science and Technology**, v.56, p.125-134, 2007.

PATANKAR, S.V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1980.

PIROZZI, D.C.Z.; AMENDOLA, M. Modelagem matemática e simulação numérica do resfriamento rápido de morango com ar forçado. **Engenharia Agrícola**, v.25, p.222-230, 2005.

POLETTTO, M.; REVERCHON, E. Comparison of models for supercritical fluid extraction of seed and essential oils in relation to the mass-transfer rate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.35, p.3680-3686, 1996.

POVH, N.P.; MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Supercritical CO₂ extraction of essential oil and oleoresin from chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert). **Journal of Supercritical Fluids**, v.21, p.245-256, 2001.

PURI, V.M.; ANANTHESWARAN, R.C. The finite-element method in food processing: a review. **Journal of Food Engineering**, v.19, p.247-274, 1993.

QIAN, Y.H.; D'HUMIÈRES, D.; LALLEMAND, P. Lattice BGK models for Navier-Stokes equation. **Europhysics Letters**, v.17, p.479-484, 1992.

QUANT HACCP – SOUS PROJET 3. ***Clostridium perfringens* dans un plat cuisiné servi en restauration hospitalière – Acquisition de données sur site**. Maisons-Alfort, Laboratoire d'Études et de Recherches sur la Qualité des Aliments et sur les Procédés Agroalimentaires (LERQAP), Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), 2008.

RABI, J.A. **Aplicação do método multigrid na solução numérica de problemas 2-D simples de mecânica dos fluidos e transferência de calor**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Divisão de Engenharia Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

RABI, J.A. **Emprego do método de fluxos para melhoria em modelagens de trocas de calor por radiação em caldeiras e gaseificadores de leito fluidizado borbulhante**. 2002. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

RABI, J.A. Numerical simulation of fixed-bed biospecific affinity chromatography via lattice-Boltzmann method. In: LAZARD, M.; BUIKIS, A.; SHMALIY, Y.S.; REVETRIA, R.; MASTORAKIS, N.; MARTIN, O.; BOGNAR, G.; SOHRAB, S.H.; RIAHI, D.N.; GILLICH, G.-R. **Recent Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer**. Florence: WSEAS Press, 2011, p.311-316.

RABI, J.A.; CORDEIRO, R.B.; OLIVEIRA, A.L. Numerical investigation of the influence of

mass-transfer Peclet number on the supercritical CO₂ extraction in a fixed-bed containing *Baccharis trimera*. In: MOHAMAD, A.; BENNACER, R.; EL GANAOU, M.; KUZMIN, A.V. **Progress in Computational Heat and Mass Transfer**. Calgary: Schulich School of Engineering / University of Calgary, 2007, p.409-415. (a)

RABI, J.A.; CORDEIRO, R.B.; OLIVEIRA, A.L. Supercritical CO₂ extraction in fixed bed containing Brazil cherry (*Eugenia uniflora* L.): Preliminary dimensionless modeling towards the adaptation of an existing finite-volume-method simulator. In: 1st IBERO-AMERICAN CONFERENCE ON SUPERCRITICAL FLUIDS – PROSCIBA, 1st., 2007, Foz do Iguaçu. **Proceedings...** Foz do Iguaçu, 2007, CD-ROM, paper SC-037. (b)

RABI, J.A.; DERENS-BERTHEAU, E.; GUILPART, J.; TREZZANI-HARBELOT, I.; MORELLI, E.; NOEL, V. Numerical simulation of blast-cooling of catering meals via lattice-Boltzmann method. In: LAZARD, M.; BUIKIS, A.; SHMALIY, Y.S.; REVETRIA, R.; MASTORAKIS, N.; MARTIN, O.; BOGNAR, G.; SOHRAB, S.H.; RIAHI, D.N.; GILLICH, G.-R. **Recent Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer**. Florence: WSEAS Press, 2011, p.437-433.

RABI, J.A.; GUILPART, J.; DERENS, E.; DUQUENOY, A. Thermal modelling of catering meals under blast-cooling. In: I.I.R. INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE COLD CHAIN & SUSTAINABILITY, 1st., 2010, Cambridge. **Proceedings...** Cambridge: International Institute of Refrigeration, 2010, CD-ROM, paper 261.

RABI, J.A.; MOHAMAD, A.A. A parametric approach for the prediction of ²²²Rn exhalation rates from phosphogypsum-based embankments. In: REIS, A.H.; MIGUEL, A.F. **Applications of Porous Media**. Évora: CGE-UE, 2004, p.471-478.

RABI, J.A.; MOHAMAD, A.A. Radon-222 exhalation rates from phosphogypsum-bearing embankment subjected to constant temperature and fixed activity concentration. **Journal of Porous Media**, v.8, p.175-191, 2005.

RABI, J.A.; MOHAMAD, A.A. Parametric modelling and numerical simulation of natural-convective transport of radon-222 from a phosphogypsum stack into open air. **Applied Mathematical Modelling**, v.30, p.1546-1560, 2006.

RABI, J.A.; OLIVEIRA, A.L.; KAMIMURA, E.S. Species transport in porous media: dimensionless modeling and lattice-Boltzmann simulation aiming at fixed-bed food processes and bioprocesses. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ, 15., 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEQ, 2010, CD-ROM.

RABI, J.A.; SILVA, N.C. Mathematical modeling and numerical simulation of radon-222 exhalation from phosphogypsum-bearing materials. In: YANG, F. **Progress in Applied Mathematical Modeling**, Nova Science Publishers: Hauppauge, 2008.

RABI, J.A.; SILVA, N.C. Radon-222 accumulation in air confined by phosphogypsum-bearing boundaries: simulation for distinct exhaling scenarios. **WSEAS Transactions on Heat and Mass Transfer**, v.5, p.197-206, 2010.

RABI, J.A.; ZÓLIO, F.V.; KAMIMURA, E.S. Numerical investigation of the influence of mass-transfer Peclet number on the packed-bed biospecific affinity chromatography of a

standard protein. In: MOHAMAD, A.; BENNACER, R.; EL GANAOU, M.; KUZMIN, A.V. **Progress in Computational Heat and Mass Transfer**. Calgary: Schulich School of Engineering / University of Calgary, 2007, p.294-299.

REIS-VASCO, E.M.C.; COELHO, J.A.P.; PALAVRA, A.M.F.; MARRONE, C.; REVERCHON, E. Mathematical modelling and simulation of pennyroyal essential oil supercritical extraction. **Chemical Engineering Science**, v.55, p.2917-2922, 2000.

REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. **AIChE Journal**, v.42, p.1765-1771, 1996.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, v.52, p.3421-3428, 1997.

RILEY, W.J.; ROBINSON, A.L.; GADGIL, A.J.; NAZAROFF, W.W. Effects of variable wind speed and direction on radon transport from soil into buildings: model development and exploratory results. **Atmospheric Environment**, v.33, p.2157-2168, 1999.

RIZVI, S S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A.; DANIELS, J.A. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. **Food Technology**, v.40, n.6, p.55-65, 1986.

RODRIGUES, A.D.; SCHMIDT, F.L.; VITALI, A.A.; TEIXEIRA NETO, R.O.; TEIXEIRA, A.A.; GERMER, S.P.M., SADAHIRA, M.S. Comparação entre técnicas numéricas para a resolução do problema de transferência de calor em alimentos enlatados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18, p.230-236, 1998.

ROMANO, V.R. Foreword. **Journal of Food Engineering**, v.71, p.231-232, 2005.

ROMANO, V.R.; MARRA, F.; TAMMARO, U. Modelling of microwave heating of foodstuff: study on the influence of sample dimensions with a FEM approach. **Journal of Food Engineering**, v.71, p.233-241, 2005.

ROSA, R. **Exposição potencial à radiação natural, no interior de residências, devido ao uso de fosfogesso na indústria da construção civil**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

ROTHMAN, D.H.; ZALESKI, S. **Lattice-gas cellular automata: simple models of complex hydrodynamics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. **The Science of the Total Environment**, v.149, p.1-38, 1994.

SALDAÑA, M.D.A.; MOHAMED, R.S.; MAZZAFERA, P. Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane. **Fluid Phase Equilibria**, v.194, p.885-894, 2002.

SANCHEZ, F.J.M.; DEL VALLE, E.M.; SERRANO, M.A.G.; CERRO, R.L. Modeling of monolith-supported affinity chromatography. **Biotechnology Progress**, v.20, p.811-817, 2004.

SANTOS, L.O.E. **Desenvolvimento de modelos de gás em rede para escoamentos monofásicos e bifásicos**. 2000. 159 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

SANTOS, L.O.E.; FACIN, P.C.; PHILIPPI, P.C. Lattice-Boltzmann model based on field mediators for immiscible fluids. **Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids and Related Interdisciplinary Topics**, v.68, 056302 (10 pages), 2003.

SANTOS, L.O.E.; PHILIPPI, P.C.; DAMIANI, M.C.; FERNANDES, C.P. Using three-dimensional reconstructed microstructures for predicting intrinsic permeability of reservoir rocks based on a Boolean lattice gas method. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v.35, p.109-124, 2002.

SCHURE, M.R.; MAIER, R.S.; KROLL, D.M.; DAVIS, H.T. Simulation of ordered packed beds in chromatography. **Journal of Chromatography - A**, v.1031, p.79-86, 2004.

SCOTT, G.; RICHARDSON, P. The application of computational fluid dynamics in the food industry. **Trends in Food Science and Technology**, v.8, p.119-124, 1997.

SILVA, N.C. **Radionuclídeos naturais e elementos tóxicos em pilhas de fosfogesso no Brasil: caracterização e lixiviação**. 2001. 119 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

SILVA, N.C.; BARRETO, R.P.; SOARES, S.M.; RABI, J.A. Fosfogesso como material não-convencional de construção. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE MATERIAIS E TECNOLOGIAS NÃO-CONVENCIONAIS: MATERIAIS E TECNOLOGIAS PARA CONSTRUÇÕES SUSTENTÁVEIS, 2006, Salvador. **Anais...** Salvador, 2006, CD-ROM, paper BNS082.

SOUZA-SANTOS, M.L. **Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operation**. New York: Marcel Dekker (CRC Press), 2004.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v.49, p.409-414, 1994.

SRIDHAR, P.; SASTRI, N.V.S.; MODAK, J.M.; MUKHERJEE, A.K. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. **Chemical Engineering Technology**, v.17, p.422-429, 1994.

STEELE, F.M.; WRIGHT, K.H. Cooling rate effect on outgrowth of *Clostridium perfringens* in cooked, ready-to-eat turkey breast roasts. **Poultry Science**, v.80, p.813-816, 2001.

STRANDEN, E. Building materials as a source of indoor radon. In: NAZAROFF, W.W.; NERO, A.V. **Radon and Its Decay Products in Indoor Air**. New York: John Wiley & Sons, 1988, p.113-130.

STRANDEN, E.; KOLSTAD, K.; LIND, B. The influence of moisture and temperature on radon exhalation. **Radiation Protection Dosimetry**, v.7, p.55-58, 1984.

SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; JESTIN, P.; AOUI, A. Extraction of β -carotene with supercritical fluids experiments and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v.12, p.261-

269, 1998.

SUCCI, S. **The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond**. New York: Oxford University Press, 2001.

SUKOP, M.C.; OR, D. Lattice Boltzmann method for modeling liquid-vapor interface configurations in porous media. **Water Resources Research**, v.40, W01509, 2004, doi:10.1029/2003WR002333.

SUN, C.; MIGLIORINI, C.; MUNN, L.L. Red blood cells initiate leukocyte rolling in postcapillary expansions: a lattice Boltzmann analysis. **Biophysics Journal**, v.85, p.208-222, 2003.

SUN, D.-W. **CFD Application in the Agri-Food Industry** (Computers and Electronics in Agriculture, v.34). Amsterdam: Elsevier, 2002.

SURMAS, R.; SANTOS, L.O.E.; PHILIPPI, P.C. Lattice Boltzmann simulation of the flow interference in bluff body wakes. **Future Generation Computer Systems**, v.20, p.951-958, 2004.

TEJEDA, A.; ORTEGA, J.; MAGAÑA, I.; GUZMÁN, R. Optimal design of affinity membrane chromatographic columns. **Journal of Chromatography A**, v.830, p.293-300, 1999.

TERUEL, B.; CORTEZ, L.A.; LEAL, P.; LIMA, A.G.B. Estudo teórico do resfriamento com ar forçado de frutas de geometrias diferentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.21, p.228-235, 2001.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemistry Society**, v.66, p.1664-1666, 1944.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). **Sources and Effects of Ionizing Radiation**. New York, United Nations, 2000.

VAN DER SMAN, R.G.M. **Lattice Boltzmann schemes for convection-diffusion phenomena - application to packages of agricultural products**. 1999. Ph.D. Thesis – Landbouwniversiteit Wageningen, Wageningen. Disponível em: <<http://library.wur.nl/WebQuery/clc/963315>>. Acesso em: nov/2011.

VAN DER SMAN, R.G.M. Prediction of airflow through a vented box by the Darcy-Forchheimer equation. **Journal of Food Engineering**, v.55, p.49-57, 2002.

VAN DER SMAN, R.G.M. Simple model for estimating heat and mass transfer in regular-shaped foods. **Journal of Food Engineering**, v.60, p.383-390, 2003.

VAN DER SMAN, R.G.M. Lattice Boltzmann simulation of microstructures. In: SABLANI, S.S.; RAHMAN, M.S.; DATTA, A.K.; MUJUMDAR, A.R. **Food and Bioprocess Modeling Techniques**. Boca Raton: CRC Press, 2007.

VAN KATS, F.M.; EGBERTS, P.J.P. Simulation of three-phase displacement mechanisms

using a 2D lattice-Boltzmann model. **Transport in Porous Media**, v.37, p.55-68, 1999.

VARGAS, R.M.F.; CASSEL, E.; GOMES, G.M.F.; LONGHI, L.G.S.; ATTI-SERAFINI, L.; ATTI-SANTOS, A.C. Supercritical extraction of carqueja essential oil: experiments and modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.23, p.375-382, 2006.

VIDAL-MADJAR, C.; CAÑADA-CAÑADA, F.; JAULMES, A.; PANTAZAKI, A.; TAVERNA, M. Numerical simulation of the chromatographic process for direct ligand-macromolecule binding studies. **Journal of Chromatography A**, v.1087, p.95-103, 2005.

VILLERMAUX, J. Chemical engineering approach to dynamic modelling of linear chromatography: a flexible method for representing complex phenomena from simple concepts. **Journal of Chromatography**, v.406, p.11-26, 1987.

WANG, L.; SUN, D.-W. Recent developments in numerical modelling of heating and cooling processes in the food industry - a review. **Trends in Food Science and Technology**, v.14, p.408-423, 2003.

WOLF, F.G.; SANTOS, L.O.E.; PHILIPPI, P.C. Two-phase flow simulation inside structure porous using a lattice-gas model. In: Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences – ENCIT, 9th, 2002, Caxambu. **Proceedings...** Caxambu: ABCM, 2002. Paper CIT02-0421, CD-ROM.

WOLF-GLADROW, D.A. **Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models: an Introduction**. Berlin: Springer, 2000.

WU, W.; HOU, Y. Mathematical modeling of extraction of egg yolk oil with supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v.19, p.149–159, 2001.

YU, C.; GUNASEKARAN, S. Performance evaluation of different model mixers by numerical simulation. **Journal of Food Engineering**, v.71, p. 295-303, 2005.

YU, C.; LOUREIRO, C.O.; CHENG, J.J.; JONES, L.G.; WANG, Y.Y.; CHIA, Y.P.; FAILLACE, E. **Data Collection Handbook to Support Modeling Impacts of Radioactive Materials in Soil**. Argonne, Argonne National Laboratory, Environmental Assessment and Information Sciences Division, 1993.

YUN, J.; LIN, D.-Q.; YAO, S.-J. Predictive modeling of protein adsorption along the bed height by taking into account the axial nonuniform liquid dispersion and particle classification in expanded beds. **Journal of Chromatography A**, v.1095, p.16-26, 2005.

ZHANG, L.; LYNG, J.G.; BRUNTON, N.; MORGAN, D.; MCKENNA B Dielectric and thermophysical properties of meat batters over a temperature range of 5-85°C. **Meat Science**, v.68, p.173-184, 2004.

ZHANG, X.X.; BENGOUGH, A.G.; DEEKS, L.K.; CRAWFORD, J.W., YOUNG, I.M. A novel three-dimensional lattice Boltzmann model for solute transport in variably saturated porous media. **Water Resources Research**, v.38, p.1167-1176, 2002.

ZHANG, X.X.; REN, L. Lattice Boltzmann model for agrochemical transport in soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.67, p.27-42, 2003.

8. APÊNDICE

8.1 Ensaio sobre possíveis soluções analíticas

A simulação numérica permite investigar problemas complexos, levando-se em conta influências por vezes relaxadas ou simplesmente ignoradas. Mas nunca é demais lembrar que os simuladores tornam-se ferramentas confiáveis e úteis mediante a devida validação. Além de dados experimentais ou de operação, soluções analíticas (passíveis de dedução) podem ser de grande valia na validação de soluções numéricas. Para a extração com fluido supercrítico e a cromatografia por afinidade bioespecífica são brevemente discutidas considerações iniciais sobre possíveis soluções analíticas (para a distribuição de concentração).

Extração com fluido supercrítico

Uma simplificação recorrente é negligenciar a transferência de massa por difusão axial. Em termos do número de Péclet, isso corresponde a impor $\overline{Pe}_m \rightarrow \infty$ na Eq. (25). Lembrando que $\overline{P}_{esg} = 1$ (escolha conveniente) enquanto $\dot{\Psi} = \partial\Psi / \partial\tau$, a Eq. (25) é reescrita como:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\tau} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial\Phi}{\partial Z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = 0 \Rightarrow \frac{\partial\Phi}{\partial\tau} + A \frac{\partial\Phi}{\partial Z} + B \frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = 0, \quad \text{com} \quad \frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = F(\Phi, \Psi) \quad (145)$$

onde $A = 1/\varepsilon$, $B = (1 - \varepsilon)/\varepsilon = A - 1$ e $F(\Phi, \Psi)$ é definida conforme a Eq. (26), a qual é uma equação diferencial parcial de 1ª ordem, a exemplo da própria Eq. (145). Estas duas equações podem ser combinadas em uma única equação diferencial parcial de 2ª ordem por meio da seguinte mudança de variável:

$$x = x(Z) = \frac{Z}{A} \quad \text{e} \quad y = y(Z, \tau) = \frac{1}{B} \left(\tau - \frac{Z}{A} \right) \quad (146)$$

Pode-se então mostrar que:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial y} = B F(\Phi, \Psi) \quad \text{e} \quad \frac{\partial\Phi}{\partial x} = -\frac{\partial\Psi}{\partial y} \quad (147)$$

Por sua vez, este último resultado sugere a existência de uma função $f = f(x, y)$, associada à concentração de extrato de forma que:

$$df = \Phi dy - \Psi dx \quad \text{com} \quad \Phi = \frac{\partial f}{\partial y} \quad \text{e} \quad \Psi = -\frac{\partial f}{\partial x} \quad (148)$$

Torna-se assim possível modelar o processo (de extração com fluido supercrítico) por meio de uma única equação diferencial parcial, qual seja:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + B F = 0 \quad \text{onde} \quad F = F\left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}\right) \quad (149)$$

A forma analítica da função F depende da cinética de equilíbrio entre as fases sólida e fluida. Uma hipótese recorrente é assumir uma relação linear como a Eq. (19), resultando nas Eqs. (20) e (26). Com o auxílio da Eq. (148), tem-se então que:

$$F = \bar{P}_t \left(\frac{1}{\bar{P}_p} \Phi - \Psi \right) \Rightarrow F = \bar{P}_t \left(\frac{1}{\bar{P}_p} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad (150)$$

de modo que a Eq. (149) resulta na seguinte equação diferencial parcial de 2ª ordem:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + B \bar{P}_t \left(\frac{1}{\bar{P}_p} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial x} \right) = 0 \quad (151)$$

Esta equação deve ser resolvida sujeita às condições iniciais e de contorno, Eqs. (27) e (28), expressas adequadamente em termos das novas variáveis f , x e y .

Cromatografia por afinidade bioespecífica

Tendo em mente a Eq. (145), a imposição de $Pe_m \rightarrow \infty$ na Eq. (14) leva a:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial Z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} P_{\text{sat}} \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + A \frac{\partial \Phi}{\partial Z} + B \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = 0, \quad \text{com} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = F(\Phi, \Psi) \quad (152)$$

onde agora $A = 1$ e $B = (1 - \varepsilon)P_{\text{sat}}/\varepsilon$. Um tratamento matemático análogo pode ser aplicado para chegar à Eq. (149), em que a forma analítica da função $F(\Phi, \Psi)$ depende da cinética de adsorção e dessorção entre as fases sólida e fluida, Eq. (13), de modo que:

$$F = P_{\text{ads}} \Phi (1 - \Psi) - P_{\text{des}} \Psi \Rightarrow F = P_{\text{ads}} \frac{\partial f}{\partial y} \left(1 + \frac{\partial f}{\partial x} \right) + P_{\text{des}} \frac{\partial f}{\partial x} \quad (153)$$

resultando assim na seguinte equação diferencial parcial de 2ª ordem:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + B P_{\text{ads}} \frac{\partial f}{\partial y} \left(1 + \frac{\partial f}{\partial x} \right) + B P_{\text{des}} \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (154)$$

Mediante outra mudança adequada de variáveis, Thomas (1944) obteve uma solução analítica para um problema similar. Tal solução tem sido adaptada e referenciada na literatura (CHASE, 1984; COWAN *et al.*, 1986; LAGE *et al.*, 2006; TEJEDA *et al.*, 1999). Em termos das equações governantes e condições iniciais e de contorno dadas pelas Eqs. (2), (3), (4), (5), a concentração de adsorbato na fase fluida junto à saída da coluna é expressa conforme:

$$\frac{\phi}{\phi_{\text{in}}} = \frac{J(\eta/\sigma, \eta\tau)}{J(\eta/\sigma, \eta\tau) + [1 - J(\eta, \eta\tau/\sigma)] \cdot \exp(1 - 1/\sigma)(\eta - \eta\tau)} \quad (155)$$

Introduzindo $k_d = k_{\text{des}}/k_{\text{ads}}$ e recorrendo à velocidade de percolação $\bar{v} = \dot{V}/(\pi R^2) = \dot{V}/A$, os

parâmetros dessa equação são dados por:

$$\sigma = 1 + \frac{\phi_{in}}{k_d}, \quad \eta = \frac{\psi_{max} k_{ads} L}{\bar{v}}, \quad \tau = \tau(t) = \frac{\bar{v} (\phi_{in} + k_d)}{\psi_{max} L} t \quad (156)$$

enquanto a função J depende da função de Bessel modificada I_0 de 1º tipo e ordem zero:

$$J = J(a, b) = 1 - e^{-b} \int_0^a e^{-\zeta} I_0(2\sqrt{b\zeta}) d\zeta \quad (157)$$

De modo alternativo, esta mesma função pode ser avaliada de modo aproximado por meio de uma série assintótica cujos dois primeiros termos são dados por:

$$J(a, b) \approx \frac{1}{2} [1 - \operatorname{erf}(\sqrt{a} - \sqrt{b})] + \frac{\exp[1 - (\sqrt{a} - \sqrt{b})^2]}{2\sqrt{\pi}[(ab)^{1/4} + \sqrt{b}]} \quad (158)$$

8.2 Análises de independência de malha computacional

Os resultados apresentados no Capítulo 5 foram simulados em malhas computacionais testadas por meio de análise de independência. A ideia é atingir um refino que assegure um compromisso entre acurácia dos resultados numéricos e esforço computacional para obtê-los. Exemplos de resultados dessas análises são apresentados a seguir.

Cromatografia por afinidade bioespecífica

Sendo N_z o número de volumes de controle internos, para a análise de independência de malha foram resolvidas as Eqs. (13) e (14), sob às condições iniciais e de contorno expressas pelas Eqs. (10) e (11), em malhas ortogonais e uniformes, isto é, cada volume possui a mesma extensão $\delta Z = L/N_z$. Usando os números adimensionais da Tabela 3 (além de $\varepsilon = 0.5$ para a porosidade e $Pe_m = 104.53$ ao número de Peclet, referente a uma difusividade mássica $E = 3.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$), a análise foi feita via simulações até o instante adimensional $\tau = 100$, sendo $\delta\tau = 0.001$ o passo de tempo (resultando em $\tau/\delta\tau = 100000$ iterações).

A Figura 32 mostra os valores simulados para a concentração adimensional de adsorbato junto à saída da coluna, $\Phi(Z=1, \tau)$, para valores crescentes de N_z , isto é, para malhas cada vez mais refinadas (no espaço). A malha com $N_z = 160$ (donde $\delta Z = 0.00625$) foi escolhida para os testes subsequentes com relação ao passo de (avanço no) tempo $\delta\tau$. Usando $\delta Z = 0.00625$, a Figura 33 exhibe os resultados para $\Phi(Z=1, \tau=100)$ para diferentes valores para $\delta\tau$, de modo que $\delta\tau = 0.005$ foi escolhido como passo de tempo.

Figura 32. Valores para a concentração de adsorbato na saída da coluna, $\Phi(Z=1,\tau)$, simulados para o instante $\tau = 100$, para números crescentes de volumes internos (sendo $\delta\tau = 0.001$).

Figura 33. Valores para a concentração de adsorbato na saída da coluna, $\Phi(Z=1,\tau)$, simulados para o instante $\tau = 100$, para diferentes passos de tempo (sendo $\delta Z = 0.00625$).

Extração com fluido supercrítico

Foram numericamente resolvidas as Eqs. (25) e (26) sob as condições dadas pelas Eqs.

(27) e (28), com os números adimensionais que constam na Tabela 5 para 70°C, além de $\varepsilon = 0.669$, $\bar{P}_{\text{esg}} = 1$ (por conveniência) e $\text{Pe}_m \rightarrow \infty$ (hipótese do modelo). Foram utilizadas malhas computacionais ortogonais e uniformes, resultando na mesma extensão $\delta Z = L/N_z$ para cada volume de controle interno (cujo número total é de novo indicado por N_z). A independência de malha foi analisada via simulações até o instante adimensional $\tau = 0.8$, sendo $\delta\tau = 0.0001$ o passo de tempo (resultando em $\tau/\delta\tau = 8000$ iterações).

A Figura 34 mostra os valores simulados para a concentração adimensional de extrato na saída do leito, $\Phi(Z=1,\tau)$, para valores crescentes de N_z . Como compromisso entre acurácia e esforço computacional, a malha com $N_z = 100$ (donde $\delta Z = 0.01$) foi escolhida para os testes subsequentes com relação ao passo de tempo $\delta\tau$. Fixado $\delta Z = 0.01$, a Figura 35 mostra os resultados para $\Phi(Z=1,\tau=0.8)$ para diferentes valores para $\delta\tau$, de modo que $\delta\tau = 0.0002$ foi escolhido como passo de tempo.

Figura 34. Valores para a concentração de extrato na saída do leito, $\Phi(Z=1,\tau)$, simulados para o instante $\tau = 0.8$, para números crescentes de volumes internos (sendo $\delta\tau = 0.0001$).

Figura 35. Valores para a concentração de extrato na saída do leito, $\Phi(Z=1,\tau)$, simulados para o instante $\tau = 0.8$, para diferentes passos de tempo (sendo $\delta Z = 0.01$).