

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA NA VELOCIDADE DO JATO DE UM ESCOAMENTO TURBULENTO 3D

F. A. R. CARDOSO¹, R. A. de ALMEIDA², R. V. P. REZENDE⁴,
L. CARDOZO-FILHO², D. NORILER³, H. F. MEIER³,

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Campo Mourão

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

³ Fundação Universidade Regional de Blumenau, Engenharia Química

⁴ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química

e-mail para contato: flaviareitz@gmail.com

RESUMO – Investigar a influência da pressão e da temperatura na velocidade do jato de um escoamento tridimensional foi o objetivo principal desse estudo. Utilizando uma câmara de precipitação com capacidade aproximada de 600 mL, estudou-se o comportamento termodinâmico da mistura dióxido de carbono supercrítico, diclorometano e extrato de semente de uva via processo antissolvente supercrítico (SAS). Para a resolução numérica, foram utilizadas equações de Navier-Stokes juntamente com o modelo de turbulência $k-\epsilon$ e a equação de estado de Peng-Robinson com regras de mistura quadrática de van der Waals. O método de Chung foi empregado para determinar a viscosidade, condutividade térmica e difusividade mássica do escoamento resolvido numericamente por meio de código comercial baseado na Fluidodinâmica Computacional (CFD). As simulações realizadas para pressões compreendidas entre 80 e 160 bar e temperaturas compreendidas entre 308,15 e 318,15 K mostraram grandes variações na velocidade do jato, propriedade importante no processo dinâmico da mistura que envolve o tamanho, distribuição de tamanho e morfologia de partículas.

1. INTRODUÇÃO

Entre os métodos existentes de preparação de nanopartículas, a precipitação por antissolvente supercrítico (SAS) está se tornando cada vez mais importante devido à grande quantidade de produtos químicos que pode ser processada com esta tecnologia (Jung *et al.*, 2001; Reverchon, 2008; Martin e Cocero, 2008). Acima do ponto crítico de mistura, há condição de miscibilidade completa, tipicamente na faixa de 8-16 MPa, onde o CO₂ é completamente miscível com muitos solventes orgânicos e a mistura turbulenta supercrítica é a questão mais relevante. O processo SAS envolve a mistura de CO₂ e solução orgânica (soluto dissolvido em um solvente orgânico) a partir de duas saídas em sistema coaxial de um bocal, para obter as condições desejadas para produzir supersaturação termodinâmica e formação de partículas e, a distribuição de tamanho de partícula resultante (PSD) é afetada pela mistura (Shekunov *et al.*, 2001). Embora os efeitos de mistura sejam bem conhecidos na

precipitação para os sistemas baseados em líquidos (Baldyga *et al.*, 2005), tais efeitos não são muito frequentemente relatados em sistemas supercríticos.

Apesar de ter um número de estudos que suportam estas evidências sob o ponto de vista experimental, a pesquisa é pouco disponível no âmbito da modelagem numérica. Um modelo matemático para a transferência de massa entre uma gota de solvente orgânico e um antissolvente comprimido foi desenvolvido por Werling e Debenedetti (2000), enquanto Chávez *et al.* (2003) propõem uma metodologia para calcular as escalas de tempo envolvidas no processo. Um modelo mais elaborado, resolvido por dinâmica de fluidos computacional (CFD), foi proposto por Martín e Cocero (2004). Na qual, um modelo de turbulência foi resolvido em conjunto com balanços de massa e levaram em conta o efeito da transferência de massa do sistema. Os autores empregaram um fecho intercalado para resolver as equações de balanço populacional (PBE) (Pratsinis, 1988). Os resultados foram fortemente afetados pelo valor da tensão superficial sólido-líquido. Previsões obtidas com modelos são valiosas para entender o comportamento do processo em escala de nível industrial. Henczka *et al.* (2005) estudaram numericamente o antissolvente supercrítico na precipitação de paracetamol com dióxido de carbono como antissolvente. Levaram em conta o calor da mistura no sistema estudado. O PSD foi calculado utilizando o método padrão de momentos, e a interação entre a mistura e precipitação foi levada em conta com a abordagem β -PDF juntamente com o modelo turbulento do misturador de Baldyga (1989). Esta primeira tentativa mostrou a importância da inclusão dos efeitos de mistura no modelo, e destacou algumas limitações das abordagens disponíveis. Visto que os modelos de micromistura disponíveis na literatura, necessários para explicar as interações entre turbulência e formação de partículas são válidos apenas para fluidos padrão, e sua extensão para fluidos supercríticos não é simples (Oschwald *et al.*, 2006). É conhecido que as propriedades dos fluidos mudam drasticamente perto e acima do ponto crítico, então o comportamento dinâmico do fluido também muda e isso influencia diretamente a mistura em todas as escalas.

Um grande número publicações sobre a micronização dos diferentes materiais com o processo SAS se mostra preocupada com a análise experimental dos efeitos das condições operacionais na distribuição do tamanho e da morfologia das partículas, e como esse tipo de análise é frequentemente difícil, em virtude das interações entre tais parâmetros, o presente estudo objetiva proporcionar uma formulação matemática capaz de descrever a influência da pressão e da temperatura na velocidade do jato de um escoamento tridimensional que influenciam os fenômenos de mistura turbulenta observados no processo SAS. Uma vez validados, os efeitos das propriedades termodinâmicas podem ser utilizados para a modelagem, aumento de escala e otimização dos sistemas, com precisão aceitável para cálculos de engenharia.

2. EQUAÇÕES GOVERNANTES

2.1. Termodinâmica

A densidade da mistura é descrita pela equação de estado de Peng-Robinson com regras de mistura quadrática de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v - b_m} = \frac{a_m(T)}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)}, \quad (1)$$

com p sendo a pressão, v o volume molar, T a temperatura, a_m e b_m , as constantes da equação para o caso de misturas. Essas constantes são obtidas por meio da regra de mistura, dada por $a_m = a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ e $b_m = b(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$, onde x_i é a fração molar do

componente i e regras de combinação: $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ e $b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$.

Essa formulação permite estudar a importância de resolver o sistema resultante de equações em regime não-isotérmico.

2.2. Hidrodinâmica

As equações de conservação serão aqui expressas para um volume de controle diferencial fixo no espaço tridimensional do escoamento de uma mistura em estado supercrítico e considerando o escoamento turbulento, uma variável pode ser considerada como a soma de um valor médio mais uma flutuação $\phi = \bar{\phi} + \tilde{\phi}$. A equação de continuidade em coordenadas cartesianas para um sistema com densidade variável em estado estacionário é dada por:

$$\partial_i (\bar{\rho} \tilde{u}_i) = 0, \quad (2)$$

onde \tilde{u}_i , com $i \in \{1, 2, 3\}$, representa as componentes médias do vetor velocidade $\bar{\mathbf{u}}$ as componentes do vetor posição respectivamente.

A equação do movimento leva em conta que a densidade e viscosidade são variáveis.

$$\partial_i (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j) = \partial_j \bar{P} + \partial_j (\tilde{\tau}_{ij} - \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j), \quad (3)$$

onde $-\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j$ representa o tensor de Reynolds, resolvido pelo modelo de turbulência a duas

equações e $\tilde{\tau}_{ij} = \mu \left\{ 2 \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_k} \right\}$.

Considerando a dissipação viscosa, as equações de energia (4) e a de conservação de espécies (5) são dadas por:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{h}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{k_M + k_T}{C_p} + \bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{h} \right) + \tilde{\tau}_{ij} \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} \quad (4)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho \tilde{u}_j \tilde{y}_i} + \overline{\rho u_j \tilde{y}_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho D_m \frac{\partial y_i}{\partial x_j}} \right), \quad (5)$$

onde h é a entalpia, y_i a fração mássica do componente i e D_m o coeficiente de difusão molecular.

2.3. Modelo de Turbulência

O modelo de turbulência k - ε a duas equações, foi utilizado no presente estudo, e consiste em duas equações semiempíricas para a energia cinética turbulenta k e para a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta ε :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho k \tilde{u}_j \right)}_I = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial}{\partial x_j} k \right]}_{II} + \underbrace{P_k}_{III} - \underbrace{\rho \varepsilon}_{IV}, \quad (6)$$

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho \varepsilon \tilde{u}_j \right)}_I = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial}{\partial x_j} \varepsilon \right]}_{II} + \underbrace{C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k}_{III} - \underbrace{C_{\varepsilon 2} \frac{\rho \varepsilon^2}{k}}_{IV}, \quad (7)$$

em que ε é a dissipação por unidade de massa. Nas equações o termo I representa o transporte convectivo de k ou ε ; o termo II corresponde ao transporte por difusão; o termo III é a taxa de produção; e o termo IV a taxa de destruição. E P_k é um termo de produção de turbulência devido a forças viscosas,

$$P_k = \mu_t \nabla \tilde{\mathbf{u}} : \left(\nabla \tilde{\mathbf{u}} + \nabla \tilde{\mathbf{u}}^T \right) - \frac{2}{3} \nabla \tilde{\mathbf{u}} \left(3\mu_T \cdot \tilde{\mathbf{u}} + \rho k \right), \quad (8)$$

onde $\tilde{\mathbf{u}}$ é o vetor velocidade média. As constantes empíricas do modelo são $C_\eta = 0,09$; $C_{\varepsilon 1} = 1,44$; $C_{\varepsilon 2} = 1,92$; $\sigma_k = 1$; $\sigma_\varepsilon = 1,3$. E a viscosidade turbulenta pode ser calculada com a equação $\mu_t = \frac{C_\eta \rho k^2}{\varepsilon}$.

Esse modelo a duas equações tem sido utilizado na descrição de jatos turbulentos em condições supercríticas (Sierra-Pallares *et al.*, 2012).

3. METODOLOGIA

O objetivo deste trabalho é investigar os efeitos da temperatura e da pressão na velocidade do jato de um escoamento tridimensional no processo SAS e o trabalho de Franceschi (2009) foi escolhido como referência para validar o modelo. O aparato experimental consiste de um precipitador tubular de aproximadamente 600 mL de volume. O desenho do dispositivo é apresentado nas Figuras 1 e 2. A Tabela 1 resume as condições

experimentais investigadas. Sob estas condições, existe miscibilidade completa entre o CO₂ e diclorometano (região de uma única fase).

Tabela 1 – Condições de operação

Simulação	1	2	3	3	5	6	7	8	9
<i>T</i> (K)	308,15	313,15	318,15	308,15	313,15	318,15	308,15	313,15	318,15
<i>p</i> (bar)	80	80	80	120	120	120	160	160	160

As simulações foram realizadas a partir de malha mista com elementos tetraédricos e elementos hexaédricos e um número total de $1,028 \times 10^6$ células. A malha e detalhes da geometria a ela associada é apresentada na Figura 1 e Figura 2. Os detalhes da distribuição interior das células e regiões de refino na saída do capilar e próximo ao tubo da saída da mistura podem ser vistos na Figura 2 que apresenta um plano de corte pelo centro da câmara.

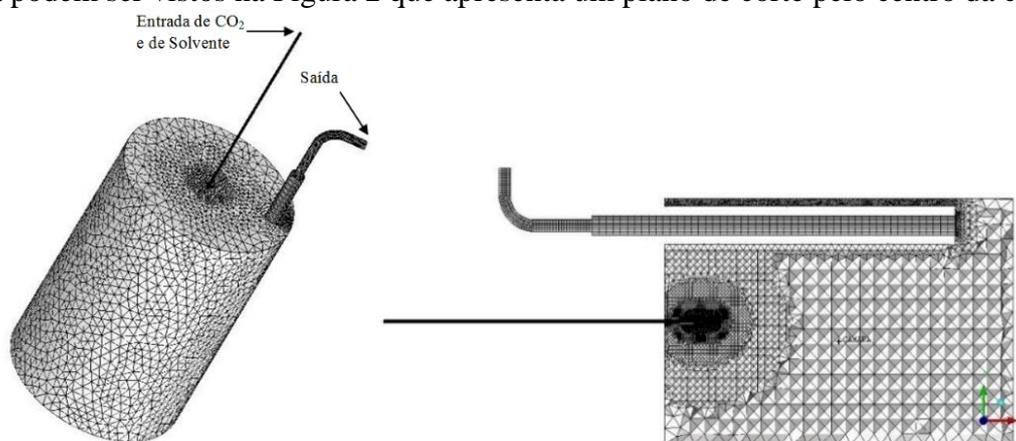


Figura 1 – Malha com detalhe da Geometria com entrada coaxial de CO₂ e Solução. Figura 2 – Aspectos dos elementos internos da malha.

A câmara apresenta diâmetro interno de 80 mm e comprimento interno de 120 mm, capilar de injeção coaxial de comprimento 98 mm sendo que o diâmetro da entrada de CO₂ é de 0,97 mm e o diâmetro de entrada de solução é de 0,1 mm e, o tubo capilar inicia-se à 10 mm dentro da câmara. Possui saída pela tampa, sendo esta um tubo de comprimento 164 mm e diâmetro interno 6,34 mm iniciando-se à 35 mm do fundo da câmara e o diâmetro final do tubo de saída é de 3,87 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos a partir das simulações realizadas pelo *software* Fluent 14.5 para a mistura dióxido de carbono, diclorometano e extrato de semente de uva, uma vez que a presença do extrato de semente de uva no sistema não altera o comportamento de fases do sistema binário solvente mais antissolvente (Franceschi, 2009) de modo que ainda se considera o sistema em uma única fase.

4.1. Efeito da pressão

Estudos experimentais comprovam que a pressão afeta diretamente o tamanho, distribuição de tamanho e morfologia da partícula, principalmente associada à temperatura, taxa de fluxo do antissolvente e concentração do soluto (Franceschi, 2009).

Analisando-se as Figuras 3, 4 e 5, verifica-se a influência na magnitude da velocidade obtida pela linha central da câmara de precipitação. À medida que a pressão diminui, a velocidade do jato aumenta, o que resulta em partículas mais homogêneas e de formato quase esférico, conforme evidenciado experimentalmente por Petit-Gas *et al.* (2009) para várias misturas no processo SAS.

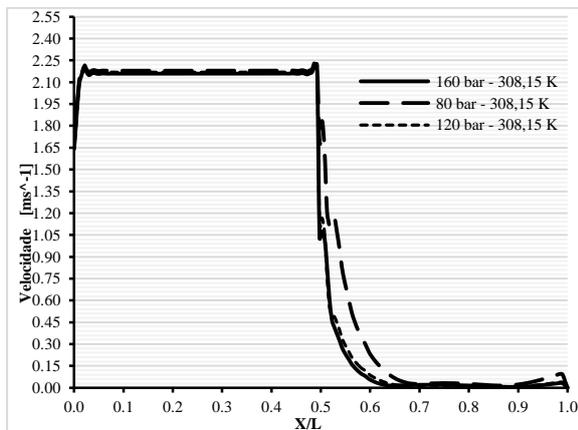


Figura 3 – Valores da magnitude da velocidade ao longo da linha central da câmara com temperatura de 308,15 K.

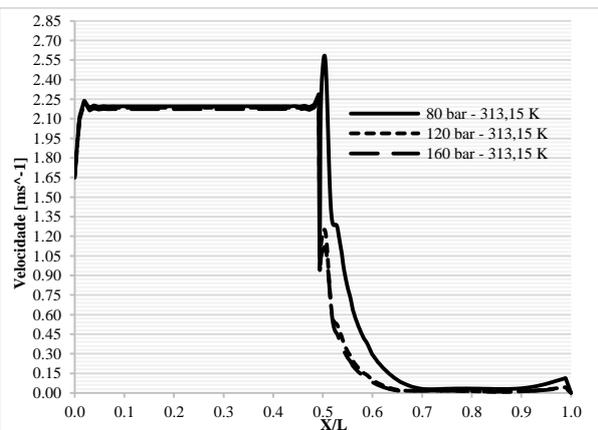


Figura 4 – Valores da magnitude da velocidade ao longo da linha central da câmara com temperatura de 313,15 K.

4.2. Efeito da temperatura

Com relação à influência da temperatura na velocidade do jato, pode-se verificar nas Figuras 6, 7 e 8 que seus valores mais altos proporcionaram aumento na velocidade do jato e, conseqüentemente, aumento no rendimento de precipitação de partículas, conforme mencionado por Bashipour e Ghoreishi (2012) ao extrair β -caroteno da planta aloe vera.

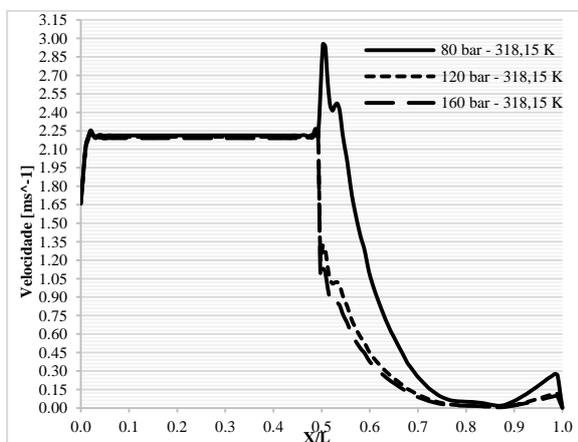


Figura 5 – Valores da magnitude da velocidade ao longo da linha central da câmara com temperatura de 318,15 K.

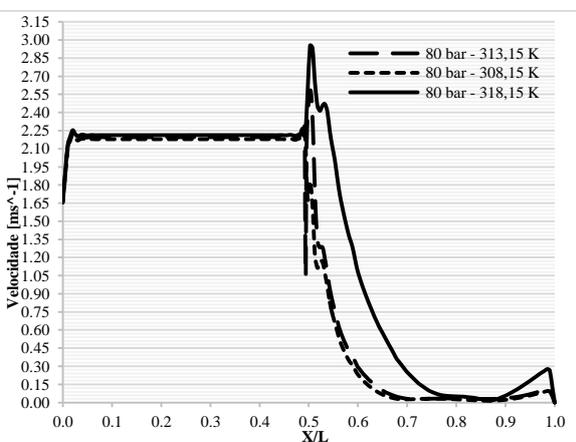


Figura 6 – Valores da magnitude da velocidade ao longo da linha central da câmara com pressão de 80 bar.

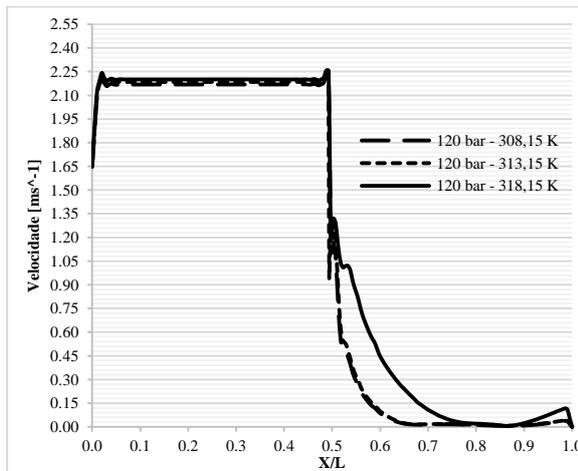


Figura 7 – Valores da magnitude da velocidade ao longo da linha central da câmara com pressão de 120 bar.

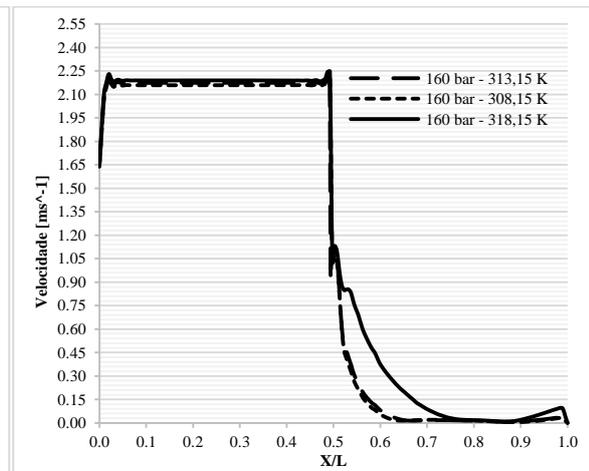


Figura 8 – Valores da magnitude da velocidade ao longo da linha central da câmara com pressão de 160 bar.

Além dessas condições de operação, outros fatores também podem influenciar a velocidade do jato e consequentemente o tamanho de partícula. Casos como o tamanho da câmara de precipitação, fluxos e concentrações dos componentes da mistura também devem ser analisados.

5. CONCLUSÕES

Um modelo utilizado para descrever a velocidade do jato na precipitação do extrato de semente de uva empregando o processo SAS foi desenvolvido. Este modelo incluiu a densidade da mistura via equação de estado de Pen-Robinson com regras de mistura quadrática de van der Waals para a análise do comportamento da mistura. Para as variáveis investigadas, pressão e temperatura, resultados mostraram terem influência na velocidade do jato de solução o que experimentalmente impacta no tamanho e morfologia das partículas com um efeito mais forte na menor pressão e na maior temperatura de operação.

As previsões combinaram bem com os dados experimentais em todos os casos estudados e embora ainda não se tenha acoplado um balanço populacional que determina o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas, o modelo é capaz de explicar a tendência experimental em termos da velocidade do jato de um escoamento tridimensional e oferece uma valiosa visão sobre o processo. Os passos seguintes deste trabalho serão em direção a outra validação do modelo em uma ampla gama de condições de funcionamento. Em particular, os casos em que a mistura afeta a precipitação vai ser investigado. Um acompanhamento deste estudo irá examinar ainda o intervalo do número de Reynolds para o qual os efeitos de turbulência possam ser otimizados, resultando num produto final de boa qualidade.

6. NOMENCLATURA

k	Energia cinética turbulenta	(m^2/s^2)
p	Pressão	(bar)
R	Constante universal dos gases	(J/mol.K)
r	Direção radial	(m)
T	Temperatura	(K)

t	Tempo	(s)
v	Velocidade	(m/s)
x	Direção axial	(m)
ρ	Densidade	(kg/m ³)
σ	Número de Prandtl	(-)
ω	Fugacidade	(-)
κ	Condutividade térmica	(W/m.K)
τ	Tensor tensão	(Pa)
ε	Taxa de dissipação de energia cinética turbulenta	(m ² /s ³)
v	Volume molar	(m ³ /mol)

7. REFERÊNCIAS

- BALDYGA, J. Turbulent mixer model with application to homogeneous, instantaneous chemical reactions. *Chem. Eng. Sc. J.*, v. 44, p. 1175-82, 1989.
- BALDYGA, J.; MAKOWSKI, L.; ORCIUCH, W. Interaction between mixing, chemical reactions, and precipitation. *Ind. & Eng. Chem. Res. J.*, v. 44, p. 5342-5352, 2005.
- BASHIPOUR, F.; GHOREISHI, S. M. Experimental optimization of supercritical extraction of β -carotene from aloe barbadensis Miller via genetic algorithm. *Sup. Fluid. J.*, v. 72, p. 312-319, 2012.
- FRANCESCHI, E. Precipitação e encapsulamento de β -caroteno em PHBV empregando tecnologia supercrítica. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2009, 271p.
- HENCZKA, M.; BALDYGA, J.; SHEKUNOV, B. Y. Particle formation by turbulent mixing with supercritical antisolvent. *Chem. Eng. Sc. J.*, v. 60, p. 2193-2201, 2005.
- JUNG, J.; PERRUT, M. Particle design using supercritical fluids: literature and patent survey. *Sup. Fluids. J.*, v. 20, p. 179-197, 2001.
- MARTIN, A.; COCERO, M. J. Numerical modeling of jet hydrodynamics, mass transfer, and crystallization kinetics in the supercritical antisolvent (SAS) process. *Sup. Fluid. J.*, v. 32, p. 203-219, 2008.
- OSCHWALD, M.; SMITH, J. J.; BRANAM, R.; HUSSONG, J.; SCHIK, A.; CHEHROUDI, B.; TALLEY, D. Injection of fluids into supercritical environments. *Comb. Sc. Tec. J.* v. 178, p. 49-100, 2008.
- PETIT-GAS, T.; BOUTIN, O.; RASPO, I.; BADENS, E. Role of hydrodynamics in supercritical antisolvent processes. *Sup. Fluid. J.*, v. 51, p. 248-244, 2009.
- PRATSINIS, S. E. Simultaneous nucleation, condensation and coagulation in aerosol reactors. *Col. and Int. Sc. J.*, v.124, p. 416-429, 1988.
- REVERCHON, E.; ADAMI, R.; CAPUTO, G.; DE MARCO, I. Spherical microparticles production by supercritical antisolvent precipitation: interpretation of results. *Sup. Fluid. J.*, v. 47, p. 70-84, 2008.
- SIERRA-PALLARES, J.; MARCHISIO, D. L.; PARRA-SANTOS, M.; GARCIA-SERNA, J.; CASTRO, F.; COCERO, M. A computational fluid dynamics study of supercritical antisolvent precipitation: mixing effects on particle size. *AIChE J.*, v. 58, p. 385-398, 2012.
- WERLING, J. O.; DEBENEDETTI, P. G. Numerical modelling of mass transfer in the supercritical antisolvent process: miscible condition. *Sup. Fluid. J.*, v. 18, p. 11-21, 2000.