

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE MICROMISTURA EM CRISTALIZADOR COAXIAL UTILIZANDO OPENFOAM

C. ROMBALDI, L. F. I. FARIAS e C. A. DA ROSA

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos
E-mail para contato: darosacezar@gmail.com

RESUMO – A cristalização, em muitos processos, é a forma mais comum de produzir compostos químicos de alto valor agregado. Na indústria farmacêutica, o método de cristalização mais utilizado consiste na cristalização antissolvente, que tem a vantagem de induzir a cristalização de compostos que são facilmente degradados com o aumento da temperatura, sem necessitar de uma variação brusca da mesma. A fluidodinâmica computacional (CFD) é uma excelente ferramenta para simular, analisar e projetar sistemas de escoamentos complexos, como em fenômenos de micromistura, que ocorrem em cristalizadores. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a modelagem e simulação da micromistura em cristalizadores antissolvente de geometria coaxial, utilizando o método multi-escala, que acopla as equações dinâmicas do modelo RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) com um modelo de densidade de probabilidade (PDF) multiambiente. Além disso, avaliar a influência de diferentes condições operacionais na supersaturação relativa da solução. Para tanto, foram avaliadas três razões mássicas distintas, para proporção de antissolvente/solução de 1, 1,5 e 0,5, com base no modelo implementado no software livre OpenFOAM. As análises qualitativas e quantitativas mostraram que as razões de 1 e 1,5 apresentaram melhor desempenho tanto para macro quanto para micro mistura.

1. INTRODUÇÃO

A cristalização é uma técnica largamente utilizada em processos de separação sólido-líquido, no qual a formação dos cristais se dá através da supersaturação. Esta operação é baseada nos mecanismos de transferência de massa e quantidade de movimento. A formação dos cristais ocorre através da supersaturação na mistura líquida, ou seja, a existência de uma concentração de soluto na solução superior à concentração de saturação (limite de solubilidade), juntamente com a agitação desta mistura que provoca o movimento entre elas. A supersaturação gerada durante o processo, bem como o perfil de escoamento da mistura no cristalizador influencia diretamente nas características dos cristais, como tamanho, morfologia e pureza.

Existem diferentes métodos para atingir a supersaturação em um cristalizador através de processos físicos e químicos. O processo químico de cristalização antissolvente, consiste na adição de um segundo solvente (antissolvente) que reduz a solubilidade do soluto, também chamado *drowning-out*. Esta técnica de cristalização é amplamente utilizada na indústria farmacêutica devido a vantagem de induzir a cristalização de compostos que são facilmente degradados com o aumento da temperatura, sem necessitar de uma variação brusca da mesma.

De acordo com estudos de Kaneco *et al.* (2002), a cristalização, incluindo a distribuição do tamanho de cristal (CSD), está diretamente relacionada às condições de funcionamento, tais como a taxa de adição e agitação, o modo de adição, a composição do solvente e o tamanho do cristalizador. Todavia, inúmeras combinações de condições operacionais podem ser investigadas, o que demanda demasiado tempo e investimento econômico para realização de experimentos. Sendo assim, a técnica CFD pode oferecer um conhecimento mais aprofundado dos fenômenos de micromistura envolvidos em cristalizadores antissolvente.

Alguns esforços já foram realizados no sentido de modelar e simular o fenômeno de micromistura em cristalizadores (Marchisio et al., 2001 a, b; Woo et al., 2009; Pirkle et al., 2015). No entanto, nos trabalhos destes autores a simulações foram conduzidas em geometrias bidimensionais, considerando as propriedades da mistura médias e constantes. Sendo assim, novos esforços são necessários para o aprimoramento dos modelos existentes e acoplamento destes com a técnica CFD.

Dentre os softwares, comerciais e gratuitos, disponíveis para o uso da técnica CFD, o pacote OpenFOAM, o qual é gratuito, surge como uma opção viável devido a sua simplicidade no uso como uma ferramenta CFD, e por possibilitar ao usuário a alteração do código fonte.

Desta foram, o objetivo do presente trabalho foi acoplar as equações da fluidodinâmica computacional com um modelo de micromistura multiambiente, utilizando o OpenFOAM, para simular a micromistura em cristalizadores coaxiais em 3D. Além disso, avaliar a influência de diferentes condições operacionais na micromistura e na supersaturação da solução (soluto + solvente).

2. MODELAGEM MATEMÁTICA

A macromistura foi modelada através do modelo dinâmico RANS e o modelo de turbulência k- ϵ padrão. As equações utilizadas para solução deste modelo são apresentadas abaixo.

Assim como nos trabalhos de Marchisio *et al.* (2001 a, b), Woo *et al.* (2009) e Pirkle Jr *et al.* (20015), os efeitos da micromistura foram considerados através do modelo PDF (*Probability Distribution Function*) multiambiente proposto por Fox (2003). Neste modelo, cada célula computacional é dividida em N_e diferentes modos de probabilidade, chamados de ambientes, os quais correspondem a discretização da composição presumida em um número finito de funções delta (δ).

$$f_{\phi}(\Psi; \mathbf{x}, t) = \sum_{n=1}^{N_e} p_n(\mathbf{x}, t) \prod_{\alpha=1}^{N_s} \delta[\Psi_{\alpha} - \langle \phi_{\alpha} \rangle_n(\mathbf{x}, t)] \quad (1)$$

onde f_{ϕ} é a PDF agrupada de todas as variáveis escalares, N_s é o número total de escalares (espécies), p_n é a probabilidade do modo n ou fração volumétrica ocupada pelo ambiente n, e $\langle \phi_{\alpha} \rangle_n$ é a composição média de α correspondente ao ambiente n. A concentração ponderada na fração volumétrica do ambiente é dada por:

$$\langle \mathbf{s} \rangle_n \equiv p_n \langle \phi \rangle_n \quad (2)$$

O transporte das probabilidades dos diferentes ambientes e de massa das espécies, em escoamentos não homogêneos, foi modelada por:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} + \sum_i \left[\langle v_i \rangle \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_i \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial x_i} \right) \right] = \mathbf{G}(\mathbf{p}) + \mathbf{G}_s(\mathbf{p}) \quad (3)$$

$$\frac{\partial \langle \mathbf{s} \rangle_n}{\partial t} + \sum_i \left[\langle v_i \rangle \frac{\partial \langle \mathbf{s} \rangle_n}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_i \frac{\partial \langle \mathbf{s} \rangle_n}{\partial x_i} \right) \right] = \mathbf{M}^n(\mathbf{p}, \langle \mathbf{s} \rangle_1, \dots, \langle \mathbf{s} \rangle_{N_e}) + \mathbf{M}_s^n(\mathbf{p}, \langle \mathbf{s} \rangle_1, \dots, \langle \mathbf{s} \rangle_{N_e}) + p_n \mathbf{S}(\langle \phi \rangle_n) \quad (4)$$

onde \mathbf{G} e \mathbf{M}^n são as taxas de variação de $\mathbf{P} = [P_1, P_2, \dots, P_N]$ e $\langle S \rangle_n$ devido a micromistura, respectivamente; \mathbf{G}_s e \mathbf{M}_s^n são termos adicionais para eliminar a dissipação espúria na equação de transporte da variância da fração de mistura (veja Fox (2003) para mais detalhes); e \mathbf{S} é o termo fonte de geração ou consumo de massa.

Neste trabalho, um modelo de três ambientes foi utilizado para modelar os efeitos de micromistura. Assim, a solução (soluto + solvente) forma o Ambiente 1, o antissolvente representa o Ambiente 2 e a mistura o Ambiente 3. Segundo Marchisio *et al.* (2001 a, b), o uso de três ambientes é suficiente para capturar os efeitos de micromistura e escoamentos não desenvolvidos com precisão satisfatória.

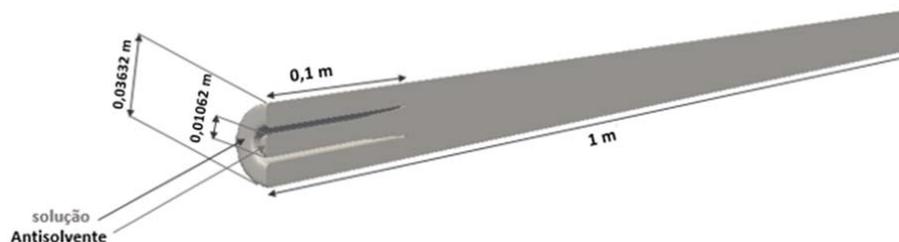
3. ESTUDO DE CASO

O modelo implementado no OpenFOAM foi aplicado na simulação de um cristalizador de geometria coaxial, utilizando a técnica de supersaturação antissolvente, em uma solução de lovastatina (soluto) e metanol (solvente), usando como antissolvente a água. Os dados cinéticos e de solubilidade da lovastatina foram baseados na literatura (Pirkle *et al.*, 2015)

Foram consideradas três razões mássicas de alimentação (razão entre as vazões mássicas de água e solução) iguais a 0,5, 1 e 1,5 para fins de comparação do desempenho do cristalizador. A vazão mássica total de 1,0 kg/s foi mantida constante nas três condições de operação.

Um domínio 3D com simetria no plano $YZ|_{x=0}$ foi utilizado para simular o cristalizador coaxial, conforme apresentado na Figura 1

Figura 1 – Domínio computacional.

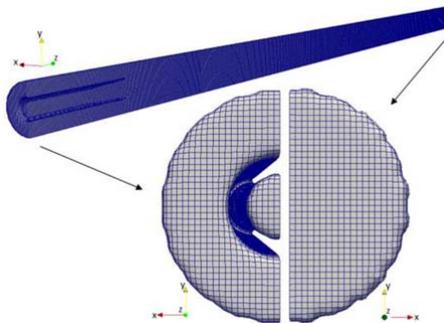


4. SOLUÇÃO NUMÉRICA

As equações do modelo foram implementadas no software OpenFOAM utilizando a linguagem orientada-objeto C++. Foram criadas novas classes para o cálculo das propriedades da mistura, bem como para a solução das equações do modelo de micromistura considerando as propriedades da mistura variáveis.

A malha computacional 3D (Figura 2) foi gerada utilizando as ferramentas blockMesh e snappyHexMesh disponíveis no OpenFOAM. Foi gerada uma malha com 324 mil células com predominância de células hexaédricas, com valores médio e máximo de não-ortogonalidade de 16 e 52, respectivamente.

Figura 2 – Malha computacional.

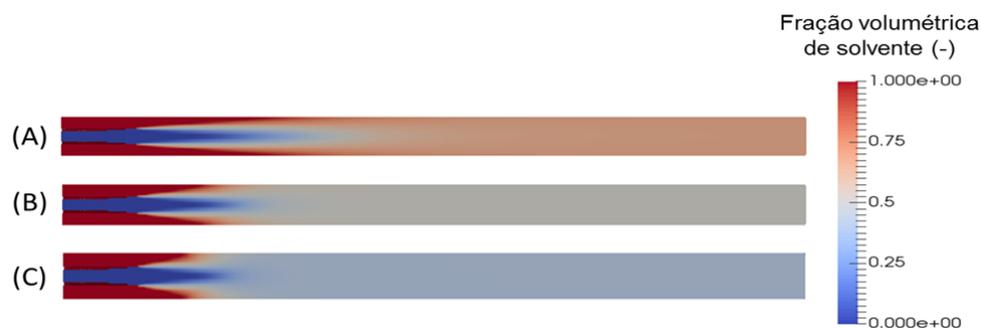


As simulações foram realizadas em regime transiente até que o regime permanente fosse alcançado. Os métodos de discretização implementados para ambos os termos, convectivos e difusivos, foram *unbounded* linear de segunda ordem. O acoplamento pressão velocidade foi realizado utilizando o algoritmo PIMPLE.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3, apresenta a fração volumétrica do solvente (metanol) no plano de simetria YZ para três condições de operação propostas.

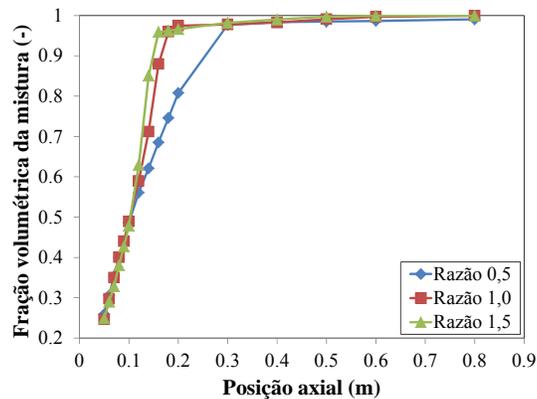
Figura 3 – Fração volumétrica de solvente no plano de simetria YZ para as diferentes razões de alimentação: (A) 0,5; (B) 1,0; e (C) 1,5.



Como pode ser observado na Figura 3, para uma menor razão mássica (0,5) de antissolvente/solução, tem-se uma alta concentração de metanol, enquanto que aumentando esta razão para 1,5, tem-se uma menor concentração de solvente. Levando em consideração o comportamento qualitativo da fração de solvente apresentado na Figura 3, pode-se observar que as condições (B) e (C) demonstram melhor macromistura, podendo ser observado pela ocorrência da mistura em um menor tempo de contato, enquanto que para a condição (A), necessita-se de um maior tempo de residência para que a mesma ocorra.

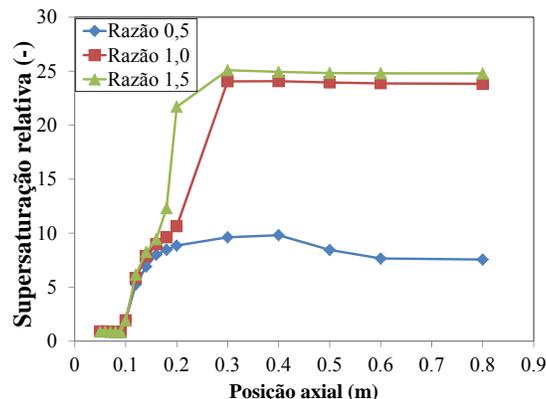
Este comportamento também pode ser observado na micromistura, conforme apresentado na Figura 4, a qual apresenta a média ponderada na massa da fração volumétrica do ambiente 3 (P3) em função da coordenada axial. A partir da Figura 4, é possível observar que o aumento da razão de alimentação antissolvente/solvente faz com que o desempenho do cristalizador com relação à micromistura seja melhor, alcançando uma fração de mistura elevada em menores comprimentos do cristalizador. Este comportamento está relacionado com a maior turbulência gerada pelo aumento da vazão mássica de antissolvente, a qual está diretamente relacionada com a transferência de massa na microescala.

Figura 4 – Fração volumétrica da mistura em função da coordenada axial.



A melhor micromistura observada para as maiores razões de alimentação, aliada a maior fração de antissolvente no cristalizador, fazem com que a supersaturação relativa (força motriz da cristalização) seja maior nestas condições, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Supersaturação relativa em função da coordenada axial.



6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que foi possível implementar o modelo multi-escala e que este foi eficiente na simulação de diferentes condições operacionais. O software compilado com base no OpenFOAM mostrou-se estável em todas as simulações.

Maiores razão de alimentação entre antissolvente/solvente produziram uma melhor macro e micromistura, o que está relacionado com a maior turbulência gerada quando maiores quantidades de antissolvente são alimentadas ao cristalizador.

A melhor micromistura, aliada a maior quantidade de antissolvente, presentes na razões de alimentação de 1,0 e 1,5, proporcionaram maiores valores de supersaturação relativa, a qual é a força motriz da cristalização.

6. REFERÊNCIAS

- Fox, R.O. “Computational Models for Turbulent Reacting Flows”. *Cambridge University Press, Cambridge, U.K.*, 2003.
- KANEKO, S., YAMAGAMI, Y., TOCHIHARA, H., HIRASAWA, I. J. Effect of supersaturation on crystal size and number of crystals produced in antisolvent crystallization. *Chem. Eng. Jpn.* v. 35, p. 1219–1223, 2002.
- MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A.; FOX, R. O. Simulation of turbulent precipitation in a semi-batch Taylor-Couette reactor using CFD. *AIChE J.* v.47, p. 664-676, 2001.
- MARCHISIO, D. L.; FOX, R. O; BARRESI, A. A.; BALDI, G. On the Comparison between Presumed and Full PDF Methods for Turbulent Precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 40, p. 5132-5139, 2001.
- PIRKLE Jr., C.; FOGUTH, L. C.; BRENEK, S. J.; GIRARD, K.; BRAATZ, R. D. Computational fluid dynamics modeling of mixing effects for crystallization in coaxial nozzles. *Chem. Eng. and Proc.: Proc. Int.*, v. 97, p. 213-232, 2015.
- WOO, X. Y.; TAN, R. B. H.; BRAATZ, R. D. Modeling and computational fluid dynamics-population balance equation-micromixing simulation of impinging jet crystallizers. *Cryst. Growth Des.* v. 9, p. 154-164, 2009.