

Estudo fluidodinâmico do desenvolvimento de jato turbulento no escoamento de uma mistura supercrítica

Fluidodynamic Study of Turbulent Jet Development in Supercritical Flow of a Mixture

Mateus Batichotti Silva¹, Caroline Marques Lau², Luis Fernando Grigoletto Hirata³, Maria Luiza Silva Oliveira⁴, Flávia Aparecida Reitz Cardoso⁵

RESUMO

Neste estudo foi investigado o comportamento hidrodinâmico do escoamento e a dispersão do jato de uma solução orgânica em dióxido de carbono pressurizado no contexto do processo conhecido como Supercrítico Antisolvente (SAS), utilizando o modelo de turbulência $k-\omega$. Embora o modelo de turbulência $k-\epsilon$ seja amplamente empregado em processos industriais, incluindo o SAS, a metodologia aqui se destaca ao lidar com problemas de convergência, especialmente em processos com baixos números de Reynolds. A aplicação do método SAS para produzir nanopartículas a partir de uma solução de etanol e β -caroteno, expandindo-as em dióxido de carbono é considerada. A resolução do modelo de turbulência $k-\omega$ aconteceu com o uso do *software* Ansys Fluent 13.0. Regiões de desenvolvimento da supersaturação, dinâmica de nucleação e crescimento de partículas na câmara de precipitação foram observadas. A densidade da mistura usou a equação cúbica de estado de Peng-Robinson. Os resultados destacaram que a morfologia das partículas precipitadas é fortemente influenciada pela velocidade da solução no capilar de expansão. Para garantir a convergência do sistema de equações, empregou-se o método pseudo-transiente com critérios de resíduos da ordem de 10^{-5} e fluxos de massa equilibrados, atingindo a convergência após cerca de 30.000 iterações.

PALAVRAS-CHAVE: SAS, Fluido Supercrítico, Partículas.

ABSTRACT

In this study, we investigated the hydrodynamic behavior of flow and the dispersion of a jet of an organic solution in pressurized carbon dioxide in the context of the process known as Supercritical Antisolvent (SAS), using the $k-\omega$ turbulence model. While the $k-\epsilon$ turbulence model is widely employed in industrial processes, including SAS, our methodology stands out in addressing convergence issues, especially in processes with low Reynolds numbers. We focused on the application of the SAS method to produce nanoparticles from a solution of ethanol and β -carotene, expanding them in carbon dioxide. The resolution of the $k-\omega$ turbulence model was performed using Ansys Fluent 13.0 software. We identified regions of supersaturation development, enhancing our understanding of particle nucleation and growth dynamics in the precipitation chamber. We calculated the mixture density based on the Peng-Robinson cubic equation of state. Our results highlighted that the morphology of precipitated particles is strongly influenced by the solution velocity in the expansion capillary. To ensure the convergence of the equation system, we employed the pseudo-transient method with residual criteria of 10^{-5} and balanced mass flows, achieving convergence after approximately 30,000 iterations.

KEYWORDS: SAS, Supercritical Fluid, Particles.

¹ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: mateusbaticotti@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 5288330053446144.

² Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: carolinelau@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0698228494830562.

³ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: luishirata@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0144651492801182.

⁴ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: marialuizaoliveira@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 8330537680863440.

⁵ Docente no Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil. E-mail: reitz@utfpr.edu.br. ID Lattes: 2663975071704461.



INTRODUÇÃO

O uso de fluido supercrítico FSC, permite a produção de partículas ultrafinas de uma grande variedade de produtos da indústria farmacêutica e de alimentos em escala micro e nanométrica e, frente aos métodos clássicos de precipitação oferece melhor controle de propriedades como o tamanho e a morfologia do produto a ser precipitado considerado. Tais propriedades características podem ser melhoradas otimizando parâmetros como: vazão de antissolvente e de solução, pressão e temperatura de operação, bem como a geometria da câmara de precipitação e capilares de injeção. Propriedades físicas dos FSC tais como a sua densidade e solubilidade podem ser manipuladas variando as condições de temperatura, pressão e composição de espécies. Os mecanismos de precipitação utilizando FSC ainda não foram sistematicamente estudados e conhece-se muito pouco à respeito dos efeitos da fluidodinâmica nesta forma de processamento de materiais.

O processo SAS é operado acima do ponto crítico da mistura, sob estas condições de temperatura e pressão o antissolvente é completamente miscível com o solvente. Na saída do tubo capilar de injeção é criada alta supersaturação na mistura, que dá início ao processo de nucleação e crescimento das partículas. Devido a maior sensibilidade da cinética de nucleação à supersaturação, do que ao crescimento dos cristais, a variação da nucleação controla a precipitação à alta supersaturação.

Com base nestas considerações, este estudo pretende fornecer uma contribuição no que diz respeito à avaliação da dinâmica da nucleação e o crescimento de partículas dentro da câmara de precipitação.

METODOLOGIA

A câmara de precipitação do aparato SAS, que é objeto de modelagem neste trabalho possui um volume de 210 mL e é dotada de uma entrada de CO₂ com diâmetro de 2,5 mm em sua lateral superior, juntamente com uma entrada de solução de 0,125 mm de diâmetro, localizada no centro da câmara. O projeto da câmara de precipitação foi adaptado do trabalho de Cardoso et al. (2008), que utilizou etanol como solvente orgânico a uma temperatura de 313 K e uma pressão de 130 bar.

A determinação da densidade da mistura faz uso da equação de estado de Peng-Robinson. Neste estudo, duas formas desta equação de estado são empregadas. A primeira forma, na sua representação cúbica, emprega uma regra de mistura quadrática de van der Waals. Uma segunda abordagem considera a densidade da mistura, obtida a partir das equações de Peng-Robinson, expressa como um polinômio de quarta ordem, interpolado em função da fração mássica de CO₂ (CARDOSO et al., 2008).

Esta formulação da equação de estado foi empregada na resolução do sistema resultante de equações em regime isotérmico. Foram avaliados ambos os casos da equação de estado para investigar a relação entre a densidade da mistura de fluidos supercríticos, pressão, temperatura e fração mássica de CO₂.

As equações de conservação modelam o escoamento compressível, turbulento e em regime permanente da mistura ternária composta por soluto, etanol e CO₂. Utilizou-se o modelo de turbulência fechado k- ω em conjunto com a técnica de média ponderada pela massa (média de Favre) para separar as flutuações turbulentas do fluxo médio.

Considerou-se um coeficiente de difusão do sólido no FSC, $\Gamma = 0$, e concentração inicial de soluto (β -caroteno) em etanol $c_0 = 10$ mg/mL. Foi criada uma malha computacional tridimensional composta por 1.201.665 elementos tetraédricos.

RESULTADOS

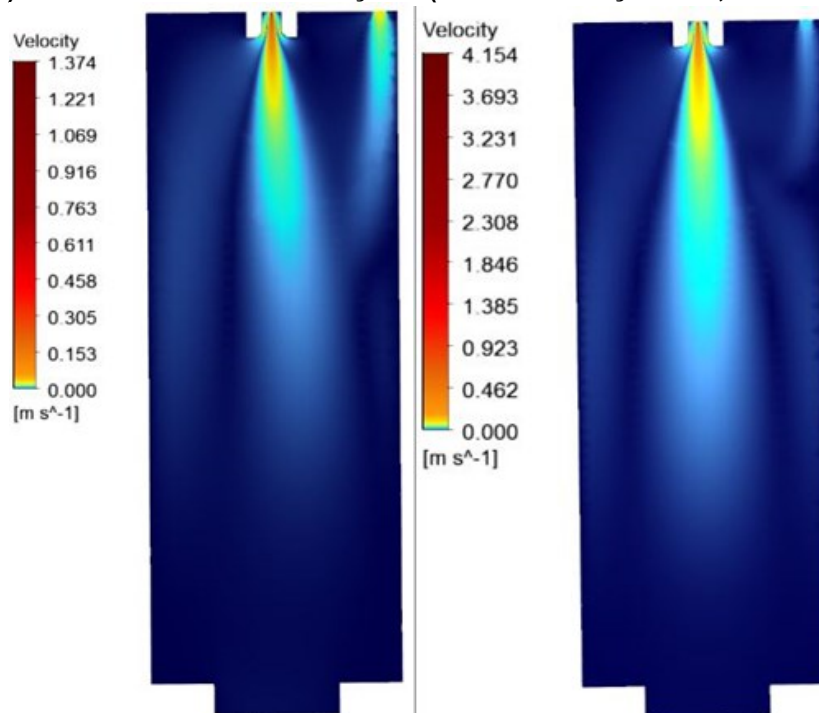
DENSIDADE DE MISTURA

Foram comparadas as condições para o escoamento isotérmico com a densidade da mistura dada pelo polinômio de quarta ordem dependente da fração mássica de CO_2 , e o modelo não isotérmico com a densidade da mistura descrita pela equação de Peng-Robinson na sua forma cúbica. A primeira equação foi utilizada para resolver os outros casos, visto que a variação de temperatura e pressão para as condições consideradas no interior do vaso de precipitação foram desprezíveis.

VELOCIDADE DE JATO DE SOLUÇÃO

Observa-se que com o aumento da vazão de solução, a velocidade do jato aumenta conforme a Figura 1, dificultando o contato do antissolvente com a solução, ou seja, menos antissolvente está entrando em contato com a solução (Franceschi et al. 2008; He et al. 2004).

Figura 1: (a) Perfil de velocidade condição 1 (vazão da solução = 6,56 mL/min).
(b) Perfil de velocidade condição 2 (vazão da solução = 19,56 mL/min).



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

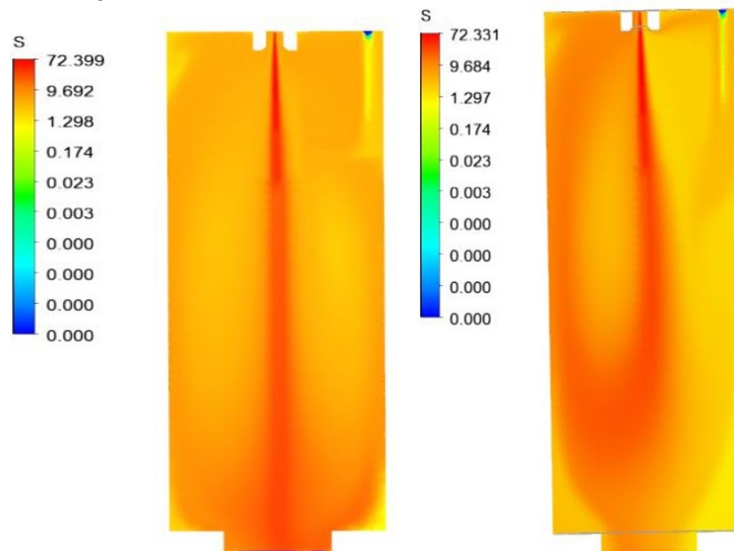
VAZÃO DE ANTISSOLVENTE

Segundo a literatura de trabalhos experimentais (BADENS et al., 2005; BRISTOW et al., 2001), a altas vazões de CO₂, mantendo-se constante a vazão de solução, o tamanho e distribuição de tamanhos de partículas precipitadas no processo SAS diminuem, possivelmente porque a quantidade de CO₂ alimentado é aumentada, bem como sua velocidade no interior da câmara o que resulta numa mais rápida transferência de massa entre o jato de solução e o antissolvente, o que torna favorável a extração do solvente e promove altas taxas de nucleação, resultando na formação de pequenas e uniformes partículas. He et al. (2004) observou que aumentando a vazão de CO₂ na precipitação de ephedrine pela técnica SAS, estabeleceu que o aumento na vazão de CO₂ resulta no aumento da energia cinética da atomização do gás denso pela intensa mistura do CO₂, intensificando a interação entre CO₂ e solução resultando na formação de gotas de pequenos diâmetros.

SUPERSATURAÇÃO

A Figura 2 apresenta uma área de maior supersaturação (S) na câmara para a condição 1, indicando mais elevadas taxas de nucleação nestas condições (FRANCESCHI et al., 2008). Segundo o qual, mantendo constante a vazão de CO₂ e aumentando o escoamento de solução resulta num aumento no tamanho de partícula, possivelmente pelo fato de que, neste caso, há mais solvente e menos CO₂ e assim, a transferência de massa é mais lenta e a supersaturação é menor.

Figura 2: (a) Perfil de supersaturação condição 1 (vazão da solução = 6,56 mL/min).
(b) Perfil de supersaturação condição 2 (vazão da solução = 19,56 mL/min).



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Vale ressaltar que a supersaturação é uma grandeza física que descreve a condição de uma solução que contém mais soluto do que seria termodinamicamente estável em determinadas condições. É uma medida da concentração de uma substância em excesso em relação à sua solubilidade em uma dada temperatura e pressão. A supersaturação é

frequentemente expressa como uma relação entre a concentração real do soluto na solução e sua solubilidade máxima naquelas condições específicas. Esta condição resulta numa menor taxa de nucleação e maior crescimento e alargamento na distribuição de tamanho de partículas devido à diferentes crescimentos dos cristais formados.

CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um modelo para descrever o processo de precipitação do soluto (β -caroteno) utilizando a técnica SAS (Supercritical Antisolvent). Este modelo abrange submodelos de mistura e precipitação, conhecidos como QMoM (Quadrature Method of Moments), para analisar os fenômenos que ocorrem durante a mistura dentro do precipitador. Diversos bicos e câmaras diferentes foram testados, e os resultados obtidos com o modelo foram validados utilizando dados experimentais fornecidos por Tavares Cardoso et al. (2008). As previsões do modelo se mostraram consistentes com os dados experimentais em todos os cenários analisados.

Os próximos passos deste estudo envolverão a validação adicional do modelo em uma ampla variedade de condições operacionais. Especificamente, serão investigados os casos em que a composição da mistura afeta a precipitação. Além disso, um acompanhamento deste estudo explora o intervalo ótimo do número de Reynolds para cada geometria, a fim de evitar os efeitos da turbulência, resultando na obtenção de um produto final com qualidade otimizada.

Agradecimentos

Agradeço imensamente à professora Flávia Aparecida Reitz Cardoso pelas oportunidades e por abrir caminho para a pesquisa no ambiente de ensino médio. Agradeço também ao time de pesquisa que comigo foi até o fim do caminho.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BADENS, E.; BOUTIN, O.; CHARBIT, G. Laminar jet dispersion and jet atomization in pressurized carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, p. 81-90, 2005.

BALDYGA, J.; CZARNOCKI, R.; SHEKUNOV, B. Y.; SMITH, K. B. Particle formation in supercritical fluids- Scale-up problem. **Chemical Engineering Research and Design**, v.88, p. 331-341, 2010.



BRISTOW, S.; SHEKUNOV, T.; SHEKUNOV, B. Y.; YORK, P. Analysis of the supersaturation and precipitation process with supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, p. 257-271, 2001.

CARDOSO, M. A. T.; CABRAL, J. M. S.; PALAVRA, A. M. F.; GERALDESA, V. CFD analysis of supercritical antisolvent (SAS) micronization of minocycline hydrochloride. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p.247-258, 2005.

FRANCESCHI, E.; KUNITA, M. K.; TRES, M. V.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; FERREIRA, S. R. S.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior and process parameters effects on the characteristics of precipitated theophylline using carbon dioxide as antisolvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, p. 8-20, 2008.

HE, W. Z.; SUO, Q. L.; JIANG, Z. H.; SHAN, A.; HONG, H. L. Precipitation of ephedrine by SEDS process using a specially designed prefilming atomizer. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 31, p. 101-110, 2004.

REHMAN, M.; SHEKUNOV, B.Y.; YORK, P. Solubility and precipitation of nicotinic acid in supercritical carbon dioxide. **Journal Pharmacy Science**, v. 90, p. 1570-1582, 2001.

SUBRA, P.; LAUDANI, C. G.; VEGA-GONZÁLEZ, A.; REVERCHON, E. Precipitation and phase behavior of theophylline in solvente-supercritical CO₂ mixtures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, p. 95-108, 2005.