



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DO ESCOAMENTO TURBULENTO DE FLUIDO
SUPERCRÍTICO EM TUBO CAPILAR APLICADO À
PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.

Maringá , PR

Outubro de 2013

Regiani Aparecida de Almeida

ESTUDO DO ESCOAMENTO TURBULENTO DE FLUIDO SUPERCRÍTICO EM TUBO CAPILAR APLICADO À PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.

Tese apresentada ao programa de Pós graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: desenvolvimento de processos.

Orientador:

Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral (UEM)

Co-Orientador:

Prof. Dr. Henry França Meier (FURB)

Co-Orientador:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (UNICAMP)

Maringá, PR

Almeida, Regiani Aparecida de

Estudo do escoamento turbulento de fluido supercrítico em tubo capilar aplicado à produção de nanopartículas / Regiani Aparecida de Almeida ; orientador, Vladimir Ferreira Cabral ; co-orientador, Henry França Meier. - Maringá: PR, 2013.

xx, 182 p.:il. color;31cm.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Fluido Supercrítico. 3. Supersaturação. 4. Modelagem Matemática. 5. Fluidodinâmica Computacional. I. Ferreira Cabral, Vladimir. II. França Meier, Henry. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Dedico este trabalho à minha
mãe Maria pelo amor,
companheirismo e dedicação
incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me proporcionar a oportunidade de encontrar a pessoa certa no momento adequado e o discernimento de poder apreciar a maneira pela qual, cada uma pode oferecer um pouquinho de si em cada ato.

Agradeço ao meu orientador Professor Vladimir Ferreira Cabral pelo convite ao desenvolvimento do trabalho. Ao professor Lúcio Cardoso Filho pelo apoio constante e confiança. Ao professor Henry França Meier pela orientação, amizade, apoio técnico e acolhida no Departamento de Engenharia Química da FURB. Ao professor Dirceu Noriler pelo direcionamento do trabalho e grande ajuda na escrita das subrotinas.

Agradeço à meu companheiro de todos os momentos, Ricardo V. de Paula Rezende pelo amor, por acreditar que sou capaz de ultrapassar certos obstáculos mesmo quando me parecem impossíveis, pelas músicas, pela alegria. Pelas inúmeras discussões sobre o trabalho, pela ajuda com algumas belas figuras deste texto e pela orientação constante, sem as quais este não seria possível. Eu te amo!

Agradeço aos amigos de agora e aqueles de muito tempo, a todos os amigos do curso pelo companheirismo e ajuda, pelos momentos de descontração e de superação.

Agradeço à coordenadora do Programa de Pós Graduação professora Gisella Maria Zanin, ao professor Marcelino Luiz Gimenes e a secretária Marilza Nery pela ajuda com a parte burocrática e compreensão quando não pude cumprir com alguma norma por conta de limitação física.

Finalmente agradeço à minha família pelo companheirismo, apoio constante e confiança. Por me ajudarem a ir e vir, por se preocuparem com os pequenos e importantes detalhes e me proporcionarem sempre oportunidade de crescer.

EPÍGRAFE

“ No fim tu hás de ver que as coisas mais leves são
as únicas que o vento não conseguiu levar:
um estribilho antigo,
um carinho no momento preciso,
o folhear de um livro de poemas,
o cheiro que tinha um dia o próprio vento...”

Mário Quintana

RESUMO

Processos que empregam fluido em estado supercrítico como a técnica SAS ou *Supercritical Antisolvent* que utilizam CO₂ como antissolvente para a precipitação de partículas em escala micro e nanométrica permitem o processamento de uma grande variedade de produtos de alta qualidade da indústria farmacêutica e de alimentos. Apresentam vantagens em relação a outras técnicas de recristalização como: a precipitação de compostos termo sensíveis, a obtenção de partículas de pequenos tamanhos com formato esférico, desejável em muitas aplicações, e a facilidade na separação do solvente orgânico. Porém, a garantia da obtenção de partículas com forma e características biofísicas desejáveis está relacionada com uma combinação de parâmetros de operação do processo que sejam adequados a cada sistema solvente orgânico-soluto considerado. Tal combinação de parâmetros constitui um grande desafio no controle do processo. É conhecido que com a variação de parâmetros como: vazão do antissolvente e da solução, pressão e temperatura de operação, geometria da câmara de precipitação e de capilares de injeção, é possível variar propriedades como a densidade e a solubilidade de uma mistura em condições supercríticas, facilitando o controle sobre o tamanho e a forma das partículas precipitadas. Visto que os mecanismos de precipitação utilizando fluidos supercríticos ainda não foram sistematicamente estudados e pouco ainda se conhece à respeito do comportamento fluidodinâmico da mistura supercrítica e seus efeitos sobre o tamanho e a forma das partículas cristalizadas, o presente trabalho tem por objetivo a proposição de um estudo da dinâmica do escoamento em condições supercríticas numa câmara SAS de precipitação de partículas, tal estudo é realizado a partir da solução de um modelo matemático proposto envolvendo as variáveis que descrevem o escoamento em tais condições. A solução do sistema de equações diferenciais parciais que modelam o processo é obtida numericamente empregando o simulador comercial ANSYS FLUENT. Quatro casos de câmaras com dimensões e sistemas de injeção distintos foram escolhidos na literatura, sendo dois casos bidimensionais e dois tridimensionais. Foi analisado como as variações das condições de operação (geometria da câmara, pressão e vazões de antissolvente) relacionam-se às tendências experimentais de tamanhos e qualidade de partículas relatadas na literatura. A comparação entre os resultados bi e tridimensionais indicam que a aproximação 2D possibilita responder questões sobre a influência de parâmetros do processo na qualidade das partículas de forma computacionalmente rápida, entretanto, a abordagem 3D revela que os padrões são mais complexos, a influência dos parâmetros é mais bem detalhada neste caso e esta abordagem deve ser preferida quando possível. Observou-se que para câmaras de menor comprimento o escoamento junto à parede inferior é mais rápido e com maiores gradientes de velocidade, o que pode explicar a formação de maiores aglomerados de partículas observados experimentalmente. A identificação da fronteira do jato permitiu localizar as possíveis regiões de nucleação de partículas, o que é corroborado pelos perfis de supersaturação. Estes perfis indicaram regiões de nucleação bastante distintas ao se variar a vazão de solução na câmara de precipitação.

Palavras Chave: Fluido supercrítico, Supersaturação, Modelagem Matemática, Fluidodinâmica Computacional.

Study of turbulent flow in capillary supercritical fluid applied to the production of nanoparticles

ABSTRACT

Processes that employ Supercritical fluid as the SAS technique or Supercritical Antisolvent using Supercritical CO₂ as Antisolvent to the precipitation of particles, in micro and nanoscales, allow to process a wide variety of high quality products from the pharmaceutical and food industry. They have advantages over other recrystallization techniques to produce particles of small size with spherical shapes as precipitation heat sensitive compounds, which are desirable in many applications and easy to separate of the organic solvent. However, the guarantee of obtaining particles with beneficial biophysical characteristics and shapes is related to a combination of operating process parameters of each solute-organic solvent system under consideration. This combination of parameters is a great defiance in the process control. It is known that by varying the antisolvent and solution flow rates, operating pressure and temperature, the chamber geometry and capillary injection tube is possible to vary properties such as density and solubility in supercritical conditions of the mixture. Thus, it is feasible to enhance the control over the precipitated particles' size and shape. Indeed, the mechanisms of precipitation using supercritical fluids have not been systematically studied and a little is known about the fluid dynamic behavior of supercritical mixture and its effects on the particles' size and shape. This work proposes a study about flow dynamics in supercritical conditions, in a SAS - precipitation chamber. The research is based on the solution of a mathematical model involving the variables that describe the flow in such conditions. The system of partial and differential equations that model the process is numerically solved by employing the ANSYS FLUENT commercial code. Four cases of chambers with dimensions and different injection systems were chosen from the literature: two two-dimensional and two three-dimensional cases. It was analyzed how the variations, in the operating conditions (geometry of the chamber, pressure and flow rates of antisolvent), correlate to the trends of experimental particle size and morphology as reported in the literature. A comparison among the results has pointed out that two and three dimensional approaches allow the 2D to answer questions about the influence of the process parameters on the quality of shaped particles, with few computational efforts. However, the 3D approach has shown more complex patterns, the influence of the parameters is better detailed in this case, and this method should be selected when possible. It was observed that the fluid flows faster along the bottom wall with a greater velocity of gradients, in the shorter chambers length, and this may explain the formation of larger particles clusters experimentally observed. The tracking of the jet boundary allowed locating the possible regions of particle nucleation. This was corroborated by the supersaturation profiles that revealed very distinct nucleation regions in the precipitation chamber.

Key-words: Supercritical Fluid, Supersaturation, Mathematical Modeling, Computational Fluid Dynamics.

Lista de Figuras

FIGURA 1.1: APLICABILIDADE DE NANOMATERIAIS. (A) NANOPARTÍCULAS DE LACTOFERRINA BOVINA LIOFILIZADA USADA PARA CONTROLAR OS NÍVEIS DE FERRO EM FLUIDOS CORPORAIS (BALCÃO <i>ET AL.</i> , 2013). (B) NANOENCAPSULAMENTO: APRISIONAMENTO DE MOLÉCULAS DE UMA SUBSTÂNCIA DENTRO DE NANOPARTÍCULAS BIODEGRADÁVEIS. FONTE: HTTP://WWW.USP.BR/	2
FIGURA 1.2: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO SAS.	4
FIGURA 1.3 : DIVERSIDADE DE SOLUTOS PRECIPITADOS. (A) NANOPARTÍCULAS DE ACETATO DE GADOLÍNIO (CONFERE RESISTÊNCIA QUÍMICA, MECÂNICA E TÉRMICA À MATERIAIS COMO TELEVISORES E TELAS DE COMPUTADOR) (DE MARCO E REVERCHON, 2011) . (B) PARTÍCULAS DE PARACETAMOL (ANALGÉSICO) (BAŁDYGA <i>ET AL.</i> , 2010).....	7
FIGURA 2.1: DIAGRAMA DO EQUILÍBRIO L-V DO SISTEMA BINÁRIO CO ₂ -DIMETHYLSULFOXIDE (DMSO) À T=398.5[K]. REGIÕES: A=CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS, B=CONDIÇÃO DE GÁS SUPERCRÍTICO, C =REGIÃO DE DUAS FASES, D = LÍQUIDO EXPANDIDO (REVERCHON <i>ET AL.</i> , 2011).	14
FIGURA 2.2: NÚCLEO E QUEBRA DO JATO: (A) SOLVENTE DMSO. (B) SOLVENTE ACETONA. (16 MPA, 316 K) (REVERCHON <i>ET AL.</i> , 2010. E (C) JATO DE DICLOROMETANO EM CO ₂ À 308 K E 8MPA (BADNS <i>ET. AL.</i> , 2005).	16
FIGURA 2.3: ANÁLISE DA DINÂMICA DO JATO DE SOLUÇÃO. (A) PERFIL DE VELOCIDADE AXIAL. (B) CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE ORGÂNICO. PARA AS CONDIÇÕES : T=308 K, P=15 MPA , C ₀ =5G/L, $\dot{m}_{co_2} = 4,5kg / h$ E $\dot{m}_{sol} = 0,3kg / h$ (MARTÍN <i>ET AL.</i> , 2004).....	17
FIGURA 2.4: (A) PERFIL DE SUPERSATURAÇÃO. (B) VARIAÇÃO DO CAMPO DE PRECIPITAÇÃO AO LONGO DA CÂMARA (MARTÍN <i>ET AL.</i> , 2004).	18
FIGURA 2.5: PADRÃO DE ESCOAMENTO NA CÂMARA NO APARATO SEDS, (HENCZKA <i>ET AL.</i> , 2005).	19
FIGURA 2.6: DESENVOLVIMENTO DA SUPERSATURAÇÃO E TAXA DE NUCEAÇÃO NO APARATO SEDS (HENCZKA <i>ET AL.</i> , 2005).	19
FIGURA 2.7: CAMPOS INSTANTÂNEOS DO PLANO MÉDIO CENTRAL DA CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO. (A) FRAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL E (B) TAXA DE SUPERSATURAÇÃO. FONTE: (ERRIGUIBLE <i>ET AL.</i> , 2013).....	21
FIGURA 2.8: PERFIS DE SUPERSATURAÇÃO. (A) SUPERSATURAÇÃO E NÚMERO DE PARTÍCULAS DENTRO DO PRECIPITADOR PARA UM CAPILAR DE DIÂMETRO 100 μ M; (B) SUPERSATURAÇÃO E NÚMERO DE PARTÍCULAS DENTRO DO PRECIPITADOR PARA UM CAPILAR DE DIÂMETRO 1MM. FONTE: SIERRA-PALLARES, (2012).....	24
FIGURA 2.9: PERFIL DE TEMPERATURA NA CÂMARA SEDS, (HENCZKA <i>ET AL.</i> , 2005).	32
FIGURA 2.10: INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE CO ₂ (V _c) E PRESSÃO. (A) E DA VAZÃO DE SOLUÇÃO (V _s) E PRESSÃO (B). FONTE: (HE <i>ET AL.</i> 2004).....	33
FIGURA 3.1: DIAGRAMA DE FASES TIPO P VS T.	37
FIGURA 3.2: MÉDIA TEMPORAL \bar{u} PARA A VARIÁVEL VELOCIDADE E SUA FLUTUAÇÃO U, ADAPTADO DE (WILCOX, 1993).	42
FIGURA 3.3: ENTRANHAMENTO E PERFIL DE VELOCIDADE EM UM JATO. FONTE: ADAPTADO (CUSHMAN-ROISIN, 2013).....	45
FIGURA 3.4: DIAGRAMA DE <i>ENERGIA LIVRE</i> VS. R PARA O RAIO DE UM NÚCLEO CRÍTICO.	56
FIGURA 4.1: MALHA SUBDIVIDINDO UM DOMÍNIO BIDIMENSIONAL DA REGIÃO DE ENTRADA DE UMA CÂMARA SAS.	59
FIGURA 4.2: CÉLULA ELEMENTAR PARA BALANÇOS DE CONSERVAÇÃO.....	61
FIGURA 4.3: ESQUEMA DE SOLUÇÃO EMPREGADO PELO SOLVER SEGREGADO (FLUENT, 2010).	66
FIGURA 4.4: ESQUEMA DE CONVERGÊNCIA EMPREGADO PELO SOLVER ACOPLADO (FLUENT, 2010). .	68
FIGURA 4.5: GEOMETRIA BIDIMENSIONAL DA CÂMARA SAS.....	69
FIGURA 4.6: VISTA DA MALHA 1 DA CÂMARA SAS COM 18,0X10 ³ ELEMENTOS.	70
FIGURA 4.7: REGIÃO DE REFINO PARA A MALHA 1 NA SAÍDA DO CAPILAR DE INJEÇÃO.....	71
FIGURA 4.8: MALHA 4 DA CÂMARA BIDIMENSIONAL E CAPILAR DE 98MM COM DETALHE DA REGIÃO DA SAÍDA DO CAPILAR.	71

FIGURA 4.9: CÂMARA 1 TRIDIMENSIONAL. (A) GEOMETRIA; (B) MALHA.....	72
FIGURA 4.10: MALHA DA CÂMARA 1. (A) REGIÃO DA TAMPA; (B) REGIÃO DO CENTRO POR UM PLANO DE CORTE CENTRAL; (C) DETALHE DA SAÍDA DO CAPILAR POR UM PLANO DE CORTE.....	73
FIGURA 4.11: CÂMARA 2. (A) GEOMETRIA COM ENTRADA COAXIAL DE CO ₂ E SOLUÇÃO; (B) MALHA....	74
FIGURA 4.12: ASPECTOS DOS ELEMENTOS INTERNOS DA MALHA. (A) VISTA DA MALHA DA CÂMARA POR UM PLANO DE CORTE CENTRAL; (B)VISTA DA MALHA DA REGIÃO DA SAÍDA DO CAPILAR POR UM PLANO DE CORTE CENTRAL; (C) VISTA DA MALHA DO TUBO DE SAÍDA POR UM PLANO DE CORTE CENTRAL.....	75
FIGURA 4.13:DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROTOCOLO DE SIMULAÇÃO APLICADO AOS OS CASOS RESOLVIDOS NESTE TRABALHO.....	80
FIGURA 5.1: DIFERENCIAL DE P PARA CO ₂ PURO.....	85
FIGURA 5.2:DIFERENCIAL DE P PARA Y ₁ =0,17 DE ETANOL.....	86
FIGURA 5.3: VARIAÇÃO DE DP COM DT. (A) DT=±5K ; (B) DT=±10K.....	87
FIGURA 5.4:VARIAÇÃO DE DP COM A PRESSÃO PARA P ₀ =130 BAR E T ₀ =313 K E Y ₁ =0,17. (A) DP=±10K; (B) DP=±30K.....	88
FIGURA 5.5:DIFERENCIAL DE P PARA Y ₁ ~0,01 DE ETANOL E: (A)DT=±5 K E DP~0 BAR; (B) DT=±0 K E DP~0 BAR.....	89
FIGURA 5.6: VARIAÇÃO DE DP COM DT PARA DP=10 [BAR] FIXA; E VARIAÇÃO DE DP COM DP PARA DT=10 [K] FIXA, AMBAS PARA A FRAÇÃO MÁSSICA FIXA DE ETANOL Y ₁ =0,01.....	89
FIGURA 5.7: SIMULAÇÃO BIDIMENSIONAL: A PARTIR DA GEOMETRIA 3D É GERADO UM SEMIPLANO CENTRAL PARA A GERAÇÃO DA GEOMETRIA 2D. (A) CÂMARA TRIDIMENSIONAL; (B) GEOMETRIA BIDIMENSIONAL DA CÂMARA SAS.....	91
FIGURA 5.8: PERFIS DA MAGNITUDE DA VELOCIDADE DA MISTURA PARA AS QUATRO MALHAS EMPREGADAS.....	93
FIGURA 5.9: ASPECTO DAS MALHAS NA REGIÃO DE DESENVOLVIMENTO DO JATO DE SOLUÇÃO.....	93
FIGURA 5.10: ABERTURA DO JATO DE SOLUÇÃO PARA O CAPILAR DE 20 MM DE COMPRIMENTO.....	95
FIGURA 5.11: ABERTURA DO JATO DE SOLUÇÃO PARA O CAPILAR DE 98 MM DE COMPRIMENTO.....	96
FIGURA 5.12: PERFIL DE VELOCIDADE E ÂNGULO DE ABERTURA (~15°) DO JATO DE SOLUÇÃO PARA UMA CÂMARA TRIDIMENSIONAL.....	97
FIGURA 5.13: REGIÕES DAS CÂMARAS DE PRECIPITAÇÃO ONDE ST _K <<1 PARA AS CONDIÇÕES T ₀ =313 K, P ₀ =120 BAR E R=1/20. (A) CÂMARA 1 E; (B) CÂMARA 2.....	99
FIGURA 5.14: LINHAS DE CORRENTE NA CÂMARA 2-DELIMITAÇÃO DA FRONTEIRA DO JATO DE SOLUÇÃO.....	100
FIGURA 5.15: VARIAÇÃO DA VELOCIDADES PELA LINHA CENTRAL DA GEOMETRIA DA CÂMARA 1, ONDE X/L > 1 É A REGIÃO DA CÂMARA.....	101
FIGURA 5.16: INTENSIDADE DE TURBULÊNCIA PARA P ₀ =80 BAR. (A) R=1/20; (B) R=1/40.....	102
FIGURA 5.17: COMPARAÇÃO DOS PERFIS DE VELOCIDADES PELA LINHA CENTRAL DA GEOMETRIA DA CÂMARA 2, ONDE X/L > 1 É A REGIÃO DA CÂMARA.....	103
FIGURA 5.18: TRAJETÓRIAS DE LINHAS DE CORRENTE PARA AS CÂMARAS 1 E 2 COLORIDAS PELO TEMPO.....	104
FIGURA 5.19: DISTRIBUIÇÃO DE FRAÇÃO DE MISTURA NA CÂMARA 2 EM P ₀ =120 BAR. (A) RAZÃO ENTRE VAZÕES R=1/20; (B) RAZÃO ENTRE VAZÕES R=1/40.....	105
FIGURA 5.20: INTENSIDADE DE SEGREGAÇÃO P ₀ =120 BAR. A) DISTRIBUIÇÃO DE I _S ; B) CONTORNOS DE I _S NA REGIÃO DO CAPILAR.....	106
FIGURA 5.21: VARIÂNCIA DA FRAÇÃO DE MISTURA. (A) P ₀ =120 BAR, R = 1/40; (B) ZOOM DA REGIÃO DO CAPILAR.....	107
FIGURA 5.22: PADRÃO DE ESCOAMENTO NA CÂMARA 2 E PERFIL DE VELOCIDADE PARA CAPILAR DE 20 MM, P ₀ =130 BAR.....	108
FIGURA 5.23: PADRÃO DE ESCOAMENTO NA CÂMARA 2 E PERFIL DE VELOCIDADE PARA CAPILAR DE 98 MM.....	109
FIGURA 5.24: COMPARAÇÃO DO JATO DE SOLUÇÃO EMPREGANDO CAPILARES DE: (A) 100µM ; (B) 240 µM.....	110
FIGURA 5.25: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA CÂMARA 2 PARA QUATRO CONDIÇÕES DE PRESSÃO E RAZÃO ENTRE VAZÕES ESTUDADAS.....	111

FIGURA 5.26: CAMPO DE TEMPERATURA APÓS INSERIDO O TERMO CALOR DE MISTURA $T_0=313\text{ K}$, $P_0=130\text{ BAR}$ E $R=1/40$	112
FIGURA 5.27: CAMPOS DE PRESSÃO NO INTERIOR DA CÂMARA 2 PARA QUATRO CONDIÇÕES DE P_0 E R SIMULADAS COM $T_0=313\text{ K}$	113
FIGURA 5.28: VARIAÇÃO DE DENSIDADE PARA A CÂMARA 1 PARA QUATRO CONDIÇÕES DE P_0 E R SIMULADAS E COM $T_0=313\text{ K}$	114
FIGURA 5.29: VARIAÇÃO DE DENSIDADE PARA A CÂMARA 2 PARA QUATRO CONDIÇÕES DE P_0 E R SIMULADAS E COM $T_0=313\text{ K}$	115
FIGURA 5.30: COMPARAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE FRAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL VELOCIDADE DE INJEÇÃO DE 4M/S. A) ERRIGUILE ET AL. (2013); B) ESTE TRABALHO.....	117
FIGURA 5.31: REGIÕES DA CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO DADAS POR PLANOS DE CORTE CENTRAIS ONDE O NÚMERO DE STOKES É MENOR QUE A UNIDADE PARA OS DOIS CASOS DA TABELA 5.2.	118
FIGURA 5.32: CONTORNOS DE VELOCIDADE POR UM PLANO CENTRAL.....	119
FIGURA 5.33: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO B-CAROTENO PRECIPITADO NAS VAZÕES DE SOLUÇÃO DE 1 ML/MIN E 4 ML/MIN PARA $P_0=80\text{ BAR}$, $T_0=313,15\text{ K}$ (FRANCESCHI, 2009).....	120
FIGURA 5.34: DELIMITAÇÃO DO JATO DE SOLUÇÃO A PARTIR DAS LINHAS DE CORRENTE, CASO 1..	121
FIGURA 5.35: DELIMITAÇÃO DO JATO DE SOLUÇÃO A PARTIR DAS LINHAS DE CORRENTE, CASO 2..	122
FIGURA 5.36: VETORES E CONTORNO 3D COLORIDO PELA VELOCIDADE PARA O CASO 1.....	123
FIGURA 5.37: VETORES E CONTORNO 3D COLORIDO PELA VELOCIDADE PARA O CASO 2.....	123
FIGURA 5.38: PADRÃO DO ESCOAMENTO VETORIAL E SUPERFÍCIE DE CONTORNO DE VELOCIDADE.	124
FIGURA 5.39: PADRÃO DE ESCOAMENTO DA PARTE SUPERIOR DA CÂMARA PARA OS CASOS 1 E 2.	125
FIGURA 5.40: PERFIL DE VELOCIDADE NORMALIZADA PELO SEU VALOR MÁXIMO V/V_{MAX} E DE FRAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL PELA LINHA CENTRAL DA CÂMARA.....	126
FIGURA 5.41: NÚMERO DE PÉCLET $Pe < 1$. (A) CASO 1; (B) CASO 2.....	127
FIGURA 5.42: LINHAS DE CORRENTE COLORIDAS PELA FRAÇÃO MÁSSICA DE CO_2 . (A) CASO 1; (B) CASO 2.....	129
FIGURA 5.43: SUPERSATURAÇÃO. (A) CASO 1; (B) CASO 2.	130
FIGURA 5.44: INJEÇÃO DE PARTÍCULAS. (A) PONTO DE INJEÇÃO DE PARTÍCULAS. (B) ÂNGULO DE ABERTURA DO CONE DE INJEÇÃO E ÂNGULO DE DISPERSÃO (REZENDE, 2008).....	132
FIGURA 5.45: NÚMERO DE STOKES EM UM PLANO DE COTE CENTRAL DA CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO.	133
FIGURA 5.46: PADRÕES PARA PARTÍCULAS E LINHAS DE CORRENTE. (A)TRAJETÓRIAS DE PARTÍCULAS COLORIDAS PELO DIÂMETRO MÉDIO; (B) LINHAS DE CORRENTE COLORIDAS PELA VELOCIDADE MÉDIA DAS PARTÍCULAS.	134
FIGURA 5.47: PARTÍCULAS. (A) DIÂMETRO MÉDIO; (B) TEMPO DE PERCURSO.....	135
FIGURA 5.48: DISTÂNCIA DE PERCURSO DAS PARTÍCULAS.....	135

Lista de Tabelas

TABELA 1.1: MORFOLOGIAS E TAMANHOS DE PARTÍCULAS OBTIDAS PELO PROCESSO SAS. ADAPTADA DE (REVERCHON <i>ET AL.</i> , 2011).....	8
TABELA 1.2: DIVERSIDADE DE FORMAS DE PARTÍCULAS PRECIPITADAS A PARTIR DO PROCESSO SAS (REVERCHON <i>ET AL.</i> , 2011).....	8
TABELA 2.1: RESULTADOS DE SIMULAÇÕES PARA O SAS, T = 308 [K], DIÂMETRO DE ENTRADA DA SOLUÇÃO DS = 1MM OU DS = 0.1MM. (ADAPTADO DE SIERRA-PALLARES, ET AL. 2012).....	24
TABELA 2.2: DOMÍNIO 1 BIDIMENSIONAL SEDS.....	26
TABELA 2.3: DOMÍNIO 2 BIDIMENSIONAL SAS.....	26
TABELA 2.4: DOMÍNIO 3 TRIDIMENSIONAL SAS.....	27
TABELA 2.5: DOMÍNIO 4 TRIDIMENSIONAL SAS.....	28
TABELA 2.6: DOMÍNIO 5 TRIDIMENSIONAL PARA SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO JATO DE SOLUÇÃO.....	29
TABELA 3.1: PRESSÃO E TEMPERATURA CRÍTICAS DO CO ₂ E ETANOL.....	38
TABELA 5.1: CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA ESTUDO DE MALHAS (FRANCESCHI, 2009).....	92
TABELA 5.2: CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA A CÂMARA TRIDIMENSIONAL 1.....	116

Sumário

RESUMO.....	vii
<i>ABSTRACT</i>	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Símbolos	xvii
1. Introdução.....	1
1.1 Apresentação do Trabalho.....	1
1.2 Escoamento Supercrítico e Precipitação de Partículas	2
1.2.1 Nanotecnologia e Fluidos Supercríticos: Técnicas Empregadas.....	3
1.3 Motivação e Objetivos.....	6
1.3.1 Científica	6
1.3.2 Tecnológica	9
1.3.3 Objetivos	9
1.4 Justificativas	10
1.5 Organização do Trabalho	11
2. Revisão Bibliográfica	12
2.1 Introdução.....	12
2.2 Apresentação do Problema e Hipóteses Preliminares.....	12
2.3 Efeitos da Hidrodinâmica do Jato de Solução.....	14
2.4 Contribuições dos Modelos de Mistura.....	22
2.5 Efeitos das Dimensões de Tubos Capilares	23
2.6 Geometrias de Algumas Câmaras SAS.....	25
2.7 Efeitos da Temperatura e da Pressão de Operação.....	30
2.8 Efeito da vazão de Antissolvente e de Solução	32
2.9 Considerações Finais.....	33
3. Modelagem Matemática.....	36
3.1 Introdução	36
3.2 Escoamentos Supercríticos	37
3.3 Escoamentos Compressíveis.....	39
3.4 Escoamentos Turbulentos	40

3.4.1	Jatos Turbulentos	43
3.5	Abordagem Termodinâmica	45
3.5.1	Equação de Estado PVT.....	46
3.6	Equações de Transporte Governantes	47
3.6.1	Equações de Transporte para: f e σ^2	52
3.7	Mecanismos de Nucleação de Partículas.....	53
3.7.1	Cinéticas de nucleação.....	54
3.7.2	Nucleação homogênea primária	55
3.8	Considerações Finais.....	57
4.	Método Numérico	58
4.1	Introdução.....	58
4.2	Método dos Volumes Finitos.....	59
4.2.1	Discretização de uma Equação Geral de Transporte	62
4.3	Discretização Espacial	63
4.3.1	Esquema Upwind de Primeira ordem	63
4.4	Métodos de Acoplamento Pressão – Velocidade.....	64
4.4.1	SIMPLE.....	64
4.4.2	SIMPLEC.....	65
4.4.3	Solução Acoplada.....	66
4.5	Geração de Malha	68
4.5.1	Malhas 2D	69
4.5.2	Malhas 3D	72
4.6	Especificações do Problema e Hardware Utilizados.....	76
4.6.1	Especificação dos Modelos.....	76
4.6.2	Materiais Utilizados.....	76
4.7	Condições de Contorno e Iniciais	77
4.7.1	Condição de Entrada	77
4.7.2	Condição de Saída.....	77
4.7.3	Condição de Parede	78
4.7.4	Condição de Simetria.....	78
4.7.5	Inicialização	79
4.8	Critérios de Convergência.....	79
4.9	Conclusões	81

5.	Resultados e Discussão	83
5.1	Introdução	83
5.2	Dependência da Densidade com a Temperatura, Pressão e a Composição da Mistura.....	84
5.2.1	Variação de ρ_p com a Composição da Mistura	85
5.2.2	Variação de ρ_p com Acréscimos de Temperatura.....	86
5.2.3	Variação de ρ_p com Acréscimos de Pressão.....	87
5.3	Modelagem Bidimensional	91
5.3.1	Influência da Malha.....	91
5.4	Abertura do Jato de Solução: Caso Bidimensional.....	94
5.5	Abertura do Jato de Solução: Caso Tridimensional.....	96
5.6	Caso 1: Análise Bidimensional da Influência da Pressão e Vazão de CO_2 ...97	
5.6.1	Cálculo do Número de Stokes	98
5.7	Influência da Pressão e da Vazão de CO_2 no Tamanho de Partículas.....	101
5.7.1	Fração de Mistura.....	105
5.7.2	Influência das Dimensões do Capilar de Injeção no Padrão do Escoamento	107
5.7.3	Variação de Temperatura na Câmara SAS	111
5.7.4	Influência do Termo Calor de Mistura.....	112
5.7.5	Variação de Pressão na Câmara SAS	113
5.7.6	Variação de Densidade na Câmara SAS.....	114
5.7.7	Considerações Finais para o Caso Bidimensional.....	115
5.8	Caso 2: Câmara Tridimensional 1.	116
5.8.1	Dinâmica do Jato de Solução: Influência na vazão de solução.	118
5.8.2	Número de Péclet.....	125
5.8.3	Supersaturação.....	127
5.9	Caso 3: Câmara Tridimensional 2 com Injeção coaxial.....	131
5.9.1	Número de Stokes	133
5.10	Considerações Finais	136
6.	Conclusões	141
6.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	145
7.	Referências	146
8.	Apêndice	152

8.1	APÊNDICE 1.....	152
	Detalhamento Matemático.....	152
8.1.1	Definições.....	152
8.1.2	Equação média da continuidade.....	154
8.1.3	Equação da Conservação do movimento.....	154
8.1.4	Tensões tangenciais.....	155
8.2	APÊNDICE 2.....	156
	Subrotinas para Compilação via <i>User Defined Function</i> no Software ANSYS	
	FLUENT.....	156
8.2.1	Equação de Estado.....	156
8.2.2	Variância da Fração de Mistura.....	161
8.2.3	Difusividade Turbulenta.....	161
8.2.4	Viscosidade.....	161

Lista de Símbolos

Abreviaturas

FSC	Fluido Supercrítico
PCM	Ponto Crítico da Mistura
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CO ₂	Dióxido de Carbono
TP	Tamanho de Partículas
DTP	Distribuição do Tamanho de Partículas
GAS	Gás supercrítico
RESS	Rápida expansão de soluções supercríticas
SAS	Antissolvente Supercrítico
SEDS	Dispersão melhorada por Fluidos Supercríticos
UDF	Função Definida pelo Usuário
PREOS	Equação de Estado de Peng-Robinson
EDPs	Equações Diferenciais Parciais

Latinos

u_i	Componentes flutuantes do vetor velocidade [ms ⁻¹]
\tilde{u}_i	Componentes médias do vetor velocidade (Média de Favre) [ms ⁻¹]
ΔG_V	Variação da energia livre de Gibbs em excesso por unidade de volume [Jm ⁻³]
y_i	Fração mássica da espécie i
S_ϕ	Termo fonte da variável ϕ
ΔG_S	Variação da energia livre de Gibbs em excesso para a formação da superfície do núcleo [J]
c_0	Concentração inicial do soluto [molm ⁻³]

$c_{s,eq}$	Concentração de equilíbrio [molm ⁻³]
C_S	Concentração do soluto [kgm ³]
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante [Jkg ⁻¹ K ⁻¹]
C_v	Capacidade calorífica a volume constante [Jkg ⁻¹ K ⁻¹]
D_{ij}	Difusividade mássica de i em j [m ² s ⁻¹]
D_m	Difusividade mássica da mistura [m ² s ⁻¹]
D_T	Difusividade turbulenta [m ² s ⁻¹]
f	Fração de mistura
\dot{m}_{CO_2}	Vazão mássica de dióxido de carbono [kgs ⁻¹]
\dot{m}_{sol}	Vazão mássica de solução [kgs ⁻¹]
h	Distância entre nós [m]
r_N	Taxa de nucleação [kgm ⁻³ s ⁻¹]
k	Energia cinética turbulenta [m ² /s ²]
k_B	Constante de Boltzmann [JK ⁻¹]
k_{ij}	Parâmetros de interação binária da equação de estado de Peng-Robinson
k_n	Taxa de nucleação primária [kgm ⁻³ s ⁻¹]
l_{ij}	Parâmetros de interação binária da equação de estado de Peng-Robinson
M	Número de Mach
R	Razão entre as vazões de solvente e de antissolvente
I_S	Intensidade de segregação
N	Número de partículas
Re	Número de Reynolds
St	Número de Stokes
Pe	Número de Peclèt

Kn	Número de Knudsen
Sc	Número de Schmidt
p	Pressão [bar]
p_c	Pressão crítica [bar]
p_r	Pressão reduzida
p_{ref}	Pressão de referência [Pa]
p_{abs}	Pressão absoluta [Pa]
R	Constante universal dos gases [$Jmol^{-1}K^{-1}$]
r	Raio [nm]
r^*	Raio crítico [nm]
S	Supersaturação
T	Temperatura [K]
T_c	Temperatura crítica [K]
T_r	Temperatura reduzida
V	Volume [m^3]
v_m	Volume molar [m^3/mol]
V_c	Volume crítico [m^3]
\mathbf{u}	Vetor velocidade [ms^{-1}]
y_i	Fração mássica do componente i
y^+	Distância adimensional à parede

Gregos

ρ	Densidade [kg/m^3]
ρ_c	Densidade do cristal [kg/m^3]
τ_0	Tensão de cisalhamento na parede [Nm^{-1}]

μ	Viscosidade cinemática [Pas]
μ_T	Viscosidade turbulenta [Pas]
γ	Tensão interfacial [Nm ⁻¹]
$\Delta\mu$	Diferença de potencial químico
λ	Condutividade térmica [W/mk]
ν	Volume molar [m ³ /mol ⁻¹]
σ^2	Variância da fração de mistura
τ	Tensor tensão
ε	Taxa de dissipação de energia cinética turbulenta [m ² /s ³]
ω	Frequência turbulenta [1/s]
ω_i	Fator acêntrico da espécie <i>i</i>
δ_{ij}	Delta de Kröenecker

Subíndices

<i>c</i>	Condições no ponto crítico
<i>eff</i>	Efetivo
<i>eq</i>	Equilíbrio do soluto
<i>mix</i>	Mistura
<i>s</i>	Sólido
<i>i</i>	Índice de operação
<i>j</i>	Índice de operação
<i>k</i>	Índice de operação

Superíndices

~	Indica propriedade média de Favre
-	Indica propriedade média de Reynolds

1

Introdução

“Nós precisamos saber, e nós iremos saber.”

David Hilbert (1862-1943).

1.1 Apresentação do Trabalho

O presente trabalho trata da modelagem e simulação de um processo de produção de nanopartículas expandidas em condições supercríticas. O relato a seguir é o primeiro a descrever um processo como meio para a formação de partículas utilizando um Fluido Supercrítico (FSC).

“ We have then, the phenomenon of a solid with no measurable gaseous pressure, dissolving in a gas. When the solid is precipitated by suddenly reducing the pressure, it is crystalline, and may be brought down as snow in the gas, or on the glass as a frost, but it is always easily redissolved by the gas on increasing the pressure ”.

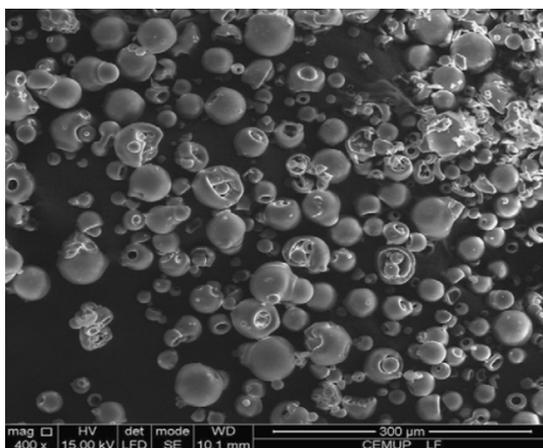
(HANNAY e HOGARTH, 1879).

Para orientar a leitura do presente trabalho, apresenta-se uma breve motivação e localização do tema no contexto da pesquisa científica com as técnicas utilizadas no que se refere à precipitação de partículas em meio supercrítico, a importância da sua modelagem e simulação, e sua relevância no contexto econômico atual no campo da nanotecnologia, bem como os objetivos, justificativas, e o objeto de estudo do trabalho. Por fim, a disposição do trabalho.

1.2 Escoamento Supercrítico e Precipitação de Partículas

Hannay e Hogarth em 1879, a partir da expansão de soluções binárias contendo um solvente como álcool etílico em estado supercrítico e um sólido como um iodeto de composto metálico, detectaram a formação de “neve”, ou “o fenômeno de um sólido com pressão de vapor baixa se dissolvendo em um gás à alta pressão com alto poder de dissolução”. Porém, o procedimento descrito como uma tecnologia capaz de cominuir materiais sólidos utilizando um FSC para agir como solvente é relativamente novo e só foi realmente desenvolvido e difundido à partir da década de 1980 (MEZIANI, PATHAK e SUN, 2009).

Desde então, as técnicas para a precipitação de micro e nanopartículas em FSC têm sido modificadas e exploradas nas mais diversas áreas, incluindo a indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia como alternativa aos processos tradicionais de produção de pós finos (FAGES *et al.*, 2004). Aplicações atuais no campo da nanotecnologia destacam-se com o desenvolvimento de materiais biomédicos, *viz.* Figura 1.1(a), baseados em mecanismos de liberação prolongada como o nanoencapsulamento, *viz.* Figura 1.1 (b), e aplicados à produção de vacinas, ao tratamento de alergias, e ao tratamento do câncer, por exemplo (SANGUANSRI e AUGUSTIN, 2006; BAŁDYGA *et al.*, 2010; CUSHEN *et al.*, 2012; BALCÃO *et al.*, 2013).



(a)



(b)

Figura 1.1: Aplicabilidade de nanomateriais. (a) Nanopartículas de Lactoferrina bovina liofilizada usada para controlar os níveis de ferro em fluidos corporais (BALCÃO *et al.*, 2013). (b) Nanoencapsulamento: aprisionamento de moléculas de uma substância dentro de nanopartículas biodegradáveis. Fonte: <http://www.usp.br/>.

A indústria cosmética também investe largamente em nanotecnologia aplicada a polímeros como formadores de películas, fixadores, agentes espessantes e emulsificantes na formulação de produtos de cuidados pessoais (ROBERT, 2007). Na indústria de alimentos, as maiores áreas de investimento são: novos materiais funcionais (nanomateriais), processamento em micro e nano escala e nano sensores para conservação alimentar (SANGUANSRI *et al.*, 2006). Diante de tão diversificadas aplicações, é de interesse científico e industrial o desenvolvimento e o aprimoramento de técnicas que permitam a obtenção de partículas de alta qualidade quanto à forma e tamanho, que é o caso da tecnologia que emprega fluidos supercríticos na precipitação e encapsulamento de nanopartículas.

1.2.1 Nanotecnologia e Fluidos Supercríticos: Técnicas Empregadas

Existem hoje várias abordagens empregadas na precipitação de micro e nanopartículas utilizando tecnologia supercrítica. A escolha da metodologia mais viável para processar uma substância específica deve levar em consideração a sua solubilidade em fluidos supercríticos, em emulsões supercríticas ou em misturas binárias onde um dos componentes é um fluido supercrítico. Pode-se agrupar as técnicas em duas categorias:

1. Técnica RESS (*Rapid Expansion of Supercritical Solution*)

A técnica RESS (JUNG e PERRUT, 2001; SATVATI e LOTFOLLAHI, 2011) e algumas variantes como RESOLV, RESSAS (SANE e LIMTRAKUL, 2009; TÜRK e BOLTEN, 2010), caracterizam-se por uma câmara de pré-expansão onde a mistura soluto+FSC é pressurizada e depois expandida através de um bocal convergente-divergente ocasionando uma queda brusca de pressão e a precipitação do soluto. Na técnica RESS o soluto deve ser solúvel no FSC.

2. Técnica SAS (*Supercritical Anti-solvent*)

Na técnica SAS (ROSSMANN *et al.*, 2012), a qual é a proposta do presente trabalho *viz.* Figura 1.2, e algumas variantes como SEDS, GAS e PCA (MARTÍN *et al.*, 2007; FRANCESCHI *et al.*, 2008), são mais abrangentes que a primeira e são utilizadas como alternativa quando o soluto de interesse não é solúvel no FSC.

Nesse caso, há necessidade da utilização de um solvente orgânico no qual o soluto seja solúvel. A mistura soluto e solvente orgânico entra através de um capilar em uma câmara de precipitação pressurizada e previamente carregada com antissolvente, interagindo com o antissolvente (em condições supercríticas) que continua a ser injetado pelo mesmo capilar de forma coaxial, *viz.* Figura 1.2, elevando a difusão de antissolvente na mistura orgânica e provocando a precipitação do soluto.

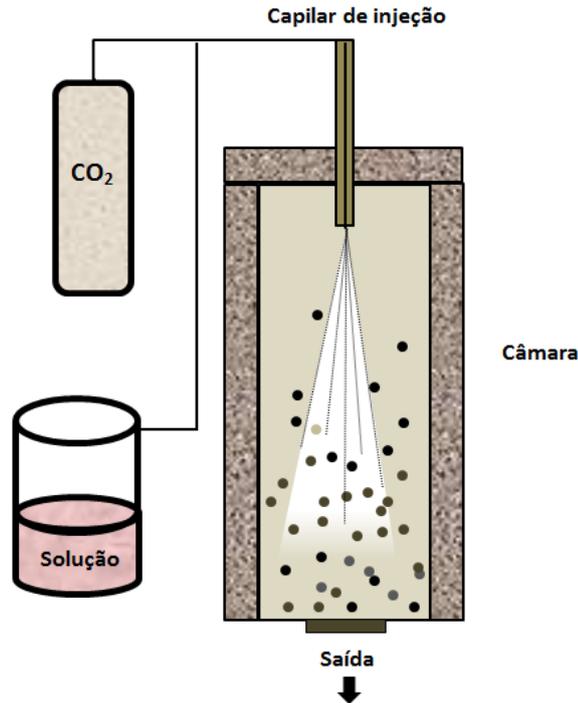


Figura 1.2:Diagrama esquemático do processo de precipitação SAS.

A formação de partículas nos processos de expansão SAS em condições de temperatura e pressão acima das críticas é fortemente dependente dos parâmetros (FRANCESCHI *et al.*, 2008; SIERRA-PALLARES *et al.*, 2009; SATVATI *et al.*, 2011):

- ✓ Vazão de entrada do fluido na câmara;
- ✓ Concentração inicial do soluto na solução orgânica;
- ✓ Geometria da câmara de expansão;
- ✓ Comprimento, diâmetro e posicionamento de capilares de injeção;
- ✓ Temperatura e pressão de pré-expansão.

Dado um sistema solvente orgânico+soluto em uma câmara SAS, para encontrar a combinação de parâmetros que resulte na obtenção de partículas com

propriedades mais adequadas a cada aplicação, é necessário investigar o padrão de escoamento sujeito às condições de temperatura e pressão acima dos valores críticos e como este padrão influencia a qualidade das partículas obtidas ao final do processo. Para tanto, técnicas de análises não intrusivas como PIV¹ e PTV², ou seja, que não perturbam o escoamento com o posicionamento de algum tipo de sonda tal qual um anemômetro de fio quente, por exemplo, se prestam bem às análises quantitativas para medições dinâmicas.

No entanto, sob alta pressão, o FSC exhibe um complexo padrão de escoamento e, até mesmo em condições de precipitação mais uniformes com pressões mais baixas, o escoamento é acompanhado por gradientes de temperatura, concentração de espécies e grande número de partículas muito pequenas, que podem obscurecer medições ópticas (JERZY *et al.*, 2004). Isto impõe severas restrições sobre análises convencionais dos tamanhos de partícula, pois a variação de densidade no meio pode interferir no índice de refração causando uma defasagem associada à não homogeneidade do meio e mudando o modo como a luz atravessa o meio e interferindo nas medições (REZENDE e OSHIRO, 2010).

Neste contexto, a Fluidodinâmica Computacional (CFD), tem sido empregada como uma alternativa capaz de prever os padrões de escoamentos em várias áreas da indústria de processos químicos e vem sendo descrita pela literatura como metodologia adequada para compreender também a dinâmica de escoamentos como os observados em processos de produção de micro e nanopartículas utilizando FSC (JERZY *et al.*, 2004; CARDOSO *et al.*, 2008; SIERRA-PALLARES *et al.*, 2012; ERRIGUIBLE, FADLI e SUBRA-PATERNAULT, 2013).

As questões que norteiam atualmente os mecanismos de precipitação limitando sua produção e que são possíveis de serem resolvidas ou bastante melhoradas com as metodologias de CFD são aquelas que apresentam influência nos mecanismos de precipitação, tais como as que envolvem as interações entre os parâmetros operacionais (descritos acima), com a turbulência e o desenvolvimento

¹ Particle Tracking Velocimetry

² Particle Image Velocimetry

e as características da mistura durante o escoamento supercrítico dentro da câmara de expansão.

O fluido supercrítico empregado nas aplicações consideradas neste trabalho será o CO₂. Este tem vantagens em muitas aplicações por apresentar baixa temperatura crítica (31,2 °C), baixa pressão crítica (7,4 MPa), baixo custo, é não inflamável e não tóxico, assim, seu uso é favorável à muitas aplicações as quais incluem produtos farmacêuticos, produtos naturais como pigmentos, precursores de supercondutores e até explosivos (MARTÍN e COCERO, 2008).

1.3 Motivação e Objetivos

A motivação para o tema advém de uma busca particular pela aplicação de equações diferenciais parciais em problemas envolvendo escoamentos, as quais foram o objeto de pesquisa de mestrado na área de análise matemática. Tal busca resultou na análise do seguinte problema:

Desenvolver um modelo fluido dinâmico para quantificar o impacto de certas variáveis de natureza física sobre o rendimento de um processo de precipitação de micro e nanopartículas a fim de, correlacionar os resultados ao que é reportado pela literatura para, posteriormente, sugerir as direções mais promissoras para sua exploração experimental.

Assim, este trabalho trata da formulação de um modelo matemático para a fluido dinâmica do processo em questão (técnica SAS), sua solução a partir de simulação computacional e subsequentes análises dos resultados obtidos. Por se tratar de um problema bastante amplo, se espera que a presente formulação e as análises aqui descritas sirvam como apoio para abordagens subsequentes.

1.3.1 Científica

A principal motivação científica é por tratar o tema de uma técnica recentemente desenvolvida, a qual é capaz de processar diversos materiais *viz.* Figura 1.3 produzindo partículas de pequenos tamanhos como mostra a Tabela 1.1 e formatos variados como se pode ver na Figura 1.3 e na Tabela 1.2, sendo que os tamanhos e formas das partículas precipitadas são extremamente dependentes de

parâmetros de operação conforme mostrado na Tabela 1.1 e, apresentar ainda muitas perguntas em aberto à respeito dos fatores que influenciam os mecanismos de precipitação e que limitam a produção em larga escala, sendo, portanto, de grande interesse econômico para a indústria.

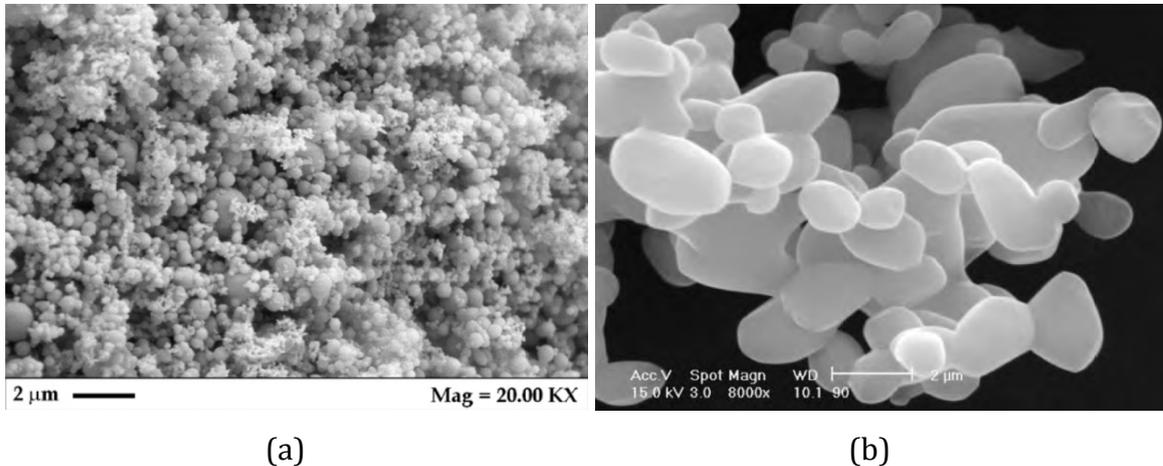


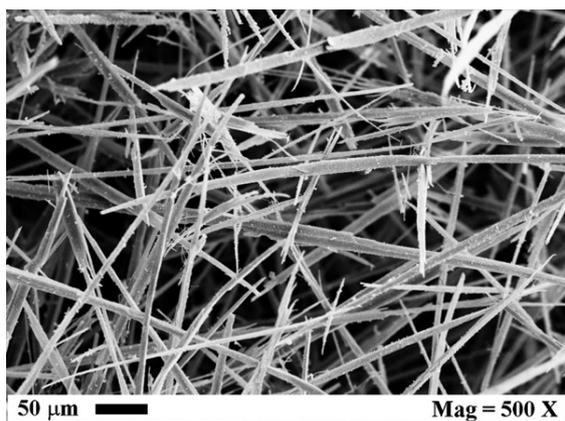
Figura 1.3 : Diversidade de solutos precipitados. (a) Nanopartículas de acetato de gadolínio (Confere resistência química, mecânica e térmica à materiais como televisores e telas de computador) (DE MARCO e REVERCHON, 2011) . (b) Partículas de paracetamol (analgésico) (BAŁDYGA *et al.*, 2010).

A indústria farmacêutica é um segmento que investe largamente no aprimoramento de novas técnicas para a produção de medicamentos, visto que compostos farmacológicos em escala nanométrica apresentam propriedades químicas e físicas novas e benéficas quando comparadas com o mesmo material de tamanho convencional. Seguida pela indústria alimentícia que, a partir da exploração das mesmas propriedades disponibilizadas pelo uso de materiais em nanoescala, muito tem investido em materiais como nanoemulsões que prometem a redução de gorduras e a redução de corantes artificiais em alimentos industrializados, entre tantos outros. Em ambos os segmentos destaca-se a necessidade de maiores estudos para o aprimoramento e consequente regulamentação destes novos materiais para o uso na saúde humana (FAGES *et al.*, 2004; REVERCHON e DE MARCO, 2011; CUSHEN *et al.*, 2012).

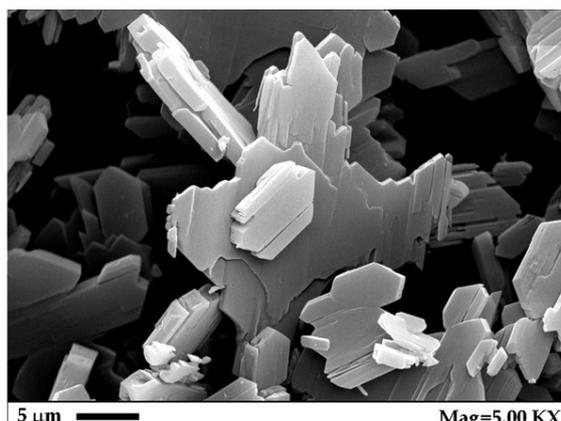
Tabela 1.1: Morfologias e tamanhos de partículas obtidas pelo processo SAS. Adaptada de (REVERCHON *et al.*, 2011).

Soluto	Morfologia ^(*)	P(bar)	T(°C)	C(wt%)	Diâm. de Part. (µm)
Ampicilina	M	150	40	1,95	0,26
Cefuroxima	M	150	40	2,28-4,45	0,1-0,9
Paracetamol	CTH	80-250	40-85	0,001-1,26	-
β-ciclodextrina	M	150	40	0,91-18,2	0,2-5
Fosfato de Dexametasona	N	150	40	1,2	0,15-0,2
Acetato de Neodímio	N	150	40	0.45	0,067
Álcool Polivinílico	MPE	120-140	60	0,91-3	-
Álcool Polivinílico	N	150	40	0,91	0,060

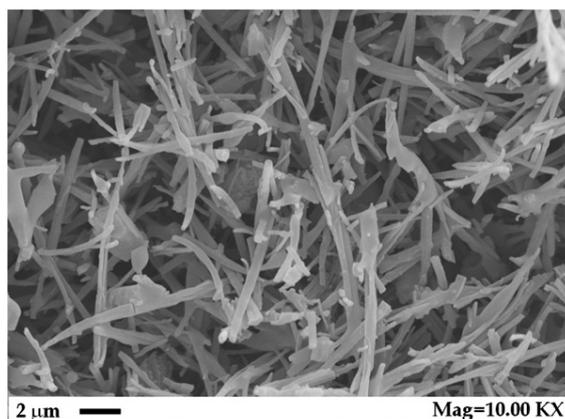
(*) M=Micropartícula; N=Nanopartícula; CTH=Cristal Tipo Haste; MPE=Micropartícula expandida.

Tabela 1.2: Diversidade de formas de partículas precipitadas a partir do processo SAS (REVERCHON *et al.*, 2011).

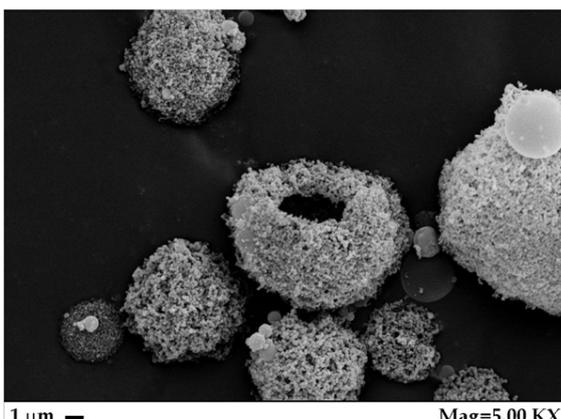
Agulha



Placa



Haste



Micropartícula expandida

1.3.2 Tecnológica

A utilização de métodos numéricos para a solução de modelos matemáticos de processos de precipitação em condições supercríticas ajudam a explicar as tendências experimentais e a responder questões que surgem ao manipular compostos sob tais condições e que são inviáveis ou praticamente impossíveis de serem respondidas com base apenas em experimentos. Análises da solução dos modelos ajudam a tomar decisões a respeito de faixas de condições de operações que economizem materiais e tempo em laboratório, fatores estes que acabam por onerar o processo e a contribuir com a demora deste em chegar até a sua produção em escala industrial.

O aperfeiçoamento de modelos já existentes a partir de códigos comerciais como ANSYS FLUENT vem contribuir para a obtenção de soluções mais acuradas, uma vez que este software permite a inserção de propriedades físicas inerentes ao escoamento em condições supercríticas a partir de sub-rotinas e assim, a obtenção de uma modelagem adequada à descrição física do processo.

Uma vez que a eficácia na descrição do processo reside em sua característica compressível, turbulenta, com transferência de calor e massa com a presença uma fase particulada e, para a modelagem deste conjunto de características se faz necessária a inserção de termos fonte e equações complementares, o que traz dificuldades de estabilização e convergência do sistema linear resultante. De posse dos resultados deste estudo, sua incorporação às metodologias existentes contribuirá para o melhor entendimento dos mecanismos que levam a nucleação e crescimento de partículas, melhorando as ferramentas de simulação e resultando em melhoria na tecnologia até então disponível.

1.3.3 Objetivos

O objeto principal deste trabalho é:

Propor e resolver um modelo matemático que descreva a técnica de precipitação SAS, objetivando o detalhamento dos padrões de escoamento inerentes a esta técnica para, assim, poder melhor avaliar e explicar as tendências experimentais a

respeito das características dos materiais precipitados em função dos parâmetros operacionais empregados.

Para tanto e como objetivos secundários propõe-se o seguinte:

- ✓ Apresentar uma revisão bibliográfica detalhada a respeito da modelagem e simulação de escoamentos supercríticos que desenvolvem-se na técnica de precipitação SAS.
- ✓ Detalhar a modelagem matemática que resultará no sistema de equações que governam o processo proposto.
- ✓ Descrever o método numérico utilizado pelo simulador comercial ANSYS FLUENT na solução do sistema de equações proposto.
- ✓ Realizar a validação do modelo empregado a partir de casos da literatura.
- ✓ A partir das soluções obtidas, interpretar e apresentar explicações para a questão de como a dinâmica do escoamento influencia a precipitação.

1.4 Justificativas

Nas últimas décadas vários grupos de pesquisa tem utilizado a técnica SAS para processar inúmeras substâncias (MARTÍN *et al.*, 2007; FRANCESCHI *et al.*, 2008; BAŁDYGA *et al.*, 2010; ERRIGUIBLE *et al.*, 2013). O produto final processado por tal técnica apresenta tamanhos em escala nanométrica e distribuição de tamanhos praticamente uniforme, qualidades que em aplicações como a farmacêutica e a alimentícia melhoram amplamente sua ação medicamentosa quanto à estabilidade, solubilidade e conseqüentemente absorção. A técnica apresenta ainda a vantagem no processamento de inúmeros produtos pela diminuição do número de etapas, diminuindo assim os custos de produção (BAŁDYGA *et al.*, 2010; REVERCHON *et al.*, 2011).

A utilização da metodologia CFD para descrever a micronização de substâncias farmacêuticas e alimentícias a partir de FSC tem sido empregada para melhorar a análise do processo (FAGES *et al.*, 2004; SIERRA-PALLARES *et al.*, 2009) e é bastante viável diante das impossibilidades experimentais impostas pela alta pressão na câmara de precipitação, que causa instabilidades no padrão de escoamento. E a literatura ainda traz poucos trabalhos numéricos para a descrição de tais processos, dos quais poucos são bem detalhados quanto a metodologia

empregada e praticamente todos tratam de sistemas de difícil generalização com propriedades físicas bastante específicas.

1.5 Organização do Trabalho

O texto está organizado em oito capítulos da seguinte maneira:

O Capítulo 1 trata a apresentação do trabalho, a definição do problema, a motivação, os objetivos e justificativas que norteiam e orientam esta pesquisa.

O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica e da descrição do problema, apresentando o estado da arte referente à modelagem do escoamento do processo SAS, situando-o no contexto desse trabalho.

O Capítulo 3 trata da formulação matemática onde são descritas as equações de conservação para o escoamento compressível, supercrítico, não isotérmico e turbulento, bem como dos mecanismos de cristalização, crescimento de partículas e conceitos relacionados que serão usados nos capítulos posteriores para a solução e análises a partir da metodologia numérica empregada.

Apresenta-se no Capítulo 4 o método numérico utilizado, o qual é baseado no método dos volumes finitos e suas particularidades aplicadas ao escoamento em condições supercríticas tais como: acoplamento pressão-velocidade, discretização espacial e temporal, condições de contorno utilizadas e a implementação das sub-rotinas empregadas.

O Capítulo 5 apresenta casos comparativos com a literatura e os resultados e discussões desenvolvidas neste trabalho.

Por último, o Capítulo 6 trata das conclusões, bem como das sugestões e recomendações da presente pesquisa.

O Capítulo 7 traz as referências bibliográficas.

Por fim, no Apêndice o leitor encontrará o detalhamento das equações empregadas e as sub-rotinas utilizadas na implementação computacional.

2

Revisão Bibliográfica

“Na arte da dedução é fundamental aprender a discernir quais dos vários fatos são relevantes e quais são triviais. Caso contrário, a energia e a atenção, em vez de se concentrarem, se dissipam.”

Sherlock Holmes

Sir Arthur Conan Doyle (1859-1930)

2.1 Introdução

Este capítulo apresenta os resultados relevantes de trabalhos da literatura, situando o *estado do conhecimento* atual no que se refere a utilização da metodologia CFD para elucidar questões inerentes à fluidodinâmica do processo de precipitação SAS na formação de micro e nanopartículas. Indicando as principais abordagens científicas e tecnológicas utilizadas até o momento, levantando seus conceitos e objetivos, contextualizando cada uma delas quanto a sua relevância, de forma a assinalar o ponto de partida e reunir uma fonte de análises para os resultados obtidos ao final do trabalho.

Neste contexto, inicia-se o presente capítulo situando o problema e as hipóteses preliminares, em seguida são apresentados e discutidos os principais resultados acerca do estudo da dinâmica do escoamento supercrítico sob a visão da literatura até o momento, com as metodologias empregadas para a sua modelagem matemática e solução numérica, a fim de obter subsídios adequados à avaliação de condições operacionais para o processo SAS.

2.2 Apresentação do Problema e Hipóteses Preliminares

O processo de precipitação SAS requer que o solvente orgânico possua uma afinidade maior pelo antissolvente do que pelo soluto. Desta maneira, quando a solução contendo o soluto é posta em contato com o antissolvente, a solubilidade

do soluto no solvente orgânico é diminuída levando à precipitação do soluto na forma particulada. Este fenômeno envolve a nucleação e crescimento de partículas a partir de uma solução supersaturada. A supersaturação S , Equação(2.1), é a força motriz para a precipitação e é gerada a partir da variação da concentração do soluto na mistura CO_2 e solvente orgânico além da sua concentração de equilíbrio.

$$S = \frac{c_s}{c_{s,eq}} \quad (2.1)$$

A nucleação ocorre à partir da geração de supersaturação e a taxa de nucleação r_N cresce como função da supersaturação.

A supersaturação S é também dependente da temperatura T_0 e da pressão P_0 de operação. E, o controle do processo SAS quanto a obtenção de partículas de menores tamanhos e formas mais regulares está relacionado a saber quantificar a influencia de T_0 , P_0 , bem como da concentração inicial de soluto na solução, das vazões de CO_2 e de solução e do comprimento e do diâmetro de capilares de injeção na distribuição de supersaturação.

Outro parâmetro a ser investigado e que também influencia o desenvolvimento da supersaturação é o padrão do jato de solução dentro da câmara de precipitação “dispersão do jato de solução”, pois está relacionado à maneira pela qual ocorre a transferência de massa entre o CO_2 e a solução. Tal padrão depende das condições de operação do processo, da seguinte maneira: dependendo da região do diagrama de fases em que o sistema se encontra, a precipitação pode se dar por atomização (ou pluma de gás) em condições acima do *Ponto Crítico da Mistura* (PCM), ou pela formação de minúsculas gotículas em condições abaixo do PCM (REVERCHON *et al.*, 2011). Consideraremos neste trabalho para o sistema CO_2 -solvente orgânico (sem a adição do soluto), condições de temperatura, pressão e fração mássica de CO_2 que permitam operar o processo acima do PCM na região onde se encontra uma única fase.

Assim, a priori, o comportamento de fases do sistema binário solvente+FSC deve ser avaliado. Para alguns solventes orgânicos como o etanol, metanol e acetona o sistema obedece a um diagrama de fases similar ao da Figura 2.1,

(REVERCHON *et al.*, 2011). Com uma temperatura fixa, somente com frações molares à direita e acima do PCM (região A), podem formar mistura supercrítica.

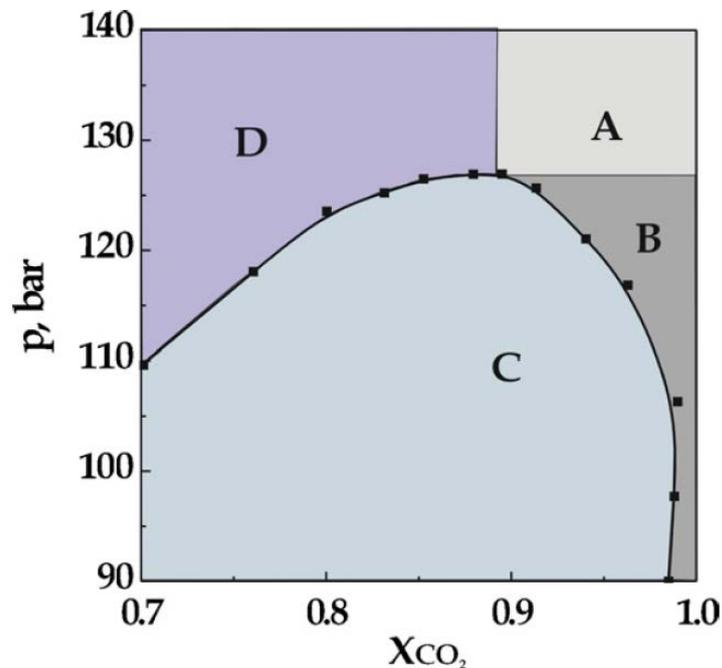


Figura 2.1: Diagrama do equilíbrio L-V do sistema binário CO₂-dimethylsulfoxide (DMSO) à T=398.5[K]. Regiões: A=condições supercríticas, B=condição de gás supercrítico, C =região de duas fases, D = líquido expandido (REVERCHON *et al.*, 2011).

Consideremos como se dá a interação entre os efeitos da dinâmica do jato de solução e o processo de precipitação.

2.3 Efeitos da Hidrodinâmica do Jato de Solução

Estudos numéricos da dinâmica do escoamento de processos que utilizam CO₂ como antissolvente têm sido publicados na literatura para prever variáveis envolvidas nestes processos e que são de difícil obtenção experimental. Nestes trabalhos, modelos matemáticos são empregados para auxiliar a compreensão de resultados experimentais, avaliar o comportamento de processos e otimizar os desenhos dos equipamentos. Alguns processos de precipitação têm sido simulados, usando CFD com resultados satisfatórios (MARTÍN e COCERO, 2004; BAŁDYGA *et al.*, 2010; MARRA, DE MARCO e REVERCHON, 2012; SIERRA-PALLARES *et al.*, 2012; ERRIGUIBLE *et al.*, 2013).

Nestas condições, muitos autores abordam o problema considerando que o jato de solvente orgânico comporta-se como um jato líquido injetado em um gás. Esta hipótese permite a aplicação da clássica teoria da quebra de jato, ou *jet breakup*, que é a região suave do jato que ocorre após a saída do capilar, viz. Figura 2.2 (c), e tem comprimento de aproximadamente $15d_0$ (d_0 é diâmetro do capilar), (BADENS, BOUTIN e CHARBIT, 2005). Tal teoria pode ser aplicada a contento em condições subcríticas. Em condições acima do PCM, o equilíbrio estático da tensão superficial entre o jato de solução e o antissolvente diminui tendendo a zero a uma distância menor que os comprimentos característicos da teoria da quebra de jato e o jato expande como uma pluma de gás, a mistura ocorre por camadas de cisalhamento de gases. Neste caso o número de Weber $We = \rho u^2 d / \sigma$ que é a razão entre as forças inerciais e forças de superfície cresce rapidamente e a teoria da atomização para líquidos injetados em gases prediz a formação de pequenos tamanhos de gotas (JERZY *et al.*, 2004; SIERRA-PALLARES *et al.*, 2009).

A intensidade da tensão superficial depende do solvente líquido utilizado, do soluto e da concentração inicial do soluto, cálculos aproximados foram realizados para determinar o tempo característico para o término da tensão superficial (LENGSFELD *et al.*, 2000). Badens *et al.* (2005) apresentam uma correlação para a tensão interfacial (em mN/m) dos solventes etanol e diclorometano com CO₂ à 308 K em função da pressão (em MPa) e apresentam a seguinte correlação:

$$\gamma = -2.45P + 20.16, \quad (2.2)$$

concluindo que quando a pressão aumenta a tensão interfacial diminui drasticamente, observe que segundo a Equação (2.2) para uma pressão de 4 MPa resulta $\gamma = 0,01036$ N/m, enquanto que para 8MPa resulta $\gamma = 0,00056$ N/m. Assim, acima do PCM que corresponde a uma região do diagrama de fases onde a pressão é alta, a tendência é realmente o rápido decréscimo da tensão superficial.

Em condições supercríticas, (condições de completa miscibilidade), é possível identificar o núcleo do jato, ou a região localizada ao centro do jato logo após a saída do capilar na qual ainda não se observa mistura entre o solvente e o

CO₂. Pode-se visualizar tal região de cor escura na parte inicial do jato na Figura 2.2(a) para o solvente dimetil sulfóxido (DMSO) e na Figura 2.2(b) para o solvente acetona (REVERCHON *et al.*, 2010), estas são imagens por dispersão de luz (*Rayleigh scattering*) que nesta região do núcleo detecta somente as bordas do jato onde localizam-se não homogeneidades da composição, ou onde se inicia o entranhamento de CO₂ pelo jato da solução. Observa-se que na região após o núcleo, há formação de mistura em toda a região do desenvolvimento do jato.

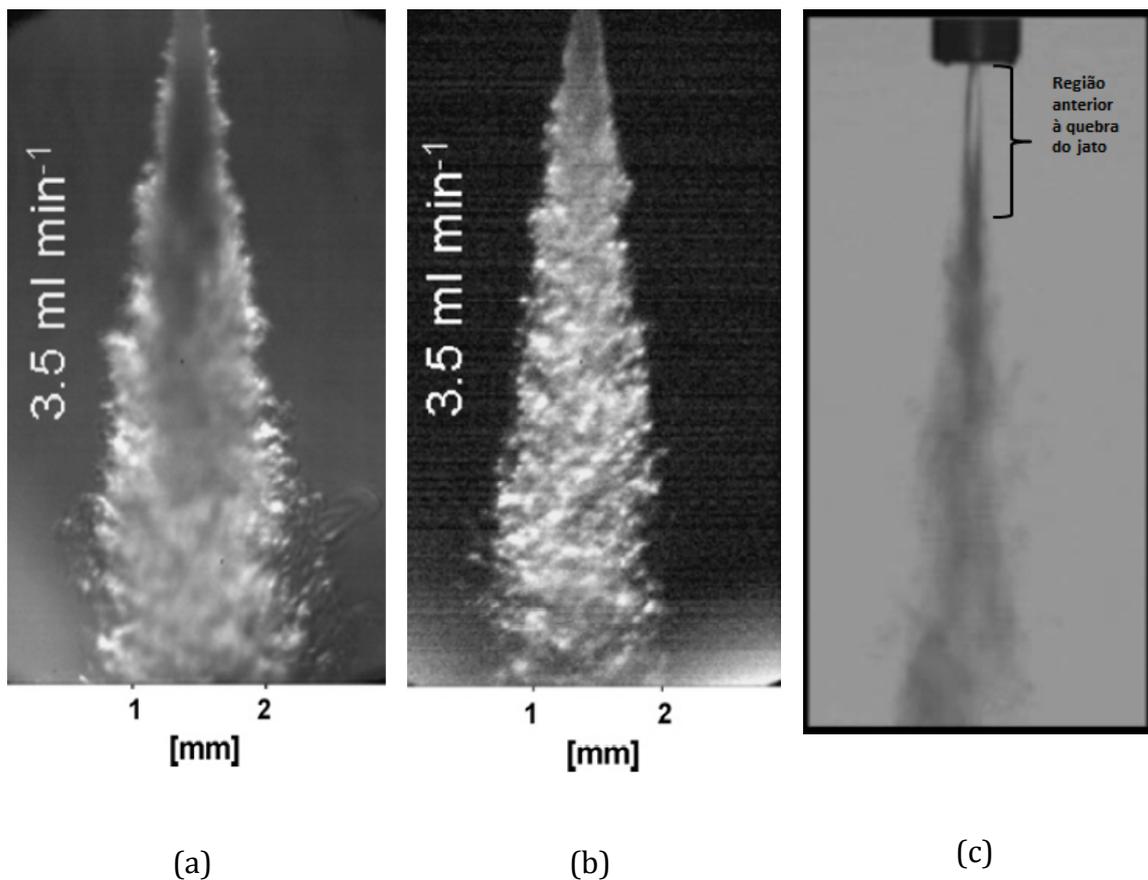


Figura 2.2: Núcleo e quebra do jato: (a) Solvente DMSO. (b) Solvente Acetona. (16 MPa, 316 K) (REVERCHON *et al.*, 2010. E (c) Jato de diclorometano em CO₂ à 308 K e 8MPa (BADNS *et. al.*, 2005).

Um dos primeiros trabalhos envolvendo uma descrição bastante completa dos fenômenos físicos relevantes envolvidos no processo SAS a partir de um modelo matemático bidimensional é apresentado por Martín e Cocero (2004). Este modelo dá especial importância à hidrodinâmica do processo, o qual é modelado como um processo turbulento de mistura de fluidos completamente miscíveis. Visto que os jatos transicionam do regime laminar ao turbulento a baixos números de Reynolds.

O modelo apresentado é constituído por balanços para conservação da massa, da quantidade de movimento, de espécies, de energia cinética turbulenta e da taxa de dissipação (modelo $k-\varepsilon$) em regime isotérmico, juntamente com uma expressão para o crescimento de partículas. Para a solução foi empregado o método das diferenças finitas. Martín e Cocero (2004) analisaram o perfil de supersaturação e taxas de nucleação a partir das características dos perfis de velocidade e concentrações no jato. Resultados destas análises são apresentados nas duas figuras a seguir.

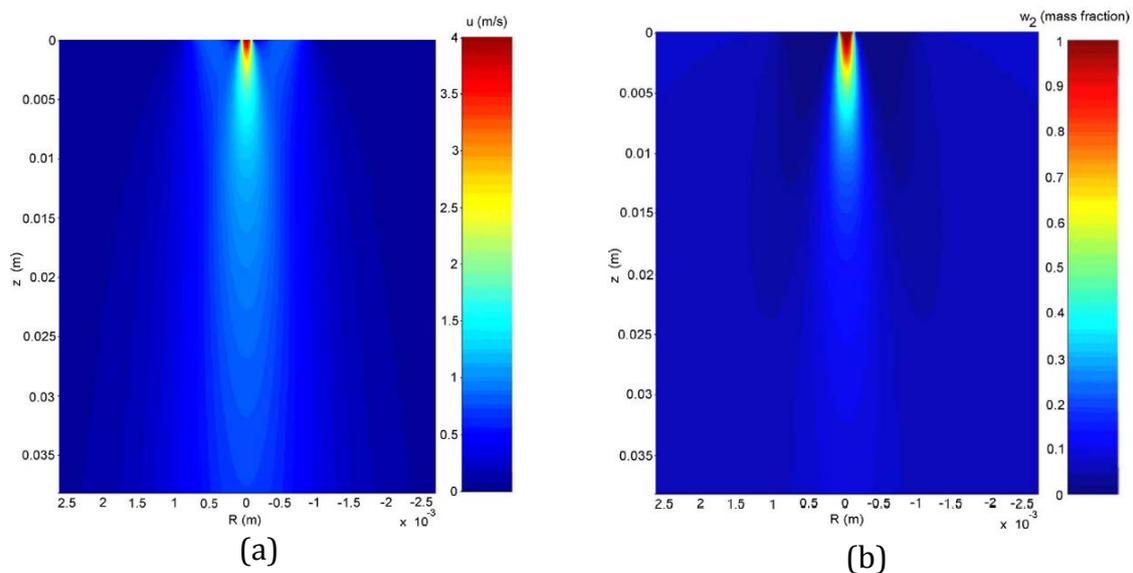


Figura 2.3: Análise da dinâmica do jato de solução. (a) Perfil de velocidade axial. (b) Concentração de solvente orgânico. Para as condições : $T=308$ K, $P=15$ MPa , $c_o=5$ g/l, $\dot{m}_{co_2} = 4,5$ kg / h e $\dot{m}_{sol} = 0,3$ kg / h (MARTÍN *et al.*, 2004).

Como mostra Figura 2.3 (a), o jato se desenvolve alargando-se ao longo da coordenada axial da câmara. O jato de solução arrasta o CO_2 que entra pelo ânulo, este efeito hidrodinâmico indica que nas bordas do jato, a qual é a região de contato entre os dois fluidos, há alta supersaturação e alta taxa de formação de partículas como indica a Figura 2.4 (a) e (b).

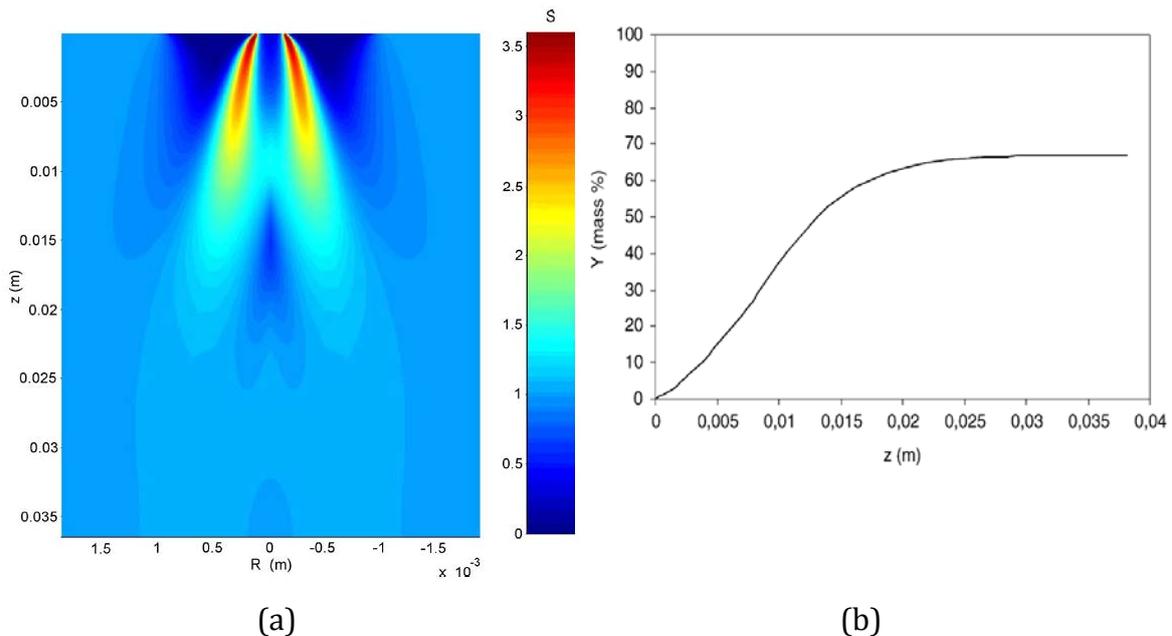


Figura 2.4: (a) Perfil de supersaturação. (b) Variação do campo de precipitação ao longo da câmara (MARTÍN *et al.*, 2004).

A partir da Figura 2.3 (a) e (b), pode-se observar que o perfil de concentração de solvente orgânico segue o perfil de velocidade, indicando que a convecção é o principal mecanismo de transporte de massa. Ainda a partir da Figura 2.3 e da Figura 2.4 (a) e (b), pode-se observar que a precipitação se dá na região entre 10 e 35 mm do precipitador, onde o CO₂ penetra mais acentuadamente no jato, após esta região $S \cong 1$ e a cristalização deixa de ocorrer. Nesta região a mistura da solução e do CO₂ é incompleta, portanto a dinâmica da mistura afeta a formação de partículas e a precipitação ocorre em um ambiente de grande variação na composição.

Processos do tipo SEDS (*solution enhanced dispersion by supercritical fluids*), são uma variação do processo SAS e possuem uma câmara de pré-mistura acoplada ao capilar coaxial de expansão e portanto, envolvem mistura em dois extremos de um capilar. Henczka e Shekunov, (2005) apresentam em seu trabalho a solução de um modelo em duas dimensões para o escoamento turbulento, não isotérmico em um processo do tipo SEDS. O modelo de turbulência empregado é o $k-\varepsilon$ e um modelo de micro mistura para a avaliação do processo de criação de supersaturação para a mistura CO₂ supercrítico e etanol à temperatura de 323,1 K e pressão P_0 de 20MPa. O modelo combina o método dos momentos baseado na função beta densidade de probabilidade (pdf), para a descrição da fase particulada

de paracetamol (determinação do tamanho e da distribuição de tamanhos de cristal) (FOX, 2003b).

Como mostra a Figura 2.5, há uma mistura intensa na câmara de mistura situada antes do capilar coaxial, indicando que aí há regiões de desenvolvimento de supersaturação com valores até maiores que na câmara principal, como confirma a Figura 2.6.

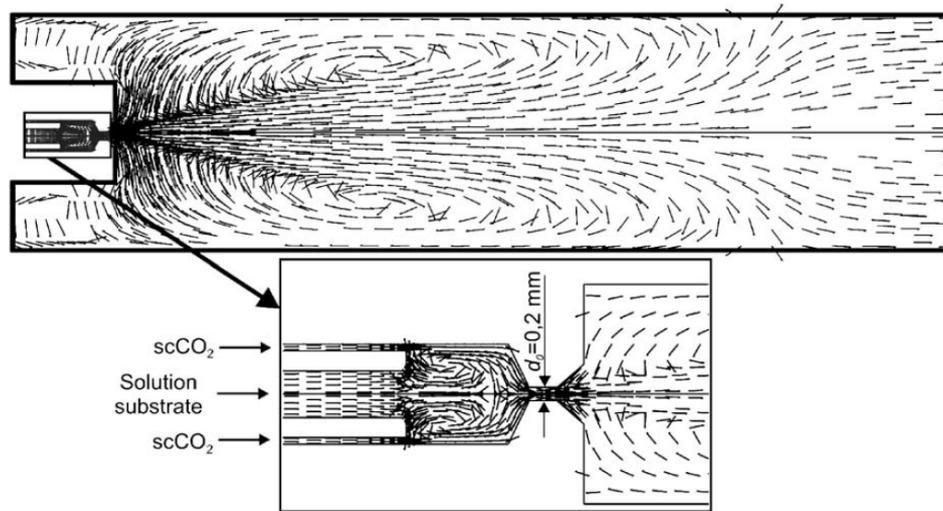


Figura 2.5: Padrão de escoamento na câmara no aparato SEDS, (HENCZKA *et al.*, 2005).

Observa-se que na câmara de expansão (após o capilar) a circulação na região da fronteira do jato resulta em mistura reversa de fluido fresco que sai do capilar com fluido da câmara, reduzindo a supersaturação na câmara.

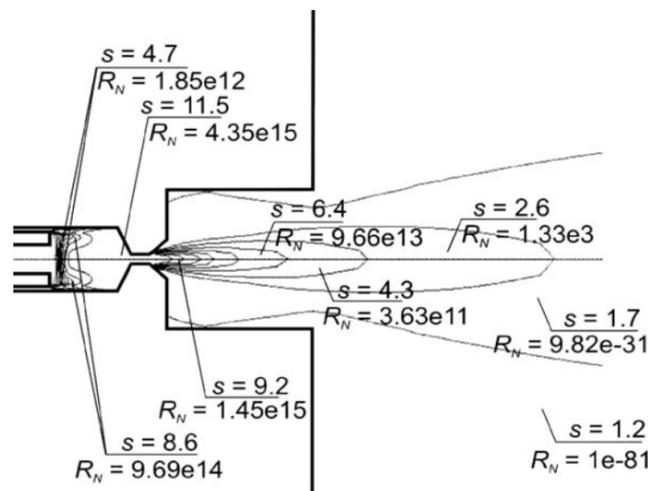


Figura 2.6: Desenvolvimento da supersaturação e taxa de nucação no aparato SEDS (HENCZKA *et al.*, 2005).

Ainda quanto ao desenvolvimento do jato de solução, o trabalho conclui que para escoamentos com número de Reynolds (Re) altos, a supersaturação no jato aumenta com o aumento de Re e isto resulta numa diminuição do TP, pois a taxa de nucleação r_N é mais sensível à supersaturação que ao crescimento de cristal. Tal fato resulta na formação de um grande número de cristais pequenos (HENCZKA *et al.*, 2005).

Sierra-Pallares *et al.* (2012) propõem também um modelo matemático bidimensional para o processo SAS, que abrange as equações de balanço de momento, massa, energia, acoplados com o modelo $k-\epsilon$ de turbulência, um modelo de micro mistura e de balanço populacional, para a precipitação de β -caroteno. Estabelecem como resultados que o padrão de escoamento próximo à saída do capilar é determinado pela velocidade de injeção de solução que gera vórtices que promovem a formação de intensa mistura e, é responsável pela mistura na macro escala nesta região.

A modelagem 2D resulta em boa concordância com dados experimentais e tem a vantagem de carecer menor esforço computacional. Porém desacordos experimentais podem ocorrer devido a efeitos tridimensionais do escoamento, principalmente quando a geometria da câmara não permite a utilização de simetria de eixo (CENGEL, 2008). Assim, estudos a respeito da influencia da consideração de domínios 3D nos padrões de escoamento e o quanto esta formulação é vantajosa frente à disponibilidade computacional devem ser sistematizados (ERRIGUIBLE *et al.*, 2013).

O trabalho de CARDOSO *et al.* (2008) e colaboradores, apresenta simulações de um modelo tridimensional para a dinâmica do escoamento e para o desenvolvimento da supersaturação do soluto cloridrato de minociclina com etanol como solvente acoplado ao modelo de turbulência $k-\omega$, seus resultados apontam que a vazão de solução pouco afeta o tamanho médio das partículas, mas aumento-a obtêm-se um estreitamento na distribuição de tamanhos e um aumento da homogeneidade das partículas precipitadas, e isto está relacionado à maneira pela qual se dá o entranhamento de antissolvente no jato de solução e indica a necessidade de maiores estudos sobre a posição de bicos de injeção de solução e de CO_2 dentro da câmara para melhorar a dinâmica da mistura. Resultados de

ERRIGUILE, *et al.* (2013) para o mesmo sistema, apontam que o aumento na velocidade de injeção combinado com soluções mais concentradas de soluto resultam em partículas menores e de formas mais regulares. A Figura 2.7 (a) mostra o resultado da simulação do desenvolvimento do jato de etanol e minociclina. Observa-se áreas de supersaturação localizadas a partir na periferia do jato como informa a Figura 2.7 (b) o que está de acordo com a constatação experimental de que não há mistura no núcleo do jato por (REVERCHON *et al.*, 2010) conforme pode-se comparar com a Figura 2.2 (a) e (b).

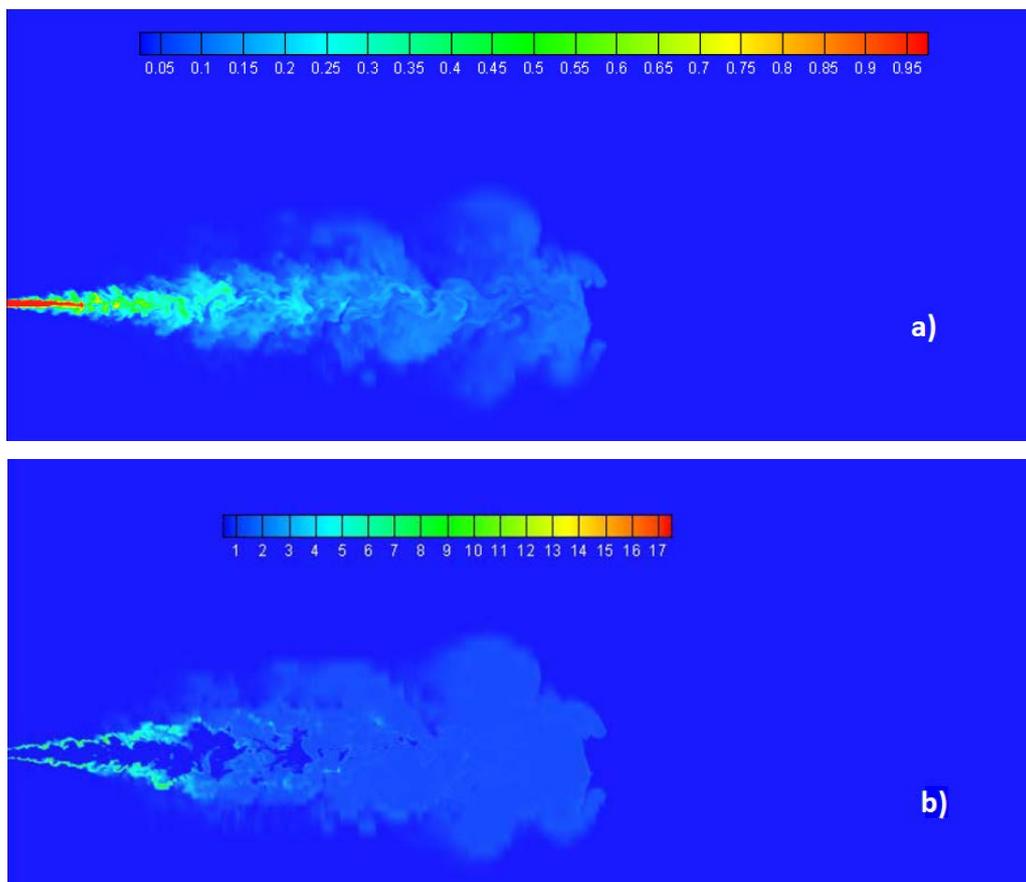


Figura 2.7: Campos Instantâneos do plano médio central da câmara de precipitação. (a) Fração mássica de etanol e (b) Taxa de supersaturação. Fonte: (ERRIGUIBLE *et al.*, 2013).

A metodologia CFD desenvolvida por (ERRIGUIBLE *et al.*, 2013) emprega o modelo Large-Eddy Simulation (LES) de turbulência e fornece bons resultados,

mas exige grande esforço computacional. Os cálculos foram realizados em 512 processadores em paralelo com protocolo MPI³.

De acordo com as considerações acima o estudo do desenvolvimento do jato de solução e dos seus padrões de escoamento muito pode informar a respeito da dinâmica da supersaturação e do crescimento de partículas no processo SAS.

2.4 Contribuições dos Modelos de Mistura

Os processos de nucleação e crescimento de partículas possuem uma estreita relação com a dinâmica da mistura. E vários trabalhos reportados pela literatura consideram em sua modelagem do processo SAS, equações para captar os efeitos da mistura e identificar regiões microsegregadas no desenvolvimento da supersaturação. Estas equações se prestam a expressar o balanço de espécies utilizando o conceito de *fração de mistura* e a expressar o desvio da não idealidade da mistura a partir do valor local da *variância da fração de mistura*.

Henczka *et al.* (2005) a partir de dados experimentais de tamanhos de partículas observa que a consideração de equações para descrever a micro mistura no modelo traz maior acurácia na predição dos tamanhos de partícula quando comparados com simulações sem a consideração das mesmas. Sierra-Pallares *et al.* (2012), também ao considerar tais equações em seu trabalho, identifica regiões onde se estabelecem altos valores da variância da fração de mistura na saída do jato, ou, regiões de mistura micro segregada e estas regiões são maiores quanto menor é a velocidade de injeção de solução. Em condições onde o número de Reynolds local é mais alto, a mistura é mais rápida, menores tamanhos de partícula são obtidos e as predições não são significativamente afetadas pelos modelos de micromistura.

Assim, é possível melhorar o nível de entendimento a respeito dos estados da mistura na câmara de precipitação quando são empregados os chamados

³ MPI – Message Passing Information - é um conjunto de bibliotecas computacionais que estabelecem um protocolo de gerenciamento de dados para computação paralela, sendo amplamente usada em cluster e workstations.

modelos de micromistura que serão descritos aqui para os casos considerados no capítulo 3.

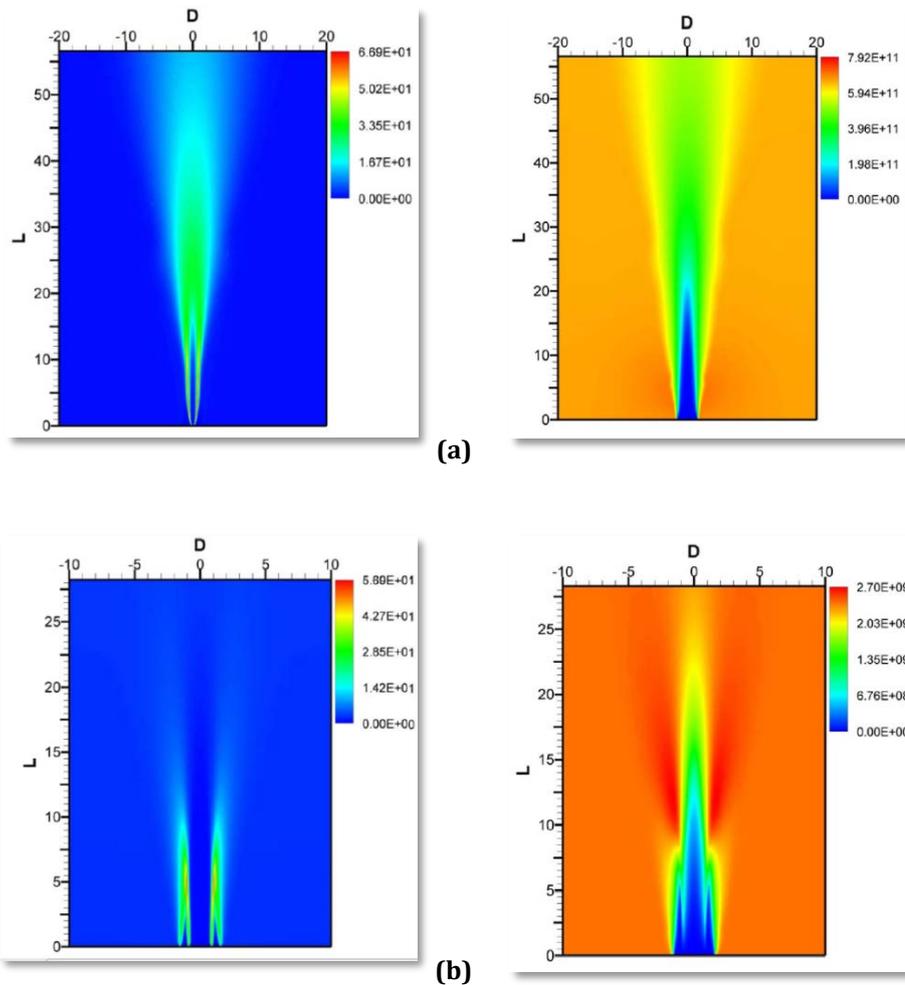
2.5 Efeitos das Dimensões de Tubos Capilares

Segundo Sierra-Pallares *et al.*(2012) a dinâmica da mistura é determinante na obtenção de partículas pequenas e há necessidade de maiores estudos numa gama maior de condições de operação para melhores conclusões a respeito do impacto do padrão de escoamento na qualidade das partículas, visto que tal padrão varia bruscamente ao trocar o diâmetro do capilar de injeção de 1 mm para 0.1 mm. No caso do capilar de 1mm de diâmetro, as partículas começam a se precipitar logo que a solução entra em contato com CO₂ e parte do fluido, ainda com uma certa quantidade de β -caroteno é recirculada para o capilar, se reestabelecendo uma nova frente de precipitação ainda com alta supersaturação, o que não ocorre com o capilar de 100 μ m, em tal condição há maior supersaturação, o fluido recirculante não apresenta uma quantidade significativa de soluto para gerar novamente supersaturação, neste caso há mais núcleos sendo formados e partículas com menores tamanhos são obtidas. Os perfis de supersaturação e número de partículas dentro da câmara para os dois capilares apresentados pelo autor constam na Figura 2.8 (a) e (b).

O trabalho de Sierra-Pallares (2012) deixa em aberto novos estudos para um domínio maior de condições de operação e nos casos onde o padrão da mistura afeta substancialmente a precipitação, bem como estudos do número de Reynolds ótimo para cada geometria, para o qual os efeitos da turbulência possam ser administrados resultando em um produto final de qualidade ótima. A Tabela 2.1 resume os resultados obtidos segundo os capilares considerados.

Tabela 2.1: Resultados de simulações para o SAS, $T = 308$ [K], diâmetro de entrada da solução $D_s = 1$ mm ou $D_s = 0.1$ mm. (adaptado de Sierra-Pallares, et al. 2012).

D_{Nozzle}	Diâm. Partícula (experimental)	Diâm. Partícula (calculado)	P_0 [bar]	C_0 (ppm)	N_0 Reynolds (solução)	F_{CO_2} [Kg h ⁻¹]	$F_{\text{solução}}$ [Kg h ⁻¹]
1mm	80	76	90	750	2400	3	0,34
1mm	100	90	90	1500	2400	3	0,34
100 μ m	8	6	100	750	24000	3	0,34
100 μ m	20	15	100	750	48000	3	0,68
100 μ m	8	23	100	750	17000	4	0,25
100 μ m	23	13	100	350	24000	3	0,34

**Figura 2.8:** Perfis de Supersaturação. (a) Supersaturação e número de partículas dentro do precipitador para um capilar de diâmetro 100 μ m; (b) Supersaturação e número de partículas dentro do precipitador para um capilar de diâmetro 1mm. Fonte: Sierra-Pallares, (2012).

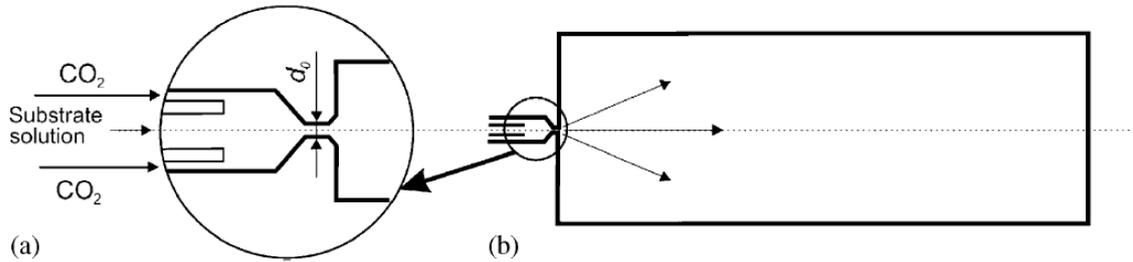
Quanto ao comprimento do tubo capilar, Cardoso *et al.* (2008) e colaboradores estudaram o processo SAS sob a influência de diferentes pontos de injeção através do emprego de capilares de injeção de solução de 1 cm e de 10 cm de comprimento para investigar a influência de zonas de recirculação dentro da câmara. Obtendo partículas de tamanhos menores e de formas mais regulares com o capilar de maior comprimento, pois neste caso houve uma mistura mais uniforme, porém ainda sublinham a necessidade de um sistema adicional para promover a mistura, ou uma geometria alternativa para melhorar a homogeneização na câmara de precipitação, por causa da recirculação do solvente dentro da câmara e próximo à saída do capilar, dificultando que a solução que acaba de entrar na câmara entre em contato com o CO₂.

2.6 Geometrias de Algumas Câmaras SAS

Apresenta-se a seguir nas Tabela 2.2 até a Tabela 2.6, algumas geometrias de câmaras de precipitação que foram utilizadas em simulações CFD por trabalhos da literatura revisados. Nem todos apresentam detalhes suficientes como as dimensões da própria câmara e posicionamento exato de capilares de injeção de tal forma que seja possível sua fiel reprodução, porém a partir do detalhamento disponibilizado em cada caso, reporta-se aqui tais geometrias para que se verifique a variedade de aparatos que são desenvolvidos com o intuito de precipitar partículas com distintas características físicas. Visto que tais geometrias apresentam grandes variações de volume interno, com diferentes configurações de forma de bicos capilares e posições de injeção da solução e do antissolvente.

Tabela 2.2: Domínio 1 bidimensional SEDS.

◆ **Domínio 1:**

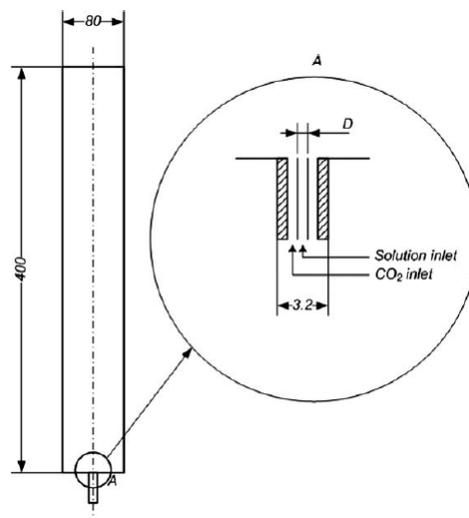


Domínio computacional bidimensional para a precipitação de partículas de paracetamol empregado por Henczka et al. (2005) para uma câmara do tipo SEDS (b) usando etanol como solvente orgânico. O sistema de injeção de solução e de CO_2 é coaxial como se vê em (a) e entram numa pré câmara de mistura de diâmetro 75 mm passando então a mistura por um capilar de diâmetro $d_0=0,2$ mm, de onde se expande para a câmara maior observada em (b).

Volume da câmara: $V=50$ ml.

Tabela 2.3: Domínio 2 bidimensional SAS.

◆ **Domínio 2:**

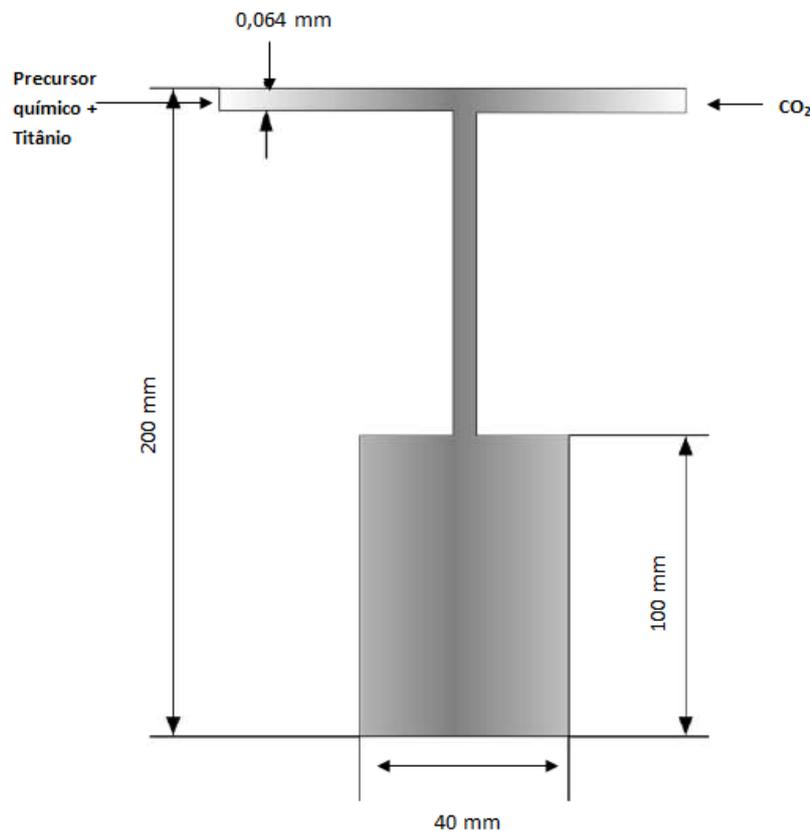


Domínio computacional bidimensional para a precipitação de β -caroteno empregado por Sierra-Pallares *et al.* (2012) usando diclorometano como solvente orgânico. As dimensões estão em milímetros e o sistema de injeção de solução e de CO_2 é coaxial sendo que foram utilizados para comparações e avaliação dos resultados, dois capilares de injeção de solução com diâmetros: $D_1=1$ mm e $D_2=0,1$ mm. A malha computacional consiste de $1,5 \times 10^5$ elementos.

Volume da câmara: $V=502,64$ ml.

Tabela 2.4: Domínio 3 tridimensional SAS.

◆ Domínio 3:

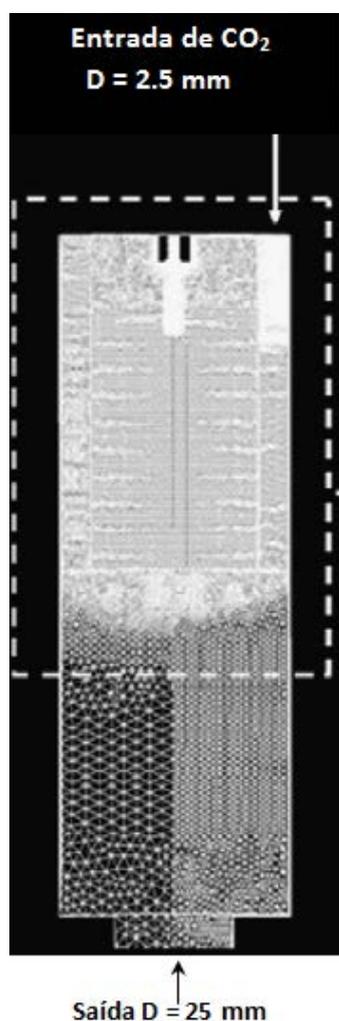


Domínio computacional tridimensional para a precipitação de nanopartículas de titânio do trabalho de Sierra-Pallares *et al.*, (2009). As dimensões estão em milímetros e o sistema de injeção de solução e de CO_2 não é coaxial. O CO_2 entra por uma extremidade de um tubo em forma de "T" conectado a câmara, enquanto que a solução de etanol+precursor químico+solutos entra pela outra extremidade.

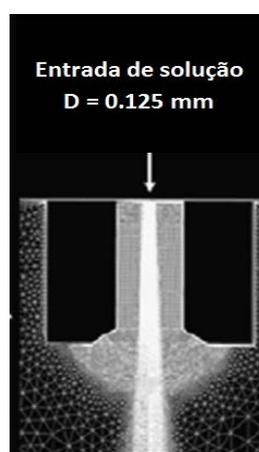
Volume da câmara: $V = 125$ ml.

Tabela 2.5: Domínio 4 tridimensional SAS.

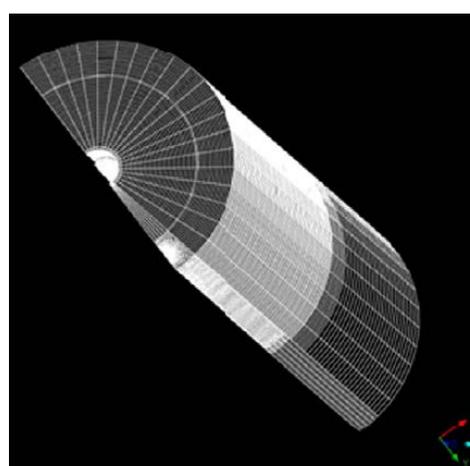
Domínio 4:



(a)



(b)



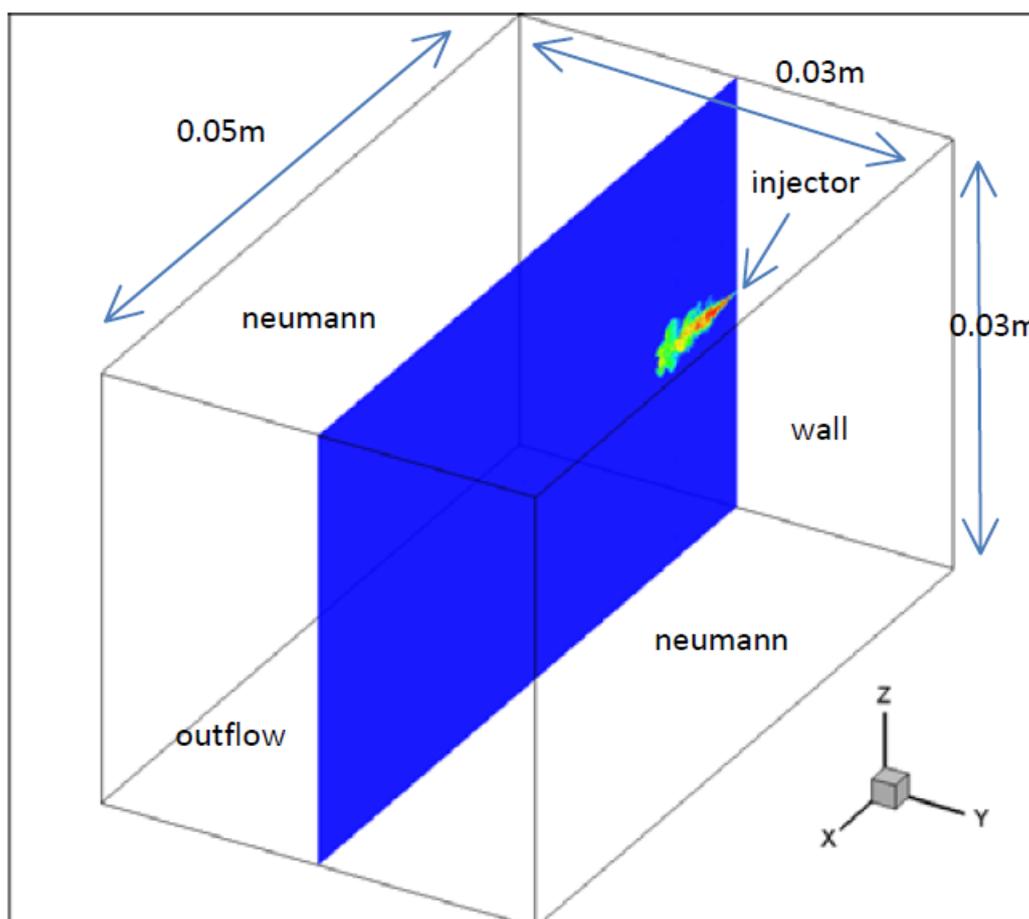
(c)

Domínio computacional tridimensional e malha para a precipitação de nanopartículas de cloridrato de minociclina do trabalho de Cardoso *et al.* (2008). As dimensões estão em milímetros e o sistema de injeção de solução e de CO₂ não é coaxial. O CO₂ entra pela lateral da câmara (a), enquanto que a solução de etanol+solute entra pelo capilar no centro da câmara (b). Em (c) observa-se a vista da malha e geometria completa tridimensional. A malha é composta por 1.4×10^6 elementos e $6,9 \times 10^5$ nós.

Volume da câmara: $V \approx 255,2$ ml.

Tabela 2.6: Domínio 5 tridimensional para simulação do comportamento do jato de solução.

➤ **Domínio 5:**



Domínio computacional tridimensional retangular e condições de contorno para a precipitação de nanopartículas de cloridrato de minociclina do trabalho de Erriguible *et al.* (2013). O domínio foi confeccionado com tais dimensões para avaliar a região da mistura do jato de solução com o CO_2 . A malha utilizada possui $10,5 \times 10^6$ nós. O diâmetro do capilar de injeção é de $120 \mu\text{m}$.

Em particular quanto ao domínio 4 os autores concluem fazer-se necessário um sistema adicional para promover a mistura, ou uma geometria alternativa para melhorar a mistura dos fluidos na câmara de precipitação.

2.7 Efeitos da Temperatura e da Pressão de Operação

Alterações na pressão e temperatura de pré expansão têm sido utilizadas para controlar o tamanho das partículas precipitadas. Estas duas variáveis apresentam grande influência nas mudanças de morfologia das substâncias precipitadas.

No estado supercrítico, em muitos casos, uma diminuição da pressão corresponde a um pequeno aumento do tamanho das partículas e um alargamento da distribuição de tamanho de partículas. Mantendo a temperatura fixa em 40^o C e a concentração inicial do soluto acetato de gadolínio em 60 mg/ml no solvente DMSO, variando a pressão em: 90, 120, 180 e 200 bar. A 90 bar foram obtidas micropartículas expandidas (tipo balão) de 17,36µm . Em pressões de 120 e 180 bar obtive-se micropartículas de 0,44µm e, em 200 bar obteve-se nanoparículas de 0,21µm (DE MARCO e REVERCHON, 2011).

Segundo Imsanguan *et al.* (2010) que também reporta este efeito de diminuição do tamanho de partículas de *andrographolide* em etanol com o aumento da pressão, este efeito ocorre possivelmente porque à altas pressões a densidade do CO₂ também aumenta resultando em uma melhor mistura da solução no FSC e aumentando a difusão deste para dentro das gotículas de solução extraíndo mais rápido o solvente e formando partículas menores. Ou seja, neste caso, há alta supersaturação, formação de núcleos muito pequenos, rápida transferência de massa entre CO₂ e solução e a formação de partículas muito pequenas.

Porém segundo Franceschi (2009), o aumento na pressão ocasiona um aumento no tamanho das partículas. Mantendo a temperatura, a concentração inicial de soluto, as vazões de solução e de CO₂ constantes e elevando a pressão de 80 para 120 bar, resultou um aumento no tamanho médio de partículas de β-caroteno em diclorometano de 6,2 µm para 246,8 µm. E, o aumento mais pronunciado no tamanho médio das partículas, foi observado quando aumentou a pressão, mantendo a concentração inicial de soluto e vazões de CO₂ e de solução constantes em baixos valores. Para que haja taxa de nucleação elevada, é necessário que haja um conjunto de fatores favoráveis, ou seja, a concentração da

solução deve estar próxima a da saturação e quanto as vazões, é necessário que haja anti-solvente na vazão de entrada o suficiente para a rápida extração do solvente orgânico da solução, o que resulta em alta supersaturação. Como no caso reportado, a concentração da solução e as vazões são baixas, a supersaturação e consequentemente a taxa de nucleação são baixas, gerando partículas de maiores tamanhos (FRANCESCHI, 2009). Isto evidencia que para a obtenção de menores partículas com formas regulares não basta estudar o impacto de uma única variável isoladamente, mas sim avaliar a combinação pressão, vazões, concentração inicial de soluto e temperatura.

Quanto ao efeito da temperatura, um aumento nesta variável mantendo constantes as demais, prevalece a tendência a aglomerações, partículas irregulares e fibras, bem como aumento no tamanho de partículas (BOSCHETTO, 2013). Reverchon *et al.* (2011) reporta que ao variar a temperatura de 50°C para 60°C foram obtidas micropartículas e micropartículas expandidas respectivamente.

O uso de menores temperaturas para manter o estado supercrítico é amplamente justificado quando se processa compostos termo sensíveis. No entanto, também vale notar que o par de parâmetros, alta pressão e baixa temperatura pode ocasionar diminuição no tamanho das partículas, esta combinação produz aumento da densidade do CO₂ o que pode influenciar os mecanismos de precipitação (IMSANGUAN *et al.*, 2010). Aumento do tamanho de partículas com o aumento da temperatura, mantendo os outros parâmetros de processo constantes é reportado por outros autores (REVERCHON, DE MARCO e TORINO, 2007; REVERCHON *et al.*, 2008).

Muitos estudos numéricos do processo SAS da literatura são modelados em regime isotérmico (MARTÍN *et al.*, 2004; CARDOSO *et al.*, 2008; ERRIGUIBLE *et al.*, 2013), mas a variação da temperatura na câmara de precipitação ainda que pequena como mostra a Figura 2.9, tem seu nível de influência na precipitação por conta da sensibilidade dos mecanismos de nucleação à temperatura, assim é importante levar esta variável em consideração na modelagem do processo para que se possa melhor avaliar a sua influência na qualidade das partículas precipitadas.

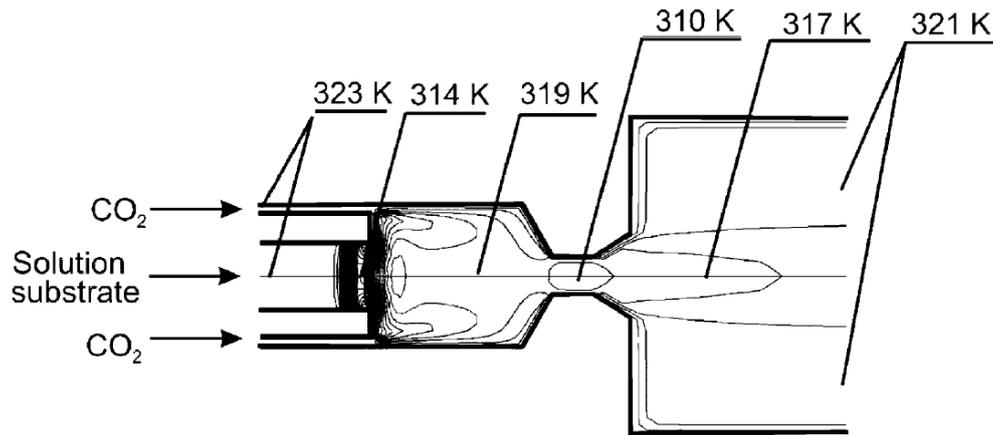


Figura 2.9: Perfil de temperatura na câmara SEDS, (HENCZKA *et al.*, 2005).

2.8 Efeito da vazão de Antissolvente e de Solução

Quanto a vazão de CO_2 , trabalhos da literatura reportam que uma vez fixadas todas as outras variáveis do processo SAS e, aumentando-se a vazão de CO_2 para dentro da câmara de precipitação há uma diminuição significativa no tamanho das partículas precipitadas para vários solutos investigados (HE *et al.*, 2004; FRANCESCHI, 2009; IMSANGUAN *et al.*, 2010).

Segundo Franceschi (2009), para o soluto β -caroteno, $T = 40^\circ \text{C}$ e $P = 80 \text{ bar}$ mantendo a vazão de solução constante em 1 ml/min e variando a vazão de CO_2 de 20 para 40 ml/min , houve diminuição no tamanho médio de partículas de $6.2 \mu\text{m}$ para $4.6 \mu\text{m}$, porém os efeitos na morfologia foram pouco significativos. Uma possível explicação é a de que, maior vazão de CO_2 para dentro da câmara, implica em uma maior quantidade de CO_2 na câmara e uma transferência de massa mais rápida entre CO_2 e solução, conseqüentemente há uma mais rápida extração do solvente da solução gerando maior taxa de nucleação resultando em partículas menores e mais uniformes.

Outro fato observado experimentalmente por Franceschi (2009) e também reportado por He *et al.* (2004) (para o soluto *efedrina*, com $T = 40^\circ \text{C}$, concentração inicial $c_0 = 5 \text{ g/ml}$ e vazão de solução, $V_s = 1.5 \text{ ml/min}$) é o de que uma diminuição da pressão de precipitação combinada com aumento na vazão de CO_2 ocasiona também uma diminuição no tamanho médio das partículas. Esta tendência pode ser observada na Figura 2.10 (a).

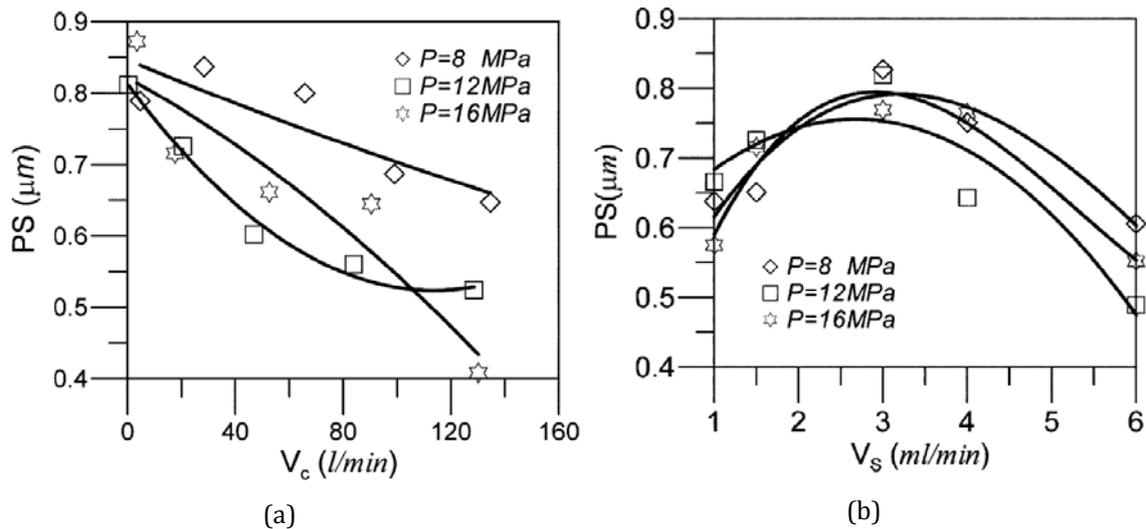


Figura 2.10: Influência da vazão de CO₂ (V_c) e pressão. (a) e da vazão de solução (V_s) e pressão (b). Fonte: (HE et al. 2004).

Quanto a influência da vazão de solução, para o soluto *efedrina*, (com T = 40^o C, concentração inicial c₀ = 5 g/ml e vazão de CO₂, V_c = 20 l/min) até um certo valor (~3 ml/min) um aumento nesta variável, resulta em um aumento nos tamanhos de partículas, após este ponto, aumentando-se a vazão de solução há diminuição nos tamanhos de partículas como observado por He *et al.* (2004), como indica a Figura 2.10.

Já para Franceschi (2009), a variação deste parâmetro não influencia o tamanho de partículas, mas tem influência com relação a distribuição de tamanho de partícula de β-caroteno, visto que o valor desta variável aumenta, aumentando-se a vazão de solução.

2.9 Considerações Finais

A revisão da literatura apresentada revela o destaque e a viabilidade da produção de micro e nanopartículas, à partir de tecnologia supercrítica pelo processo SAS. Assim como a carência de estudos mais amplos em busca de uma melhor compreensão acerca da interação entre a qualidade do produto precipitado e condições de operação dos parâmetros físicos envolvidos nos sistemas. Muitos trabalhos experimentais têm sido publicados com estudos a respeito da melhor configuração destes parâmetros quando objetiva-se a precipitação de solutos específicos à determinada aplicação. Tais trabalhos apresentam para um

determinado soluto, faixas de valores apropriados de vazões de solução e de antissolvente, pressão e temperatura de operação em relação a uma geometria e um sistema de injeção.

E o que se percebe é que mesmo havendo concordâncias e sendo reportados alguns padrões na direção da otimização dos parâmetros de processos do tipo SAS, os resultados ainda são inerentes a solutos bastante específicos e há grandes divergências de resultados quando muda-se o soluto a ser precipitado visto a sua natureza e propriedades físicas. Esta adequação experimental demanda tempo em laboratório e alto custo em material.

Este fato têm levado alguns pesquisadores à estudar a modelagem e a simulação do SAS utilizando técnicas numéricas como a Fluidodinâmica Computacional. O que é uma abordagem menos custosa e vem dando bons resultados ainda que sejam poucos os trabalhos publicados até o momento e muitos deles com pouco detalhamento técnico, o que dificulta sobremaneira a viabilidade de sua reprodução.

A maioria dos trabalhos publicados apresentam a modelagem com as equações que descrevem a fluidodinâmica acopladas às equações da turbulência e à equações para descrever tamanhos de partículas. Entretanto, restam ainda grandes lacunas no que se refere às interações entre turbulência e a mistura de solvente e anti-solvente na região de uma única fase. Bem como, a dependência destes aspectos em relação a diferentes geometrias (comprimento, diâmetro e posição de capilar, posições de injeção e dimensões de câmaras de expansão), condições iniciais de operação T_0 , P_0 e concentrações iniciais do soluto por exemplo.

Neste contexto, o presente trabalho presta-se a contribuir propondo uma modelagem matemática para a simulação do escoamento turbulento de fluidos supercríticos no processo de precipitação de partículas do tipo SAS. Para tanto, utilizará técnicas de Fluidodinâmica Computacional, objetivando prever os perfis de pressão (P), temperatura (T), velocidade, espécies, relacionando-os ao desenvolvimento da supersaturação e ao crescimento de partículas, visando esclarecer um pouco mais como se dá a interação destas variáveis com a dinâmica do escoamento.

A formulação proposta utilizará um modelo matemático bidimensional, que abrange as equações de balanço de momento, massa, energia e espécies acoplados a um modelo de turbulência do tipo $k-\varepsilon$ e $k-\omega$, para a previsão do desenvolvimento do escoamento da mistura supercrítica na câmara SAS, primeiro em um domínio bidimensional e depois abrangendo os resultados a um domínio tridimensional.

3

Modelagem Matemática

“Não pode haver uma forma mais universal e simples, mais apta a expressar as relações invariáveis das coisas naturais. A matemática parece ser uma faculdade da mente humana destinada a compensar a brevidade da vida e a imperfeição dos sentidos”.

Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830).

3.1 Introdução

O terceiro capítulo deste trabalho apresenta a fundamentação teórica para o escoamento supercrítico na sessão 3.2, para a sua característica compressível na sessão 3.3, e turbulenta na sessão 3.4. Na sessão 3.5 e 3.6 apresenta-se as equações da hidrodinâmica governantes que regem o escoamento no processo SAS de expansão.

A modelagem matemática proposta assume que o escoamento supercrítico da mistura multicomponente monofásico caracteriza-se como um fluido Newtoniano, compressível, não isotérmico, subsônico em regime permanente e turbulento. O modelo matemático é desenvolvido empregando as equações de balanços de massa, quantidade de movimento, de energia e de espécies acoplado ao sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) resultante um modelo de turbulência à duas equações ($k-\varepsilon$ ou $k-\omega$), visto a natureza turbulenta do jato de solução e sabendo-se que a turbulência em um fluido contribui para o transporte de quantidade de movimento, calor e massa, influenciando diretamente nas distribuições destas propriedades no campo do escoamento.

Por fim, serão descritas sucintamente equações de cinética de nucleação e os mecanismos de nucleação do processo SAS. E o sistema de equações diferenciais resultante será resolvido empregando o código comercial ANSYS FLUENT como será detalhado nos capítulos quatro e cinco.

3.2 Escoamentos Supercríticos

Diz-se que uma substância encontra-se em estado supercrítico (fluido supercrítico) se foi pressurizada e aquecida acima de sua pressão crítica (P_c) e de sua temperatura crítica (T_c), tal ponto é denominado ponto crítico. Acima deste ponto, o fluido passa a ter propriedades intermediárias entre um gás e um líquido. Na região de fluido supercrítico, os materiais apresentam propriedades de solventes como as dos líquidos e viscosidade, condutividade térmica e difusividade mássica como as dos gases, as quais promovem uma melhor transferência de massa melhorando os processos de extração (JERZY *et al.*, 2004). O diagrama de fases da Figura 3.1, indica a região na qual o fluido encontra-se na fase supercrítica.

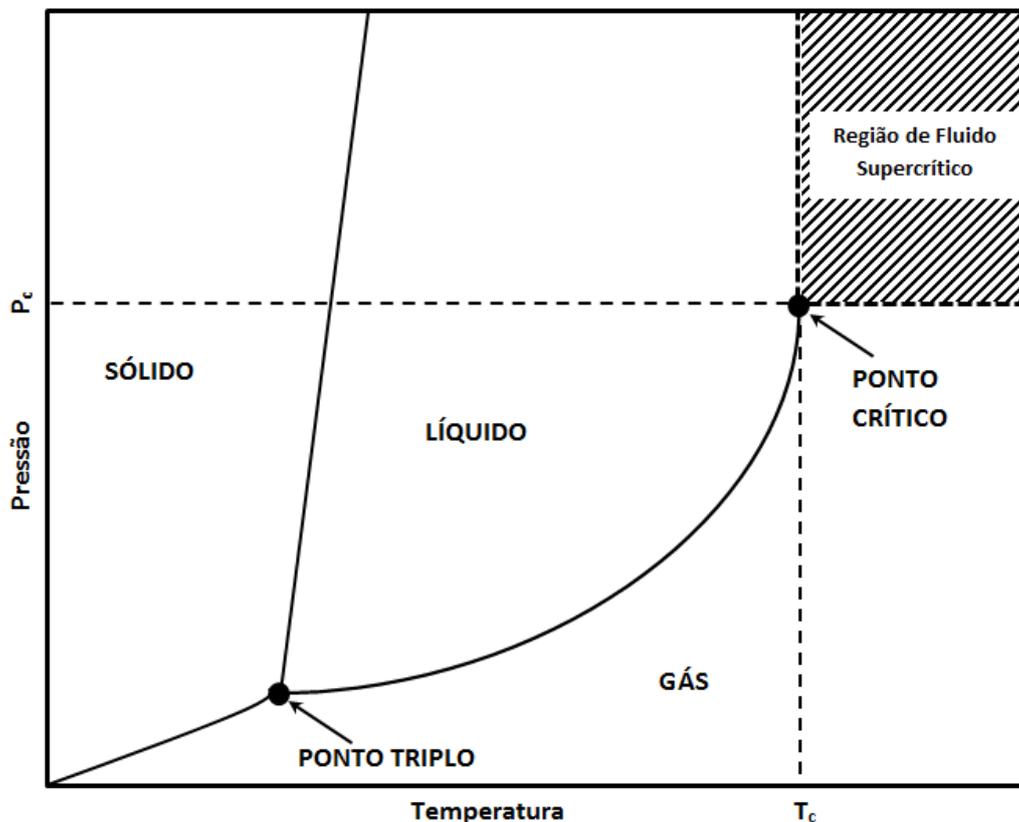


Figura 3.1: Diagrama de fases tipo P vs T.

A tabela Tabela 3.1 mostra valores da pressão e temperatura críticas para o CO₂ e para o solvente orgânico utilizados no presente trabalho.

Tabela 3.1: Pressão e temperatura críticas do CO₂ e etanol.

Substância	P _c [bar]	T _c [K]
CO ₂	73,8	304,2
Etanol	61,4	513,9

A alta compressibilidade dos fluidos na região crítica oferece a vantagem de um alto poder solvente em um curto espaço de tempo, tal poder solvente é ajustável a partir da modulação da pressão e da temperatura, o que é uma propriedade desejável em processos de precipitação de compostos termo sensíveis por exemplo. Em particular, o CO₂ é bastante utilizado como solvente em processos de precipitação de partículas em aplicações da indústria farmacêutica e alimentícia, por apresentar vantagens como: baixa temperatura e pressão críticas, baixo custo, ser não inflamável e não tóxico (JERZY *et al.*, 2004). Porém, a baixa solubilidade de muitos solutos em CO₂ indica a boa aplicabilidade de se utilizar o CO₂ como um antissolvente como ocorre na técnica SAS onde um solvente orgânico é usado para dissolver o soluto.

Em condições supercríticas a solubilidade de um soluto sólido em um solvente orgânico, geralmente aumenta com a temperatura ou com a densidade, embora a magnitude do aumento dependa da interação entre o soluto e o solvente. A solubilidade também pode diminuir com o aumento da temperatura para um soluto moderadamente solúvel. Além disto, na câmara SAS o escoamento envolve mistura em várias escalas, criação de supersaturação, seguida por rápida nucleação e estágios de crescimento de partículas muito pequenas.

Desta maneira, para melhor entendimento da dinâmica do escoamento utilizando antissolvente supercrítico, é importante realizar estudos e análises a partir de alguns números adimensionais que serão descritos nos próximos parágrafos, além do número de Reynolds que será descrito na Seção 3.4.

Para o escoamento com partículas dispersas de tamanhos muito pequenos é necessário saber se a hipótese de meio contínuo ainda tem aplicabilidade (REZENDE, 2013). O parâmetro que pode responder a esta questão é o número de

Knudsen, $Kn = \lambda/L$, definido como sendo a razão entre o comprimento do caminho livre médio molecular e uma escala de comprimento fisicamente representativa do escoamento. É usado para se determinar se a hipótese do meio contínuo pode ser aplicada e, neste caso se deve ter $Kn \ll 1$. O caminho livre médio pode ser calculado para uma avaliação deste número e, a partir de uma aproximação para gas ideal, pela equação: $Kn = k_B T / (\sqrt{2} \pi d_p^2 P L)$ (CUSSLER, 2009). Onde T é a temperatura, P a pressão, k_B Constante de Boltzmann (aproximadamente 1.38×10^{-23} J/K).

A dominância entre os mecanismos de transporte por difusão de massa no interior da câmara e a importância deste mecanismo em relação ao mecanismo de transporte por convecção é obtida por meio de análises do número de Peclèt. O número de Peclèt $Pe = vL/D$ é um número adimensional definido como sendo a razão entre a taxa de advecção e a taxa de difusão. Sua magnitude mede a importância relativa entre o transporte advectivo e difusivo. Onde v é a velocidade, L é um comprimento relativo. Assim, Pe permite avaliar as regiões da câmara de precipitação onde há dominância do escoamento convectivo sobre o difusivo ou vice-versa.

O número de Stokes $St = \tau U / d_p$, mede a razão entre o tempo de resposta da partícula em relação à escala de tempo característica do escoamento, $St \ll 1$ significa que o tempo de resposta da partícula é curto e sua trajetória segue o sentido das linhas de corrente do escoamento da fase contínua. $St \gg 1$ significa que a partícula seguirá sua própria trajetória demorando a responder às mudanças no padrão do escoamento da fase contínua. Na definição do número de Stokes τ é o tempo de relaxação da partícula e o fator U/d_p o tempo característico do escoamento.

O número de Stokes e o número de Péclet serão avaliados no Capítulo 5.

3.3 Escoamentos Compressíveis

Sob condições supercríticas típicas, acima do PCM a mistura de FSC apresenta-se como um fluido denso, e a densidade local da mistura é fortemente

dependente da temperatura, da pressão e da composição local $\rho = \rho(P, T, y_i)$, onde Y_i representa a fração mássica do componente i (JERZY et al., 2004). De modo que para uma boa descrição do escoamento no processo SAS é necessária uma equação de estado, que será descrita pela equação (3.12).

Observemos que para uma composição fixa:

$$d\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P dT, \quad (3.1)$$

assim, a partir da equação de estado, conhecendo as variações de P e T para uma determinada composição da mistura, é possível quantificar a dependência da variável ρ com P e T. Como será apresentado no capítulo 5.

3.4 Escoamentos Turbulentos

O fenômeno da turbulência se desenvolve como uma instabilidade do fluxo laminar e caracteriza-se por ser rotacional, tridimensional, transiente e aumenta a difusão de massa, calor e quantidade de movimento (NETO, 2002). A partir da teoria da turbulência, diferentes tipos de escoamentos podem ser caracterizados por diferentes faixas de valores do número de Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{vL\rho}{\mu}, \quad (3.2)$$

em que v é a velocidade do fluido, L é um diâmetro característico, μ a viscosidade e ρ a densidade do fluido e, expressa a razão entre as forças inerciais e viscosas do escoamento. Quando Re é alto, as forças viscosas e então a dissipação viscosa é pequena, então o escoamento está propenso a ocorrência de instabilidades e turbulência.

Uma importante característica do escoamento turbulento é a sua capacidade de transportar e misturar fluido com maior eficiência do que quando comparado com o escoamento em regime laminar como demonstrado por Osborn Reynolds em 1883 (REYNOLDS, 1883). Nos experimentos de Reynolds para um tubo, no fluxo laminar ($\text{Re} < 2300$), a velocidade do fluido não varia com o tempo e todas as linhas de corrente são paralelas à linha de centro do tubo. No fluxo

turbulento ($Re > 4000$) porções de fluido são giradas sobre o escoamento misturando-se mais rapidamente e com maior eficácia. Analogamente a velocidade de transferência de calor e massa em interfaces solido-fluido são elevadas em escoamentos turbulentos.

O fenômeno da turbulência é bastante complexo de ser descrito de forma completa, pois se caracteriza por violentas flutuações no comportamento das variáveis de interesse, de modo que para muitas aplicações é suficiente conhecer o *valor médio* de uma determinada variável ϕ do escoamento (TENNEKES, 1972). A média de Reynolds, ou *Reynolds Averaging*, pode assumir uma variedade de formas, as quais envolvem integrais ou somatórios. As médias das variáveis envolvidas na modelagem do escoamento podem ser definidas em relação ao tempo ou ao espaço, considera-se na modelagem do processo SAS a hipótese de escoamento estacionário e então médias com relação ao tempo podem ser utilizadas, ou seja, aquelas nas quais o escoamento turbulento na média, não varia com o tempo (WILCOX, 1993). A média no tempo, é definida pela equação:

$$\bar{\phi}(x) \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \phi(x, \tau) d\tau, \quad (3.3)$$

onde T é denominado período da média. Assim, a variável ϕ pode ser descrita como uma superposição de uma parte média e uma parte flutuante como:

$$\phi(x, t) \equiv \bar{\phi}(x) + \phi'(x, t), \quad (3.4)$$

onde ϕ' representa a flutuação instantânea de ϕ , de modo que $\overline{\phi'} = 0$, um desenho esquemático representativo para média temporal da variável velocidade e para a sua flutuação em torno da média encontra-se na Figura 3.2, onde o tempo T é considerado como sendo bem mais longo do que em relação ao período máximo das flutuações turbulentas T_1 .

Para um escoamento compressível, as flutuações turbulentas podem levar a flutuações significantes de densidade, temperatura e espécies, assim, indica-se utilizar a média sugerida por Favre em 1965 (WILCOX, 1993).

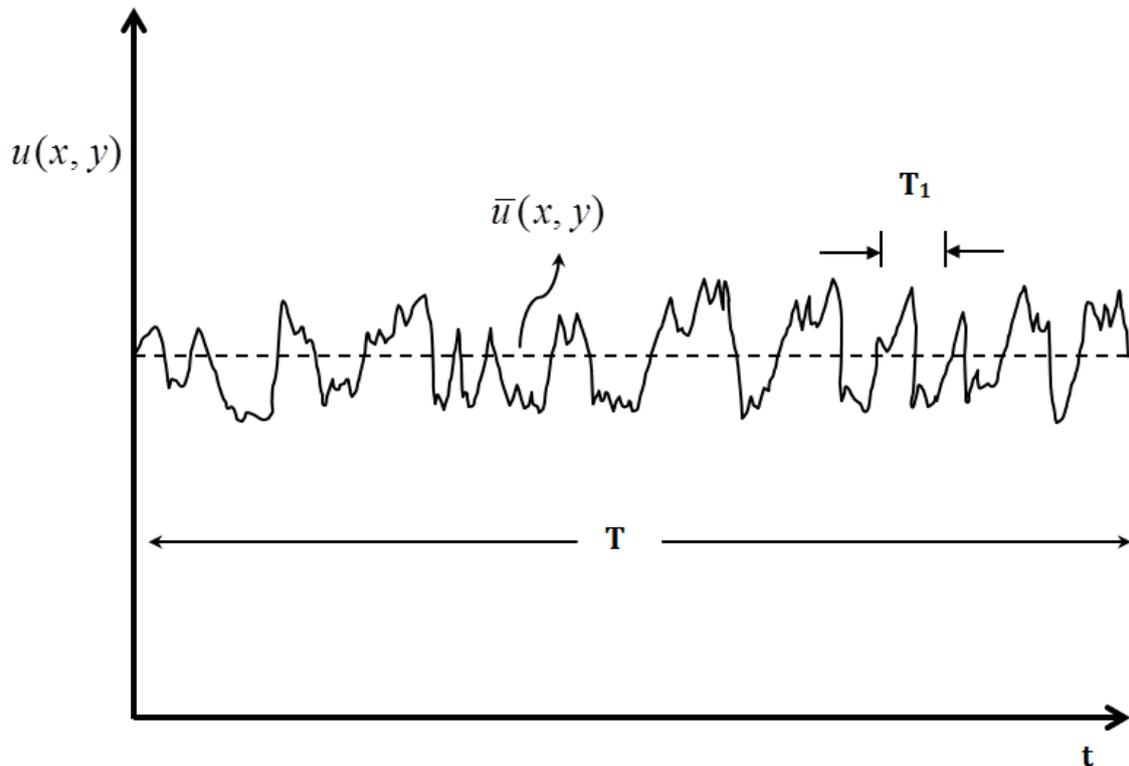


Figura 3.2: Média temporal \bar{u} para a variável velocidade e sua flutuação u , adaptado de (WILCOX, 1993).

Uma forma apropriada de estabelecer a média temporal é utilizar o procedimento de média temporal ponderada pela densidade (*Favre average*) definida por:

$$\widetilde{\phi(x)} = \frac{1}{\bar{\rho}} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_t^{t+T} \rho(x, \tau) \phi(x, \tau) d\tau, \quad (3.5)$$

segue de (3.3) e (3.5) que:

$$\tilde{\phi}(x) \equiv \frac{\overline{\rho \phi(x)}}{\bar{\rho}}, \quad (3.6)$$

e analogamente à (3.4) tem-se:

$$\phi(x, t) \equiv \tilde{\phi}(x) + \phi''(x, t), \quad (3.7)$$

onde $\bar{\rho}$ representa a média de Reynolds temporal para a densidade. Das definições segue que $\overline{\rho \phi''} = 0$.

Com a passagem à média, perde-se a informação a respeito da intensidade das flutuações de ϕ . Para recuperar esta informação define-se a intensidade das flutuações turbulentas como:

$$I = \frac{\sqrt{\overline{(\phi_x'^2 + \phi_y'^2 + \phi_z'^2)}}}{\bar{\phi}}. \quad (3.8)$$

No desenvolvimento de escoamentos de expansão em condições supercríticas como no processo SAS, mesmo a baixos números de Reynolds, há flutuações locais de pressão e concentração de espécies ao redor do jato de solução, que levam ao desenvolvimento de estruturas turbulentas (JERZY *et al.*, 2004). Para descrevê-las serão empregados os modelo de turbulência à duas equações k- ϵ e k- ω devido a sua aplicabilidade em trabalhos relacionados a modelagem CFD do processo SAS (MARTÍN *et al.*, 2004; HENCZKA *et al.*, 2005; CARDOSO *et al.*, 2008; SIERRA-PALLARES *et al.*, 2012).

3.4.1 Jatos Turbulentos

Pode-se caracterizar os jatos a partir da geometria que os gera. Assim denomina-se jato plano se este for gerado por uma cavidade retangular e, jato circular se for gerado por um orifício circular. Em qualquer um deles, a transição do regime laminar para o turbulento é caracterizado pela formação de instabilidades primárias e turbilhões de Kelvin-Helmholts, os quais surgem onde se enfrentam duas regiões com velocidades distintas, ou seja, na interface entre dois fluidos com velocidades diferentes (NETO, 2002). Estamos considerando em condições supercríticas, um fluido constituído pela solução do solvente orgânico com o soluto dissolvido saindo por um orifício circular e, sendo introduzida numa câmara contendo CO₂ em uma velocidade maior do que aquela na qual a solução está sendo injetada. Isto causa turbulência e mistura dentro da câmara, pois os turbilhões induzem a formação de filamentos secundários, que interagem entre si e se amplificam e acabam por degenerar o escoamento em turbulência tridimensional.

A transição de um jato laminar para um jato turbulento se dá próximo ao capilar que lhe deu origem, assim a transição dependerá da geometria do orifício e

das vazões de injeção dos fluidos e se dá a baixos números de Reynolds, podendo ter início à $Re = 10$ (NETO, 2002). Um jato interage com o fluido circundante arrastando fluido no qual está sendo injetado para dentro de si aumentando seu fluxo de massa, este processo é conhecido como entranhamento. Em um jato laminar o entranhamento é causado por arrasto viscoso enquanto que no caso turbulento este é resultado da fronteira curvilínea externa do jato que continuamente traga fluido externo. Então o escoamento longe do jato o alimenta, aumentando sua circunferência.

O raio R do jato de solução pode ser deduzido a partir da teoria do entranhamento de um fluido em outro e é proporcional à distância x a frente da saída do capilar de injeção *viz.* Figura 3.3. O ângulo de abertura é de aproximadamente $11,8^\circ$, segue que o coeficiente de proporcionalidade é $\text{tg}(11,8^\circ) \approx 1/5$. O que resulta em (CUSHMAN-ROISIN, 2013):

$$R(x) = \frac{1}{5} x. \quad (3.9)$$

Observações a partir da média das flutuações turbulentas mostram que a velocidade no jato obedece a uma lei de similaridade:

$$u(x, r) = u_{\max} \exp\left(\frac{-50r^2}{x^2}\right), \quad (3.10)$$

onde $u_{\max} = \frac{5dU}{x}$, U é a velocidade do fluido na saída do capilar e $x \geq 5d/2$.

O entranhamento de CO_2 para dentro do jato causa diluição do soluto na solução, assim a concentração de soluto na solução diminui com o aumento na distância x da saída do capilar. Assumindo que o perfil de concentração segue a forma de uma curva gaussiana, sendo similar ao perfil de velocidade como na Figura 3.3, considere c_{\max} o pico de concentração ao longo da linha central do jato, o perfil de concentração é dado por:

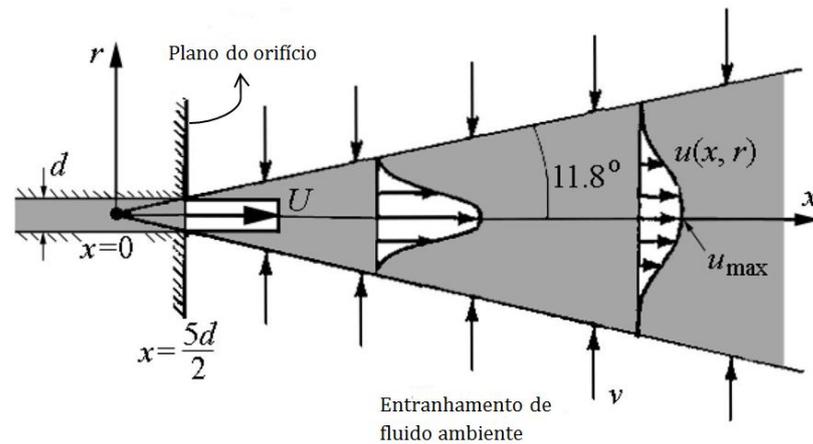


Figura 3.3: Entranhamento e perfil de velocidade em um jato. Fonte: Adaptado (CUSHMAN-ROISIN, 2013).

$$c(x, r) = c_{\max} \exp\left(-\frac{50r^2}{x^2}\right), \quad (3.11)$$

impondo a conservação da quantidade total de soluto transportado pelo jato, chega-se à $c_{\max} = 5c_0/x$ (CUSHMAN-ROISIN, 2013).

Em seguida passa-se a descrever o conjunto de equações diferenciais para a descrição do escoamento no processo SAS.

3.5 Abordagem Termodinâmica

Por se tratar de uma fase fluida compressível é necessária a utilização de uma equação de estado para o fechamento do sistema de equações diferenciais parciais. Para tanto, propõe-se a utilização equação de estado de Peng-Robinson para prever os efeitos de T e P na densidade da fase fluida nas condições da expansão. A escolha desta equação é devido a sua boa aplicabilidade em cálculos de CFD em processos de precipitação de micropartículas em condições supercríticas reportadas pela literatura (SIERRA-PALLARES *et al.*, 2009).

3.5.1 Equação de Estado PVT

Para a modelagem termodinâmica, considerando a característica compressível do escoamento supercrítico, empregaremos a equação de Peng-Robinson. Considere o sistema CO₂ e solvente orgânico.

A equação de Peng-Robinson (POLING *et al.*, 2004) para o sistema considerado é dada pela seguinte equação:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)}, \quad (3.12)$$

onde P é a pressão, v o volume molar, T a temperatura, a_m e b_m , são as constantes da PREOS para o caso de mistura. Para o cálculo destes parâmetros de mistura serão utilizadas a regra de mistura quadrática de van der Waals nos parâmetros a e b que é expressa pelas equações (3.13) à (3.20):

$$k_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26993\omega_i^2 \quad (3.13)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + k(1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2 \quad (3.14)$$

$$a_i(T) = \frac{0.45723553R^2T_{c_i}^2\alpha_i}{P_{c_i}}, \quad (3.15)$$

neste caso $i, j \in \{1, 2\}$, ω_i é o fator acêntrico da espécie i e, a_{ij} obedece a regra de combinação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \quad (3.16)$$

finalmente a_m obedece a regra de mistura:

$$a_m = a_i y_i^2 + 2y_i y_j a_{ij} + a_j y_j^2. \quad (3.17)$$

Analogamente, b_m :

$$b_i = \frac{0.07779607T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3.18)$$

com $i, j \in \{1, 2\}$, b_{ij} obedece a regra de combinação:

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)(1 - l_{ij})}{2}, \quad (3.19)$$

e b_m a regra de mistura:

$$b_m = b_i y_i^2 + 2y_i y_j b_{ij} + b_j y_j^2, \quad (3.20)$$

aqui y_1 representa a fração mássica de solvente orgânico⁴. Os parâmetros k_{ij} e l_{ij} de interação binária são calculados a partir de dados de equilíbrio de fases para o sistema binário CO₂ e etanol, que serão especificados para cada caso de aplicação estudado no Capítulo 5.

3.6 Equações de Transporte Governantes

As Equações de conservação são expressas para balanços em um volume de controle diferencial fixo no espaço tridimensional do escoamento. Passar-se-á a descrever os aspectos necessários ao desenvolvimento do escoamento no domínio computacional referente à câmara de precipitação SAS. Como descrito na sessão 3.4, em escoamentos turbulentos as variáveis de campo, são expressas como uma superposição de partes médias e flutuantes e a média densidade ponderada será empregada, para separar as flutuações turbulentas do fluxo médio.

Considere um domínio $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ e seja $\phi = \phi(x, t)$ uma variável dependente de $x \in \Omega$ e do tempo t . E sejam $\bar{\phi}$ e $\tilde{\phi}$ a média de Reynolds e a média de Favre respectivamente conforme as equações (3.4) e (3.7). O campo da variável pode ser decomposto como: $\phi = \tilde{\phi} + \phi'' = \bar{\phi} + \phi'$, trocando as variáveis do escoamento, por seus equivalentes valor médio e flutuação, utilizando as propriedades das médias que podem ser vistas no *Anexo 1*. Obtém-se assim, as equações médias (3.21) à (3.39) de conservação a seguir, que em regime permanente são:

⁴ assim, y_2 é a fração mássica de CO₂, dada por $1 - y_1$.

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i)}{\partial x_i} = 0. \quad (3.21)$$

- Equação da Conservação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{u}_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial\bar{P}}{\partial x_j} + \frac{\partial(\tilde{\tau}_{ij} - \bar{\rho}\widetilde{u'_i u'_j})}{\partial x_j}, \quad (3.22)$$

onde \tilde{u}_i e x_i com $i \in \{1, 2, 3\}$ são as componentes médias do vetor velocidade $\bar{\mathbf{u}}$ e as componentes do vetor posição respectivamente; μ e μ_T as viscosidades dinâmica e turbulenta da mistura, respectivamente; δ_{ij} o delta de Kröneckner; $\bar{\rho}$ a massa específica da solução. O termo $-\bar{\rho}\widetilde{u'_i u'_j}$, representa o tensor tensão de Reynolds, resolvido pelo modelo de turbulência a duas equações e, o tensor $\tilde{\tau}_{ij}$ é:

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

- Equação de Estado PVT: Como na sessão 3.5.1,

$$\bar{P} = \bar{P}(\bar{\rho}, \tilde{T}, \tilde{y}_i). \quad (3.23)$$

- Equação de conservação da energia: Considerando a dissipação viscosa,

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{h})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_m \frac{\partial\tilde{T}}{\partial x_j} + \bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{h} - \sum_k h_k \tilde{J}_k \right) + \tilde{\tau}_{ij} \frac{\partial\tilde{u}_i}{\partial x_j}, \quad (3.24)$$

onde \tilde{h} é a entalpia, K_m são a condutividade térmica molecular e \tilde{J}_k o fluxo difusivo da espécie k .

- Equação de conservação de Espécies: Equação de balanço material

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{y}_i + \bar{\rho}\widetilde{u'_j y'_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho}D_m \frac{\partial\tilde{y}_i}{\partial x_j} \right), \quad (3.25)$$

onde D_m é a difusividade molecular.

Torna-se necessário fechar o conjunto de equações (3.21)-(3.25) para os termos desconhecidos que surgiram após a consideração das médias, o fechamento do sistema, consiste em se ter uma quantidade de equações igual ao número de variáveis desconhecidas, as quais são as três componentes da velocidade, pressão, temperatura, fração mássica de solução, densidade e $-\overline{\rho u_i'' u_j''}$, $\overline{\rho u_j'' h}$ e $\overline{\rho u_i'' y_i''}$.

Para a equação da quantidade de movimento (3.22), o termo $-\overline{\rho u_i'' u_j''}$ é o tensor tensão de Reynolds e representa a transferência de quantidade de movimento devido às flutuações turbulentas, a hipótese de Boussinesq postula que esse transporte turbulento, pode ser visto como um processo de difusão de quantidade de movimento e o traço do tensor $-\overline{\rho u_i'' u_j''}$ apresenta uma relação linear com a taxa de deformação do escoamento médio. A constante de proporcionalidade é denominada *viscosidade turbulenta* μ_T . Especificamente o tensor tensão de Reynolds assume a seguinte forma (WILCOX, 1993):

$$\tau_{ij}^T = -\overline{\rho u_i'' u_j''} = 2\mu_T \tilde{\tau}_{ij} - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}. \quad (3.26)$$

Em (3.26) k é a energia cinética (por unidade de massa) das flutuações de velocidade.

$$k = \frac{1}{2} (\overline{u_x'^2} + \overline{u_y'^2} + \overline{u_z'^2}). \quad (3.27)$$

Assim a partir da equação(3.27) e (3.8) é possível avaliar a intensidade de turbulência:

$$I = \frac{k^{1/2}}{\|\bar{\mathbf{u}}\|}. \quad (3.28)$$

O termo de fechamento para a equação (3.25) é dado por:

$$-\overline{y_i'' u_j''} = D_T \frac{\partial \tilde{y}_i}{\partial x_j}, \quad (3.29)$$

em que $D_T = \frac{\mu^T}{\overline{\rho} Sc^T}$ D_T é a difusividade turbulenta e Sc^T é o número de Schmidt turbulento $Sc^T = 0,7$. E o termo de fechamento para a equação da energia (3.24) é:

$$\overline{\rho \mathbf{u}_j \tilde{h}} = k_T \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j}, \quad (3.30)$$

onde k_T é a condutividade térmica turbulenta, $k_T = \frac{c_p \mu_T}{Pr^T}$, c_p o calor específico da mistura e Pr^T é o número de Prandtl turbulento.

As duas equações do modelo diferencial de transporte baseado na viscosidade turbulenta k - ε serão descritas a seguir.

▪ Equação da Energia Cinética Turbulenta k :

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho k \tilde{u}_j)}{\partial x_j}}_I = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]}_{II} + \underbrace{P_k}_{III} - \underbrace{\rho \varepsilon}_{IV}. \quad (3.31)$$

▪ Equação da Taxa de Dissipação da Energia Cinética Turbulenta ε :

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho \varepsilon \tilde{u}_j)}{\partial x_j}}_I = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right]}_{II} + \underbrace{C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k}_{III} - \underbrace{C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}}_{IV}, \quad (3.32)$$

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.

Nas equações (3.31) e (3.32), P_k é um termo de produção de turbulência devido a forças viscosas.

$$P_k = \mu_T \nabla \tilde{\mathbf{u}} : (\nabla \tilde{\mathbf{u}} + \nabla \tilde{\mathbf{u}}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}} (3\mu_T \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}} + \rho k), \quad (3.33)$$

onde $\tilde{\mathbf{u}}$ é o vetor velocidade média. E os coeficientes de fechamento obtidos à partir de correlação de dados experimentais são: $C_{\varepsilon 1} = 1,44$, $C_{\varepsilon 2} = 1,92$, $C_\mu = 0,09$, $\sigma_k = 1,0$ e $\sigma_\varepsilon = 1,3$. Uma descrição mais detalhada do desenvolvimento matemático das equações do do modelo k - ε pode ser encontrada em Rezende (2008).

Kolmogorov em 1942 propôs um outro modelo à duas equações. Em adição, para a equação de transporte da energia cinética turbulenta, foi sugerido como segundo parâmetro, a taxa de dissipação de energia por unidade de volume e

tempo, ω , combinando raciocínios físicos com análise adimensional. Este último modelo foi utilizado por Cardoso *et al.* (2008) na modelagem do processo SAS. O parâmetro ω é uma *frequência média* determinada por

$$\omega = \frac{\varepsilon}{kC_\mu}. \quad (3.34)$$

As equações de transporte para k e para ω empregadas pelo software ANSYS FLUENT são:

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho k \tilde{u}_j)}{\partial x_j}}_I = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]}_{II} + \underbrace{G_k}_{III} - \underbrace{Y_k}_{IV}, \quad (3.35)$$

e

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho \omega \tilde{u}_j)}{\partial x_j}}_I = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right]}_{II} + \underbrace{\alpha \frac{\omega}{k} G_k}_{III} - \underbrace{Y_\omega}_{IV}. \quad (3.36)$$

Onde o termo III, G_k em (3.35) representa a geração de energia cinética turbulenta devido a gradientes de velocidade média. O termo III em (3.36) representa a geração de ω . Em (3.35) e (3.36), os termos IV representam a dissipação de k e de ω devido a turbulência e as expressões para estes termos podem ser consultadas em Wilcox (1993).

O modelo $k-\omega$, incorpora modificações para levar em consideração os efeitos de baixos números de Reynolds e da compressibilidade e, prediz com boa concordância experimental fluxos de cisalhamento livres como os que ocorrem em jatos planos e circulares, sendo assim mais indicado na descrição do escoamento no processo SAS. O modelo $k-\varepsilon$ apesar de apresentar boa proximidade com dados experimentais em muitas aplicações práticas deve se ter cautela em seu uso na modelagem de escoamentos complexos como o que ocorre no desenvolvimento de jatos. Como exemplo, segundo Deschamps (2002), o modelo $k-\varepsilon$ prediz um aumento do espalhamento de jatos circulares, em relação a jatos planos, quando deveria ser 20% menor do que o dos jatos planos. Ainda assim será considerado neste trabalho pela sua boa concordância experimental com a predição de

tamanhos de partículas, como reportado pela literatura (MARTÍN *et al.*, 2004; HENCZKA *et al.*, 2005).

3.6.1 Equações de Transporte para: f e σ^2

O balanço de espécies pode também ser expresso aplicando o conceito de fração de mistura, esta variável representa a fração mássica de fluido alimentado no sistema a partir de um ponto escolhido (FOX, 2003a). Considere o domínio computacional com as entradas de CO₂ e de solução. Denotemos por y_{CO_2} a fração mássica de CO₂, y_{sol} a fração mássica de solução e y_{α,CO_2} , $y_{\alpha,sol}$ a fração mássica de CO₂ na entrada de CO₂ e a fração mássica de CO₂ na entrada de solução respectivamente. A fração de mistura f é dada por:

$$f = \frac{y_{CO_2} - y_{\alpha,CO_2}}{y_{\alpha,sol} - y_{\alpha,CO_2}} \quad (3.37)$$

neste caso α representa a espécie CO₂. A variância da fração de mistura, σ^2 pode ser entendida como o afastamento do estado de mistura localmente perfeita e, o processo de mistura pode ser interpretado como uma dissipação desta variância (JERZY *et al.*, 2004).

As equações de transporte para estas duas variáveis são escolhidas através da interface do software ANSYS FLUENT como equações de transporte de escalares definidas pelo usuário *User-Defined Scalar-UDS* (FLUENT, 2010):

- Equação de conservação para a fração de mistura: A fração média de mistura \tilde{f} é calculada pela equação:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{f})}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho}(D_t + D_m) \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_j} \right). \quad (3.38)$$

- Equação de conservação para a variância da fração de mistura:

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{\sigma}^2)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho}(D_t + D_m) \frac{\partial \tilde{\sigma}^2}{\partial x_j} \right) + 2D_T\bar{\rho} \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_j} \right)^2 - R\bar{\rho} \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{k}} \tilde{\sigma}^2. \quad (3.39)$$

A equação (3.39) é válida para número de Schmidt $Sc \leq 1e$, $R \approx 2$, $D_T = C_\mu / Sc^T$ e $Sc^T = 0.7$. E o termo fonte constituído pelos dois últimos termos do lado direito da equação (3.39) são adicionados a partir de uma Função Definida pelo Usuário (UDF) disponível no Anexo 2.

A intensidade de segregação I_s é uma medida da homogeneidade da mistura na escala molecular (FOX, 2003a), é definida a partir de \tilde{f} e de $\tilde{\sigma}^2$ da seguinte forma:

$$I_s = \frac{\tilde{\sigma}^2}{\tilde{f}(1-\tilde{f})}. \quad (3.40)$$

E é igual a unidade quando os elementos do fluido não estão bem misturados na escala molecular e zero quando a mistura na escala molecular é perfeita (HENCZKA *et al.*, 2005).

3.7 Mecanismos de Nucleação de Partículas

Em seguida passa-se a definir os mecanismos de cristalização que ocorrem nos processos de expansão para a precipitação de solutos sólidos utilizando antissolvente supercrítico.

Uma *solução* é uma mistura homogênea de um solvente (solvente orgânico) e um soluto (sólido a ser cristalizado). A *solubilidade* é definida como a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvido em uma dada quantidade (massa ou moles ou volume) de solvente em uma determinada temperatura e pressão.

Uma solução na qual a concentração do soluto excede a solubilidade de equilíbrio (ou a concentração de saturação) a uma dada temperatura é definida como uma *solução supersaturada*. O processo de cristalização ou precipitação envolve nucleação e crescimento de cristais, a partir de uma solução supersaturada. No caso da técnica SAS, a *supersaturação* é uma quantidade adimensional definida pela equação (2.1).

A **Cristalização** é um processo associado à mudança de fase que resulta na formação de cristal a partir de uma solução supersaturada (JERZY *et al.*, 2004). Consiste de dois principais eventos: *nucleação* e *crescimento de cristais*.

A **nucleação** é a etapa na qual as moléculas do soluto, dispersas no solvente, começam a se juntar em *clusters* ou *núcleos* e só se tornam estáveis à partir de um certo tamanho crítico que depende das condições de operação como temperatura e supersaturação. Se o núcleo não atinge a estabilidade necessária, ele redissolve. É no estágio de nucleação, que os átomos se arranjam de forma definida e periódica e é definida a estrutura do cristal.

O **crescimento de cristal** é a propagação de longo alcance da estrutura formada na nucleação. Isto é, o subsequente crescimento do núcleo que atingiu o tamanho crítico. A nucleação e o crescimento de cristal continuam a ocorrer simultaneamente enquanto a supersaturação existir.

3.7.1 Cinéticas de nucleação

A nucleação é considerada o fator que mais influencia a determinação do tamanho de partículas. Porém, os mecanismos que a originam, ainda não são bem entendidos e são de difícil controle devido a pequena escala de tempo na qual ocorrem. Podemos separar a nucleação em três categorias:

- Nucleação homogênea primária: Sob condições específicas, o próprio movimento aleatório como colisões dos átomos ou moléculas de soluto resulta no ordenamento dos mesmos formando clusters. O início da solidificação ocorre com a formação de núcleos sólidos estáveis que posteriormente crescem.
- Nucleação heterogênea primária: Quando a solidificação ocorre a partir de superfícies pré-existentes, tais como as paredes do reator ou quando da presença de partículas sólidas no líquido (impurezas). O processo de ordenamento dos átomos é catalisado pela presença de heterogeneidades, as quais podem ser de origem variada.

- Nucleação secundária: Formação de núcleos a partir de pequenos fragmentos de cristais pré-existentes.

3.7.2 Nucleação homogênea primária

Na teoria clássica da nucleação, na nucleação homogênea primária há uma superfície interfacial sendo criada separando o cristal do meio amorfo que o rodeia. A termodinâmica clássica de minimização da energia livre é usada para derivar a expressão da taxa de nucleação primária homogênea.

Assim, a variação da energia total ΔG é dada pela contribuição de duas partes: a energia livre em excesso de superfície da nova fase que se forma ΔG_s e a variação da energia livre em excesso de volume ΔG_v em função da variação do potencial químico da fase sólida formada (MULLIN, 2001). Considerando a partícula como sendo uma esfera de raio r , têm-se:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (3.41)$$

onde γ é a tensão interfacial entre a superfície cristalina e a solução supersaturada na qual está imersa. A energia livre em (3.41) passa por um ponto de máximo dado por $d\Delta G/dr = 0$, chamado de raio do núcleo crítico e, assim, dado por $r^* = -2\gamma/\Delta G_v$. E:

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(\mathbb{S})}{v_m} \quad (3.42)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, v_m o volume molecular do núcleo (do soluto) precipitado, T é a temperatura em Kelvin e \mathbb{S} a supersaturação. Para haver solidificação a nucleação ocorre à partir da geração de supersaturação e do rompimento da barreira energética crítica ΔG_{crit} . Para obter sua expressão substitui-se $r^* = 2\gamma v_m / k_B T \ln(\mathbb{S})$ em (3.41):

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k_B^2 T^2 (\ln\mathbb{S})^2}, \quad (3.43)$$

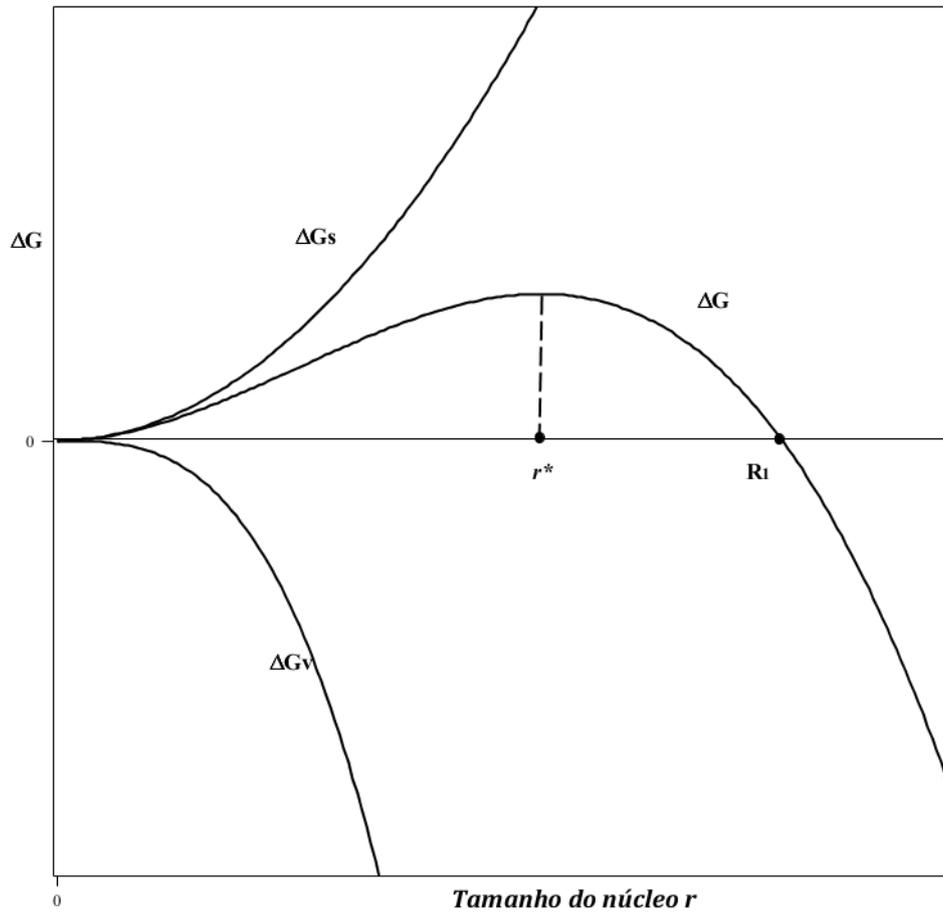


Figura 3.4: Diagrama de *Energia Livre vs. r* para o raio de um núcleo crítico.

A Figura 3.4 ilustra o comportamento da energia livre total e das duas contribuições para a energia livre de formação em função do raio do núcleo. A taxa de nucleação r_N , número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume, é uma função de ΔG_{crit} dada como:

$$r_N = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 \ln(\mathbb{S})^2}\right), \quad (3.44)$$

o parâmetro A depende do sistema considerado e deve ser determinado experimentalmente. Assim, a equação (3.44) mostra que as variáveis: temperatura T , supersaturação \mathbb{S} e tensão superficial γ governam a taxa de nucleação, e predizem um grande aumento da taxa de nucleação para altos valores \mathbb{S} , mas também indica a possibilidade de nucleação para qualquer nível de supersaturação. A Figura 2.6 mostra o desenvolvimento da taxa de nucleação.

A partir da forma matemática para o raio do núcleo crítico $r^* = 2\gamma v_s / K_B T \ln(S)$ explica-se o fato de que à altas supersaturações ocorrem pequenos tamanhos de núcleos críticos (JERZY *et al.*, 2004). Assume-se a definição: à partículas com $r < r^*$ convencionou-se chamar de embrião caso contrário, de núcleo. Partículas definidas como embriões geralmente se dissolvem na solução, enquanto que os núcleos com $r > r^*$ geralmente continuam a crescer, visto que somente desta maneira, a partícula poderá alcançar uma redução em sua energia livre. (MULLIN, 2001). Assim, qualquer núcleo formado entre r^* e R_1 na Figura 3.4 tende a crescer pois neste caso há redução da energia total ΔG .

3.8 Considerações Finais

As equações apresentadas na sessão 3.7 fazem parte do modelo matemático utilizado para prever o comportamento fluidodinâmico do escoamento supercrítico no domínio Ω que compreende a câmara de precipitação do processo SAS. Sendo que as geometrias da câmara consideradas neste trabalho bem como as estratégias de solução para o sistema de equações em questão utilizando CFD, serão apresentadas no próximo capítulo.

As demais sessões contêm expressões e argumentações a serem utilizadas no capítulo 5, como parte da interpretação da solução do sistema apresentado, com o intuito de melhorar o entendimento do processo em si e também, elucidar aspectos até então não abordados pela literatura e melhor detalhar a compreensão da própria modelagem e simulação do processo, pois em trabalhos publicados muitas vezes, percebe-se a escassez deste detalhamento.

Assim, o presente capítulo foi elaborado com o intuito de proporcionar a compreensão matemática necessária ao entendimento dos procedimentos contidos nos capítulos seguintes.

4

Método Numérico

A razão, por mais que grite, não pode negar que a imaginação estabeleceu no homem uma segunda natureza.

Blaise Pascal (1623-1662)

4.1 Introdução

Apresenta-se neste capítulo uma breve descrição da metodologia utilizada na obtenção da solução do sistema de EDPs obtido no capítulo anterior, que compreende as equações de conservação da continuidade, da quantidade de movimento, da energia e de espécies químicas. Dada a impossibilidade de obtenção de solução analítica para tal sistema, será empregada abordagem numérica, a qual permite a solução discreta do sistema considerado.

O método dos volumes finitos é utilizado para obtenção da solução, sendo que este se encontra implementado no código comercial ANSYS FLUENT 13.0. Tal software foi escolhido para a solução do modelo proposto dentre outros disponíveis por permitir viabilidade na inserção de termos fontes e de propriedades físicas dependentes da temperatura, pressão e composição da mistura, como: equações de estado, viscosidade, difusividade mássica e condutividade térmica da mistura, via subrotinas e de fácil implementação. Empregou-se também o código comercial ANSYS CFX para um caso de estudo da dinâmica de partículas, o qual emprega o método dos volumes finitos baseado em elementos (EbFVM). Este método não será discutido aqui, mas pode ser encontrado detalhadamente por exemplo em Maliska (2004).

Assim, o presente capítulo presta-se à descrição dos conceitos básicos empregados para a solução do modelo: aspectos numéricos da discretização do sistema de equações diferenciais parciais pelo método dos volumes finitos; apresentação dos domínios computacionais que compreendem as câmaras do

processo SAS consideradas, das malhas empregadas e detalhes da sua geração; condições de contorno e iniciais empregadas; método de solução do sistema algébrico obtido; critérios de convergência.

Ainda que a base teórica seja conhecida e bem estabelecida na literatura, serão indicados os principais aspectos metodológicos numéricos segundo os quais o software aqui empregado trata a solução do sistema de equações. Visto a dificuldade encontrada no decorrer do presente trabalho em reproduzir resultados da literatura nos quais muito pouca informação à este respeito é disponibilizada.

4.2 Método dos Volumes Finitos

O método dos volumes finitos é um método utilizado para representar e avaliar equações diferenciais parciais por meio de equações algébricas aproximadas satisfazendo a conservação das variáveis dependentes a partir de volumes elementares da seguinte forma: sobre a geometria do domínio de interesse é gerada uma malha, *viz.* Figura 4.1 que o divide em subdomínios denominados *volumes de controle*, nos quais os valores das derivadas das variáveis em questão serão calculados em *pontos discretos* destes volumes.

Esta é uma aproximação numérica para equações diferenciais e a solução aproximada é obtida para um número discreto de pontos, conseqüentemente certo erro é obtido, porém, quanto maior for o número de pontos considerados na malha, mais próxima da solução exata estará a solução numérica (MALISKA, 2004).

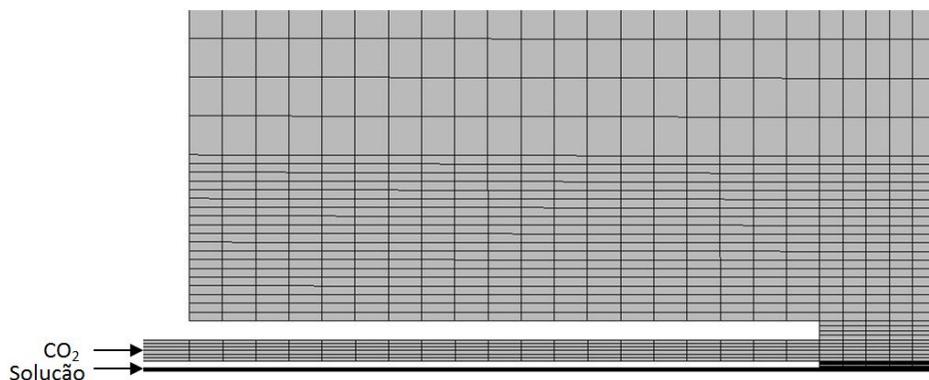


Figura 4.1: Malha subdividindo um domínio bidimensional da região de entrada de uma câmara SAS.

Observando a malha da Figura 4.1, que compreende a região de entrada de CO₂ e de solução pelo capilar coaxial de uma câmara SAS bidimensional, nota-se que ela é composta por quadriláteros. São os volumes de controle que também denominaremos ao longo do texto *células ou elementos*, os vértices dos elementos denominam-se *nós*. Em duas dimensões, pode-se ter também células triangulares, em domínios tridimensionais as células podem ser hexaédricas, tetraédricas ou prismas.

No método dos volumes finitos, as equações de conservação em sua forma diferencial, como apresentadas na sessão 3.6 do capítulo anterior, são integradas sobre cada célula e a soma dos fluxos de uma determinada propriedade deve ser conservada. Como exemplo, integrando-se a equação (3.21), aplicando o teorema da divergência de Gauss se obtém:

$$\int_V \bar{\rho} \tilde{\mathbf{u}} \cdot dV = \oint_S \bar{\rho} \tilde{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = 0, \quad (4.1)$$

onde V representa o volume de integração, S a superfície do volume V , $\hat{\mathbf{n}}$ o vetor normal unitário à S , apontando para fora. A forma integral da equação da conservação da massa é:

$$\oint_S \bar{\rho} \tilde{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = 0. \quad (4.2)$$

Fisicamente, a equação (4.2) significa que o fluxo líquido no volume controle é nulo. Em geral, para um domínio bidimensional, para obter a aproximação discreta da equação da conservação da massa infinitesimal, considere uma célula como na Figura 4.2 e considere que o fluxo de massa avaliado no centro da célula seja representativo da variação média na célula. Então (4.2) se torna:

$$\int_s^n \left(\bar{\rho} \tilde{u}_x \Big|_e - \bar{\rho} \tilde{u}_x \Big|_w \right) dy + \int_w^e \left(\bar{\rho} \tilde{u}_y \Big|_n - \bar{\rho} \tilde{u}_y \Big|_s \right) dx = \bar{\rho} \tilde{u}_x \Delta y \Big|_e - \bar{\rho} \tilde{u}_x \Delta y \Big|_w + \bar{\rho} \tilde{u}_y \Delta x \Big|_n - \bar{\rho} \tilde{u}_y \Delta x \Big|_s = 0. \quad (4.3)$$

A equação (4.3) é a equação aproximada válida para um volume de controle.

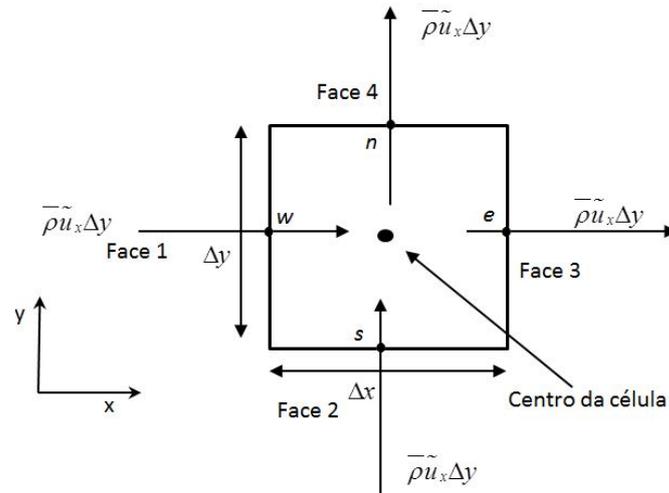


Figura 4.2: Célula elementar para balanços de conservação.

A equação da continuidade discreta resolvida pelo ANSYS FLUENT é da forma:

$$\sum_f^{N_{faces}} J_f A_f = 0, \quad (4.4)$$

onde J_f é o fluxo mássico ρu através da face f na direção do escoamento, N_{faces} o número de faces e A_f é a área da face. E J_f é dado por:

$$J_f = \hat{J}_f + d_f (P_{c_0} - P_{c_1}), \quad (4.5)$$

onde P_{c_0} , P_{c_1} são as pressões no centro (c_0 e c_1) das duas células separadas pela face f e, d_f é uma função do coeficiente linearizado para u . E \hat{J}_f contém a influência das velocidades nestas células.

Assim realizando a integração para todos os volumes de controle, se obtém uma equação algébrica como a de (4.3) para cada volume. Em geral, se pode aplicar a equação discretizada às células do interior do domínio. Para células adjacentes a fronteira, ou próximas a fronteira, se pode aplicar uma combinação de equações discretas e de valores de contorno. Ao final, um sistema de equações algébricas com o número de equações igual ao número de variáveis discretas independentes da forma $[A]\{\phi\} = \{b\}$ será obtido.

4.2.1 Discretização de uma Equação Geral de Transporte

Em geral, dada certa variável ϕ , uma equação de transporte como (3.24) definida no capítulo 3, é discretizada pelo ANSYS FLUENT em regime permanente da seguinte maneira: para cada volume de controle ou célula no domínio computacional, a partir da forma integral dada pela equação (4.6) a baixo,

$$\int_A \bar{\rho} \tilde{\phi} \tilde{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \int_A \Gamma_\phi \nabla \tilde{\phi} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA + \int_V S_\phi dV, \quad (4.6)$$

onde $\nabla \tilde{\phi}$ é o vetor gradiente de $\tilde{\phi}$, Γ_ϕ é o coeficiente de difusão para $\tilde{\phi}$ e S_ϕ é o termo fonte para $\tilde{\phi}$ por unidade de volume e $\hat{\mathbf{n}}$ é o vetor normal unitário à superfície do volume de controle com sentido apontando para fora do mesmo. A equação (4.6) discretizada para uma célula qualquer é:

$$\sum_f^{N_{\text{faces}}} \bar{\rho}_f \tilde{\phi}_{af} \tilde{u}_f A_f = \sum_f^{N_{\text{faces}}} \Gamma_\phi \nabla \tilde{\phi}_{df} \cdot A_f + S_\phi V, \quad (4.7)$$

onde, $\tilde{\phi}_{af}$ é o valor de $\tilde{\phi}$ advectado pela face f , $\tilde{\phi}_{df}$ é o valor de $\tilde{\phi}$ difundido pela face f , $\bar{\rho}_f \tilde{\phi}_{af} \tilde{u}_f$ é o fluxo mássico pela face f , A_f é a área da face e V o volume da célula.

A equação (4.7) é resolvida para duas ou três dimensões tanto para malha estruturada (aquela na qual há uma ordem pré-definida entre os volumes no espaço discretizado e compostas por quadriláteros ou hexaedros), quanto para malhas não estruturadas onde não há tal ordem, e estas podem ser compostas por elementos mais gerais como poliedros.

Caso a equação (4.7) seja não linear em relação aos valores discretos do campo escalar $\tilde{\phi}$ no centro do volume de controle em suas células vizinhas deve ser linearizada. Uma forma linearizada é dada por:

$$a_p \tilde{\phi} = \sum_{nb} a_{ab} \tilde{\phi}_{nb} + b, \quad (4.8)$$

onde, o sub escrito nb refere-se à células vizinhas, a_p , a_{nb} são coeficientes linearizados para $\tilde{\phi}$ e $\tilde{\phi}_{nb}$ respectivamente, b é a contribuição da parte constante S_c

da linearização do termo fonte $S = S_c + \tilde{\phi}S_p$ e das condições de contorno (FLUENT, 2010). Caso o termo fonte S possua termos com potências de ordem maior que um em $\tilde{\phi}$, o mesmo necessitará interações para ser linearizado.

4.3 Discretização Espacial

Os valores discretos para $\tilde{\phi}$ são obtidos no centro das células, mas valores desta variável são necessários nas faces das células para os termos advectivos de (4.7) e devem ser interpolados a partir dos volumes centrais, isto é feito utilizando esquemas upwind (ou seja, o valor de $\tilde{\phi}$ na face de uma célula é obtido dos seus valores nas células a montante relativamente a direção da velocidade principal do escoamento). Neste trabalho foram utilizados esquemas upwind de primeira ordem tanto para os casos bidimensionais quanto para os tridimensionais.

Para os termos difusivos são utilizados esquemas de diferença central de segunda ordem, baseados em expansão em série de Taylor apresentando segunda ordem de precisão.

4.3.1 Esquema Upwind de Primeira ordem

O esquema upwind é baseado no fato de que as variáveis transportadas são convectadas na direção do escoamento, isto é, o valor de $\tilde{\phi}$ na face é obtido através do valor de $\tilde{\phi}$ que se encontra a montante relativamente à direção principal da velocidade do escoamento. No esquema upwind de primeira ordem, supõe-se que o valor de qualquer variável no centro da célula representa um valor médio na célula. Indicado para escoamento que é dominado pela convecção.

Uma precisão de maior ordem pode ser obtida utilizando-se funções de interpolação que dependam de um maior número de nós, porém ao se utilizar este esquema nos casos estudados neste trabalho, observou-se uma convergência mais difícil (FLUENT, 2010).

4.4 Métodos de Acoplamento Pressão – Velocidade

No presente trabalho o objetivo é resolver as equações de conservação de massa, da quantidade de movimento, da energia e espécies para obter os campos das variáveis: pressão (P), massa específica (ρ), três componentes de velocidade (u_1, u_2, u_3), temperatura (T) e fração mássica de solvente (y_{sol}), pois $y_{CO_2}=1-y_{sol}$.

O software FLUENT permite fazer a escolha entre dois algoritmos de solução: o **método segregado** (ou método de correção de pressão) e o **método acoplado**. A solução segregada consiste em resolver os sistemas lineares de cada equação um a um, atualizando seus coeficientes devido às não linearidades e ao acoplamento entre as variáveis. A solução acoplada, por sua vez, cria uma única matriz envolvendo todos os coeficientes e resolvendo todas as incógnitas simultaneamente.

Acoplamento pressão-velocidade é obtido a partir de uma equação para o fluxo de massa J_f na face da célula, para derivar uma condição adicional para a pressão, reformulando a equação da continuidade. O solver baseado na pressão permite resolver problema de maneira segregada com os algoritmos SIMPLE, SIMPLEC ou PISO, ou de maneira acoplada com o algoritmo Acoplado.

Passaremos a descrever os algoritmos SIMPLE, SIMPLEC e Acoplado, os quais foram utilizados neste trabalho.

4.4.1 SIMPLE

O algoritmo SIMPLE (Semi Implicit Linked Equations) usa uma relação entre a velocidade e pressão para impor conservação de massa e obter o campo de pressão. A equação da quantidade de movimento é resolvida pela melhor estimativa disponível para a pressão, P^* e o fluxo J_f^* na face é obtido a partir da equação (4.5), o qual não satisfaz a equação da continuidade. Então uma correção J_f' é adicionada:

$$J_f = J_f^* + J_f', \quad (4.9)$$

de tal maneira que J_f satisfaça a equação da continuidade (4.4).

O método SIMPLE postula que:

$$J_f' = d_f (P_{c_0}' - P_{c_1}'), \quad (4.10)$$

onde P' é uma correção para a pressão, e substitui a equação (4.10) em (4.9) e esta na equação da continuidade (4.4), se obtém uma equação discreta para P' na célula. A qual é resolvida usando o método algébrico multigrid (AMG). Uma vez obtida a solução, a pressão na célula e o fluxo na face são correlacionados:

$$\begin{aligned} P &= P^* + \alpha_p P' \\ J_f &= J_f^* + d_f (P_{c_0}' - P_{c_1}'), \end{aligned} \quad (4.11)$$

onde em (4.11), α_p é um fator de relaxação para a pressão e J_f satisfaz a equação para a continuidade para cada interação.

4.4.2 SIMPLEC

O procedimento SIMPLEC é semelhante ao procedimento SIMPLE descrito acima. A única diferença reside na expressão usada para a correção de fluxo J_f em (4.11), no qual o coeficiente d_f é agora uma função de a_p e a_{nb} , (coeficientes linearizados para u e para u_{nb} nas células vizinhas respectivamente). O uso desta correção modificada mostrou acelerar a convergência em problemas onde o acoplamento pressão-velocidade é o principal impedimento para a obtenção de uma solução.

Para malhas com algum grau de inclinação “skewness”, a relação aproximada entre a correção de fluxo de massa para a face da célula e a diferença das correções de pressão nas células adjacentes é difícil, o algoritmo SIMPLEC disponibiliza uma correção para tal assimetria que permite obter uma solução mesmo sobre uma malha altamente enviesada com aproximadamente o mesmo número de iterações necessárias que quando se utiliza uma malha com elementos com pequenos desvios da ortogonalidade.

Na Figura 4.3 consta um diagrama esquemático de como é o esquema de solução pelo solver segregado do software ANSYS FLUENT.

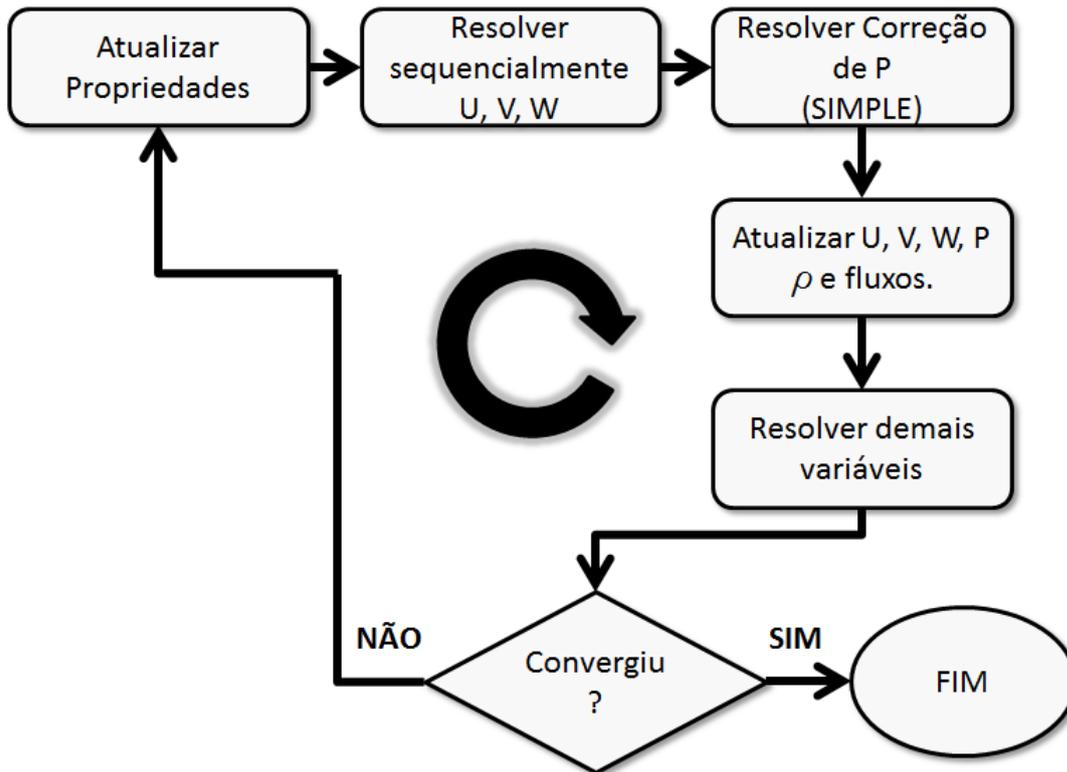


Figura 4.3: Esquema de solução empregado pelo solver Segregado (FLUENT, 2010).

4.4.3 Solução Acoplada

Como mencionado, a partir da discretização das equações governantes não lineares, estas são linearizadas, formando um sistema de equações para cada variável em cada volume de controle. A forma pela qual se faz a linearização pode ser *implícita* ou *explícita*.

Na formulação *implícita*, o valor desconhecido de uma variável em cada célula é calculado usando uma relação entre os seus valores desconhecidos e conhecidos nas células vizinhas. Assim, cada valor desconhecido aparece mais de uma vez no sistema de equações, e essas equações devem ser resolvidas simultaneamente para obter as quantidades desconhecidas.

Na formulação *explícita* são utilizados somente os valores conhecidos de certa variável, conseqüentemente, cada incógnita aparece somente em uma equação do sistema e para obtê-la, as equações podem ser resolvidas sequencialmente.

A abordagem acoplada oferece vantagens como execução mais robusta e eficiente sobre a abordagem segregada. Os métodos segregados resolvem as equações para a quantidade de movimento e para a correção da pressão separadamente e de forma semi-implícita, isto resulta em convergência lenta.

O algoritmo acoplado resolve junto: a equação para a quantidade de movimento e a equação da continuidade baseada na pressão. O acoplamento implícito integral é obtido através de uma discretização implícita dos termos do gradiente de pressão nas equações da conservação da quantidade de movimento e também uma discretização implícita do fluxo de massa na face da célula.

Devido à não linearidade do conjunto de equações a ser resolvido se faz necessário controlar a variação das variáveis. Isso é feito através da sub-relaxação de variáveis (under-relaxation factors), também referido como o relaxamento explícito, o qual reduz a variação de uma variável produzida durante cada iteração. De forma geral, o valor atual da variável dentro de uma determinada célula, $\tilde{\phi}$, depende do valor desta na interação anterior, $\tilde{\phi}_{old}$, a variação calculada $\Delta\tilde{\phi}$, e o fator de sub-relaxação α , são relacionados da seguinte forma:

$$\tilde{\phi} = \phi_{old} + \alpha\Delta\tilde{\phi}. \quad (4.12)$$

A sub-relaxação das equações, também conhecida como relaxação implícita, é usada para estabilizar a convergência das iterações exteriores, particularmente nos casos de equações não lineares, ao introduzir variações controladas das quantidades $\tilde{\phi}$ no sistema de equações discretizadas. A equação discretizada é dada por:

$$\frac{a_p \tilde{\phi}}{\alpha} = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b + \frac{1-\alpha}{\alpha} a_p \tilde{\phi}_{old}, \quad (4.13)$$

onde o número ξ é um parâmetro de solução do algoritmo acoplado e é dado por:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1}{\xi}.$$

A versão 13.0 do programa ANSYS FLUENT, disponibiliza para o algoritmo acoplado a formulação falso transiente (*pseudo transient*), que é um método de sub-relaxação em regime permanente. Em alguns casos onde se experimentou difícil convergência, o algoritmo acoplado com o método falso transiente resultou em convergência, ainda que com um número bem maior de interações.

Na Figura 4.4 consta um diagrama esquemático de como é o esquema de solução pelo solver acoplado do software ANSYS FLUENT.

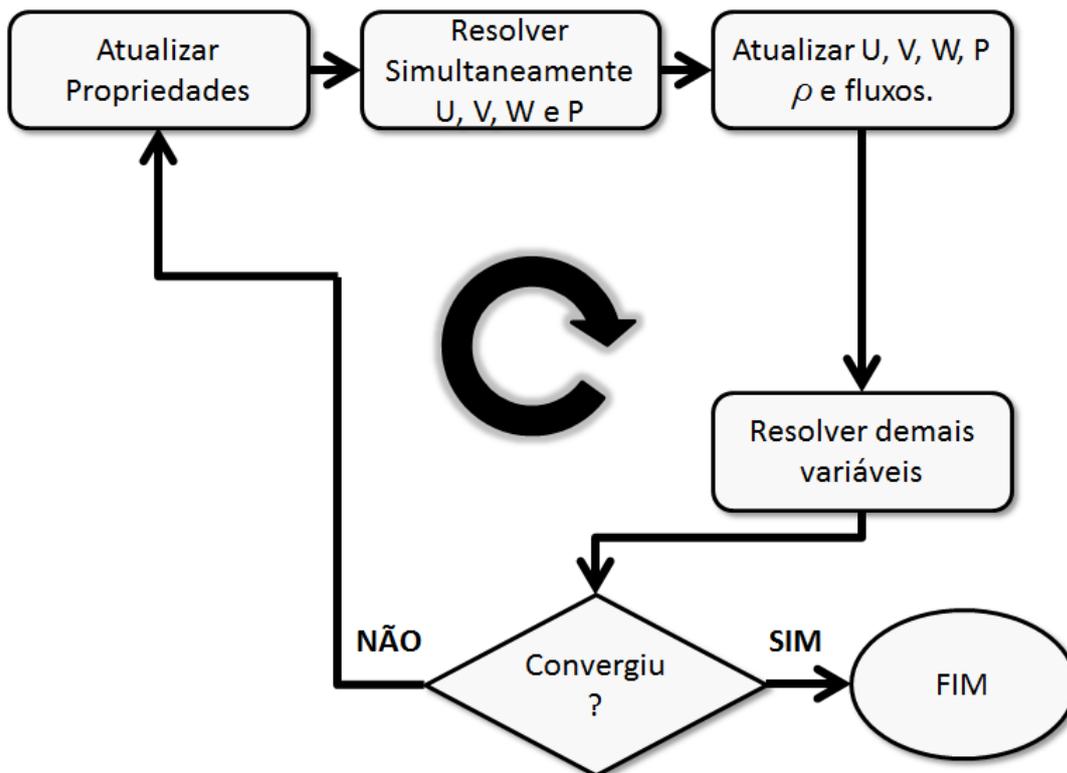


Figura 4.4: Esquema de convergência empregado pelo solver Acoplado (FLUENT, 2010).

4.5 Geração de Malha

Conforme a terminologia descrita acima, a unidade fundamental da malha gerada a partir da geometria é denominada *célula* ou *elemento*. Cada célula possui como limites as *faces* em cujos vértices encontram-se os *nós*. Como já mencionado na sessão 4.2.1 uma malha pode ser classificada segundo duas categorias: malha estruturada ou não estruturada, sendo que, o que confere a característica de *estrutura* é a ordem existente entre todas as células do domínio.

Esta ordem permite que a construção da matriz dos coeficientes seja mais simples, porém o emprego de malhas estruturadas e regulares pode não representar adequadamente regiões onde a geometria é complexa, sendo difícil adaptá-las à contornos irregulares ou à regiões que requerem refinamento local.

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas malhas não estruturadas: bidimensionais com células quadrangulares e tridimensionais com células tetraédricas. Pelo fato de sua adaptabilidade aos contornos dos bicos capilares das câmaras SAS estudadas. Visto que nestes locais, os pontos de cálculo sucessivos devem estar tão próximos quanto o possível, pois as variáveis do escoamento como velocidade e concentração de espécies variam ali rapidamente. Para as outras regiões há menor variação e, os pontos podem estar mais espaçados.

4.5.1 Malhas 2D

As malhas utilizadas neste trabalho foram confeccionadas no software ICEM CFD 13.0. A primeira malha, Malha 1, a ser criada e testada foi gerada a partir da geometria da Figura 4.5 (constando um capilar de 20 mm de comprimento), adaptada para o caso bidimensional com a saída pelo fundo da câmara, do trabalho de Franceschi (2009). Considerou-se apenas meia geometria a fim de utilizar a opção *simetria de eixo*.

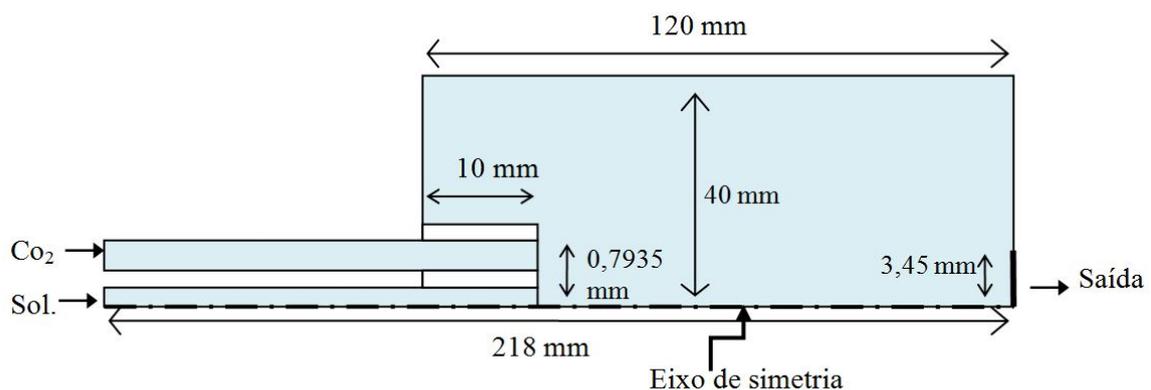


Figura 4.5: Geometria bidimensional da Câmara SAS.

A malha 1 foi gerada de modo a obter uma distribuição relativamente homogênea de elementos, com regiões mais refinadas a partir da linha de simetria

na direção radial, abrangendo a região do capilar coaxial de injeção como mostra a Figura 4.6 e Figura 4.7.

Como testes preliminares, para a malha 1, quatro malhas foram confeccionadas e testadas a fim de encontrar uma relação razoável entre a exatidão dos resultados e o tempo de simulação. O número de volumes de controles para cada uma das três malhas foi de: $1,72 \times 10^3$ malha mais grosseira, $7,73 \times 10^3$ e $18,0 \times 10^3$ e $115,5 \times 10^3$, a distribuição de nós na direção axial versus direção radial para cada uma das malhas geradas foi de aproximadamente: 80×22 , 145×55 , 200×90 e 660×175 respectivamente.

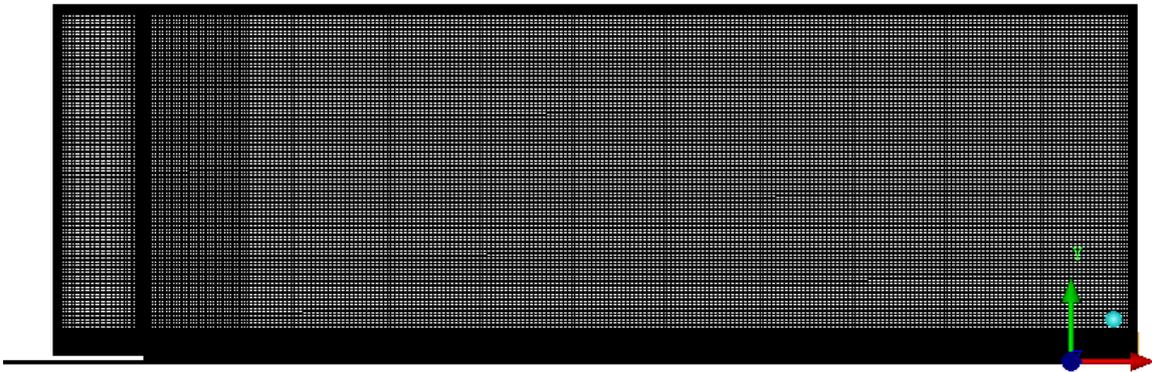


Figura 4.6: Vista da malha 1 da câmara SAS com $18,0 \times 10^3$ elementos.

A malha 1 na Figura 4.6, possui $115,5 \times 10^3$ elementos ou células e se mostrou mais adequada para representar as variáveis: magnitude de velocidade e fração mássica de CO_2 , sendo que um maior refino nas duas direções resulta em pouquíssimas variações destas variáveis, e convergência mais difícil. Na região de entrada o espaçamento foi $0,004$ mm e aproximadamente $0,026$ mm para as outras regiões. Foi usada esta disposição de modo a privilegiar o refino na região da saída do capilar onde há propagação do jato de solução, mantendo a homogeneidade dos elementos da malha tanto quanto possível, viz. Figura 4.7.

Baseando-se nos parâmetros descritos para a malha 1 da Figura 4.6, foram geradas mais três malhas bidimensionais baseadas na geometria da Figura 4.5, como descritas a seguir:

- **Malha 2:** Gerada sobre a geometria da Figura 4.5 agora com um capilar de 98 mm de comprimento e nas demais regiões, com o mesmo número de células que a malha 1.

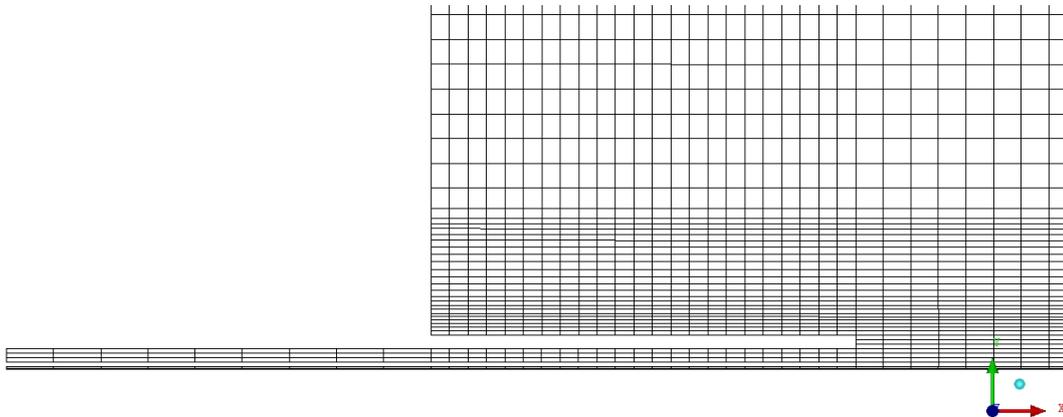


Figura 4.7: Região de refino para a malha 1 na saída do capilar de injeção.

- **Malha 3:** Gerada sobre uma geometria da forma apresentada na Figura 4.5, porém de menor volume, também adaptada do trabalho de Franceschi (2009), com as dimensões: 49 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro interno, com um capilar de 20 mm de comprimento, composta por $13,14 \times 10^3$ células.

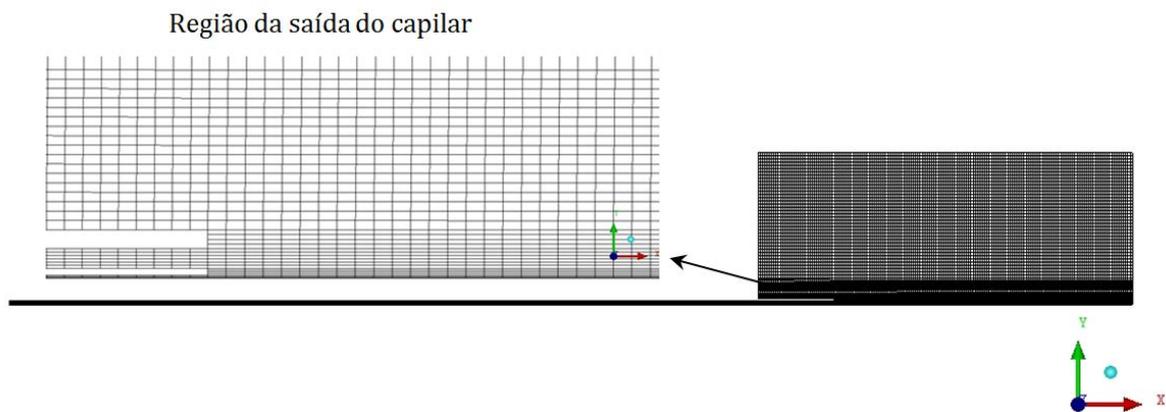


Figura 4.8: Malha 4 da câmara bidimensional e capilar de 98mm com detalhe da região da saída do capilar.

- **Malha 4:** Gerada sobre uma geometria da forma da apresentada na Figura 4.5, porém com dimensões 49 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro interno, com um capilar de 98 mm de comprimento composta pelo mesmo número de elementos na câmara que a malha 3, viz. Figura 4.8.

4.5.2 Malhas 3D

Para as análises em três dimensões são propostas duas câmaras obtidas de trabalhos da literatura. Denominaremos Câmara 1 aquela cuja geometria é mostrada na Figura 4.9 com dimensões baseadas no trabalho numérico e experimental de Cardoso *et al.* (2008) e Câmara 2 aquela cuja geometria é mostrada na Figura 4.11 e confeccionada a partir do trabalho experimental de Franceschi (2009).

Assim como para os casos bidimensionais, procurou-se refinar tanto quanto possível as regiões da saída de CO₂ e de solução para dentro da câmara, de modo a assegurar um tempo de cálculo admissível.

4.5.2.1 Malha Para a Câmara 1

A primeira malha tridimensional foi confeccionada a partir da geometria obtida do trabalho de Cardoso *et al.* (2008) e, é como na da Figura 4.9. A malha possui regiões mais refinadas na região das entradas de solução e de CO₂ como se pode ver na Figura 4.10 que mostra o detalhe da malha das regiões de entrada de CO₂ e

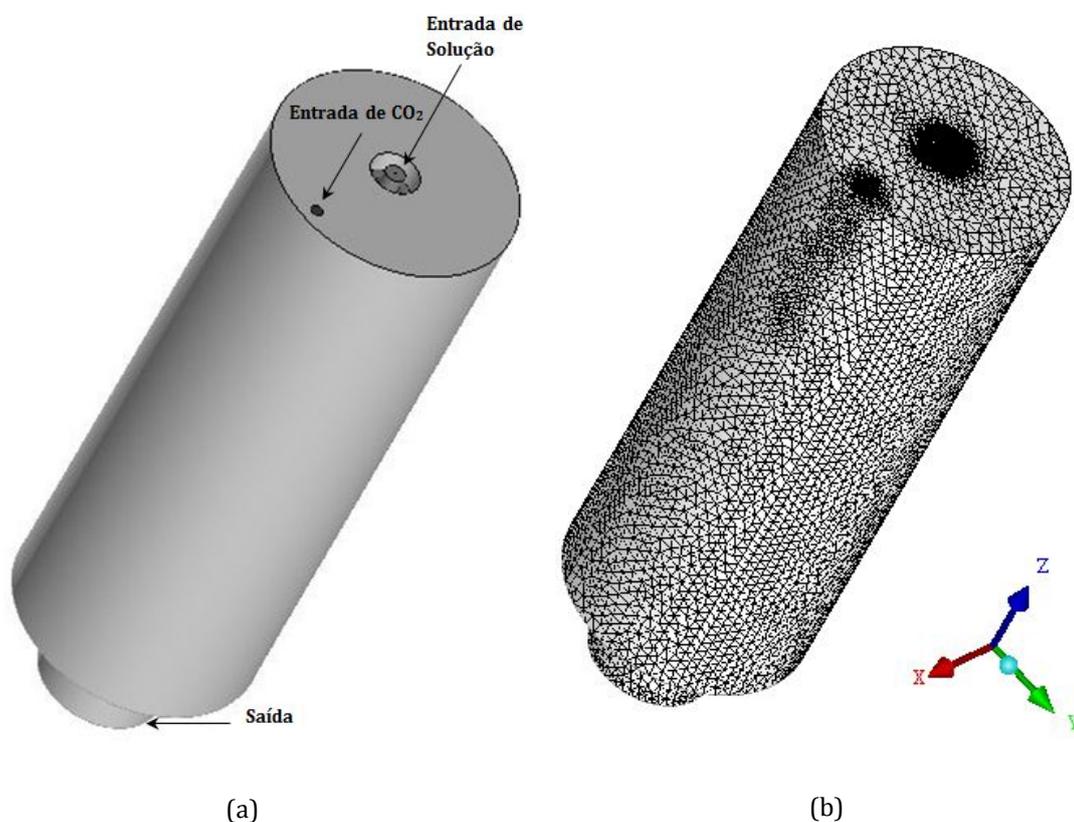


Figura 4.9: Câmara 1 tridimensional. (a) Geometria; (b) Malha.

de solução na tampa da câmara (a). Em (b) detalhe da malha por um plano de corte pelo centro da câmara e em (c) a malha na região da saída do capilar pelo mesmo plano de corte que em (b). A partir de tal geometria, cujas dimensões encontram-se detalhadas na Tabela 2.5 do capítulo 2. Foi gerada uma malha tetraédrica com $1,2 \times 10^6$ células, a qual pode ser vista na Figura 4.9 (b) e na Figura 4.10.

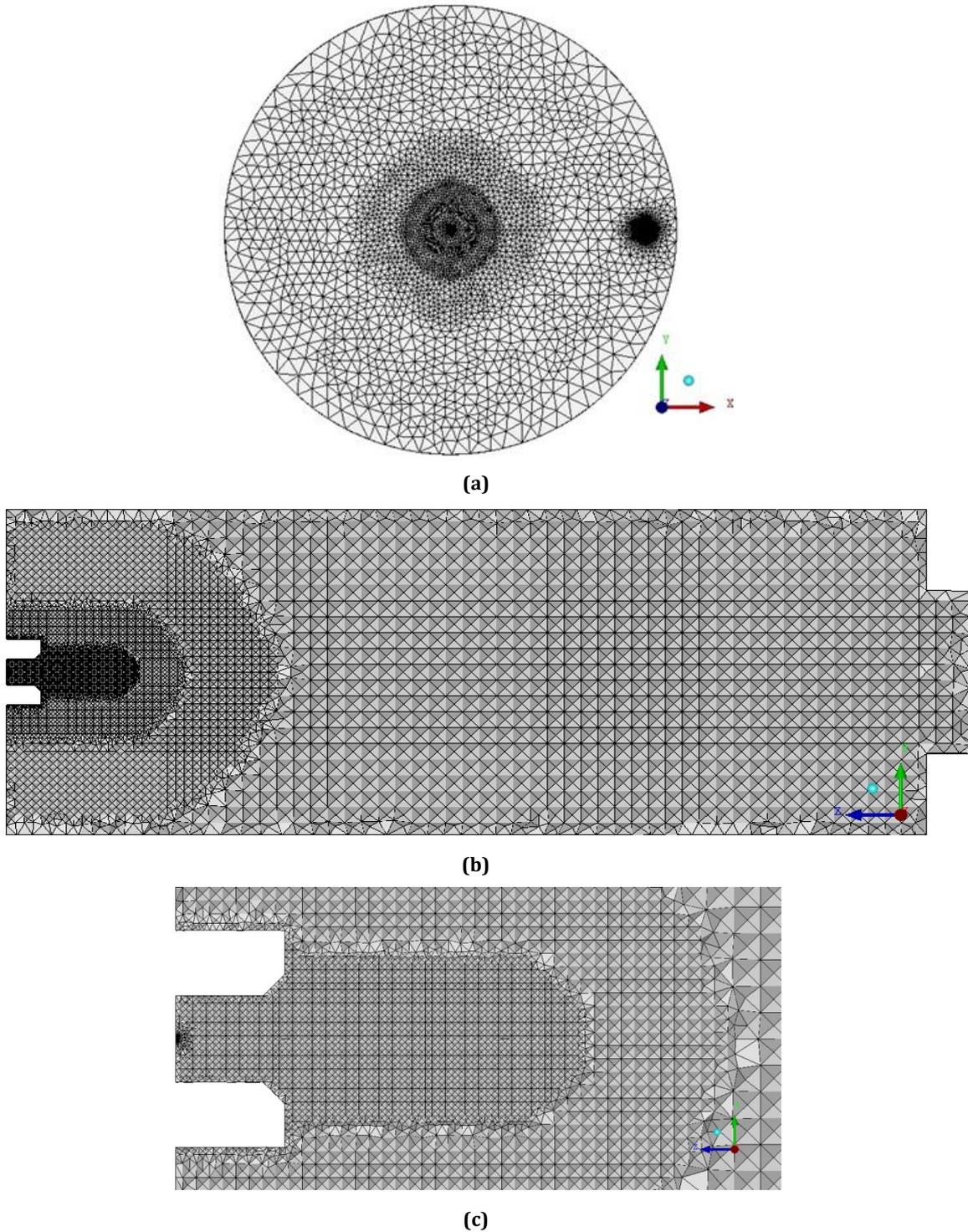


Figura 4.10: Malha da Câmara 1. (a) Região da tampa; (b) Região do Centro por um Plano de Corte Central; (c) Detalhe da Saída do Capilar por um plano de corte.

4.5.2.2 Malha para a Câmara 2

A segunda malha tridimensional a ser utilizada nas simulações deste trabalho é com base no trabalho experimental de Franceschi (2009) e trata-se de uma malha mista com elementos tetraédricos e elementos hexaédricos, e a geometria a ela associada é apresentada na Figura 4.11 (a), quanto as suas dimensões: a câmara apresenta diâmetro interno de 80mm e comprimento interno de 120mm, capilar de injeção coaxial de comprimento 98mm sendo que o diâmetro da entrada de CO₂ é de 0,9779 mm e o diâmetro de entrada de solução é de 0,1mm e, o tubo capilar inicia-se à 10mm dentro da câmara. A câmara possui saída pela tampa, sendo esta um tubo de comprimento 164mm como na Figura 4.12 (c) e diâmetro interno 6,34mm iniciando-se à 35mm do fundo da câmara, sendo que o diâmetro final do tubo de saída é de 3,87mm.

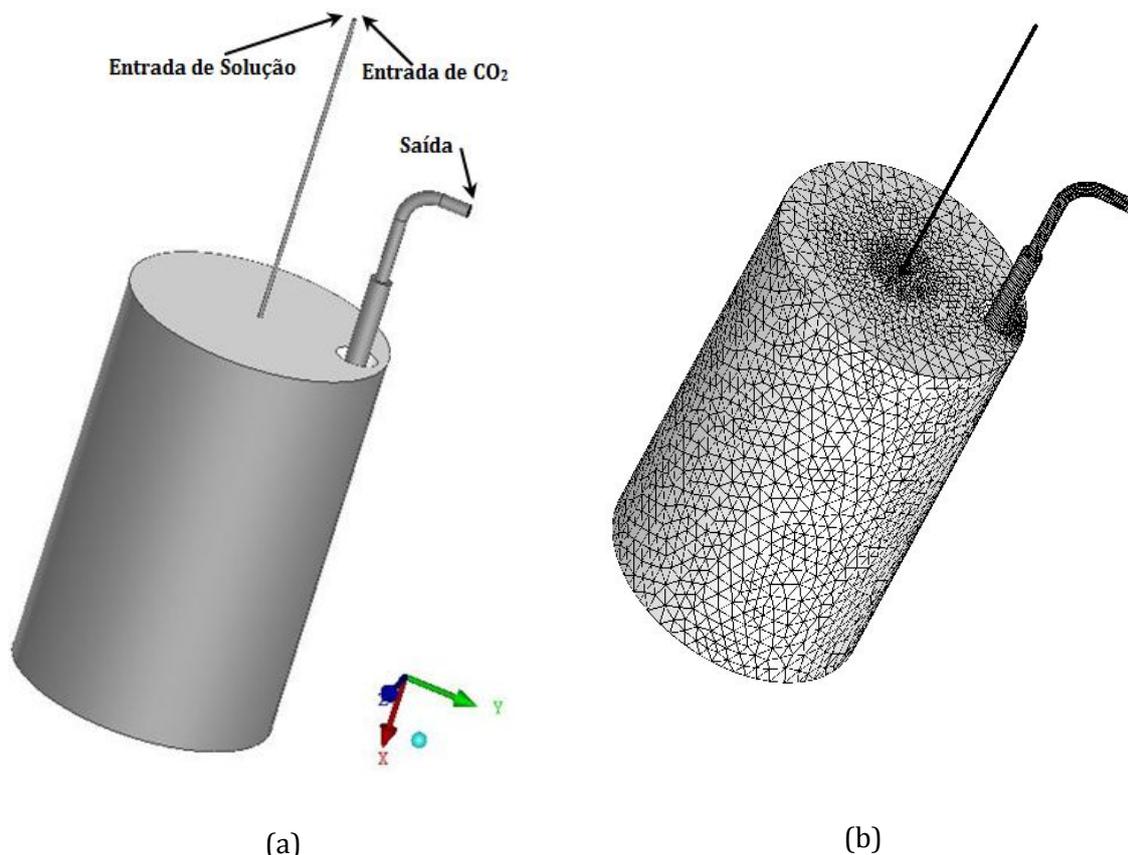


Figura 4.11: Câmara 2. (a) Geometria com entrada coaxial de CO₂ e Solução; (b) Malha.

A malha apresenta número total de células: $1,028 \times 10^6$. 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 4.12 que apresenta um plano de corte (*cut plane*) pelo centro da câmara. Observa-se os elementos hexaédricos no tubo de saída Figura 4.12 (c) e no capilar de injeção na Figura 4.12 (b).

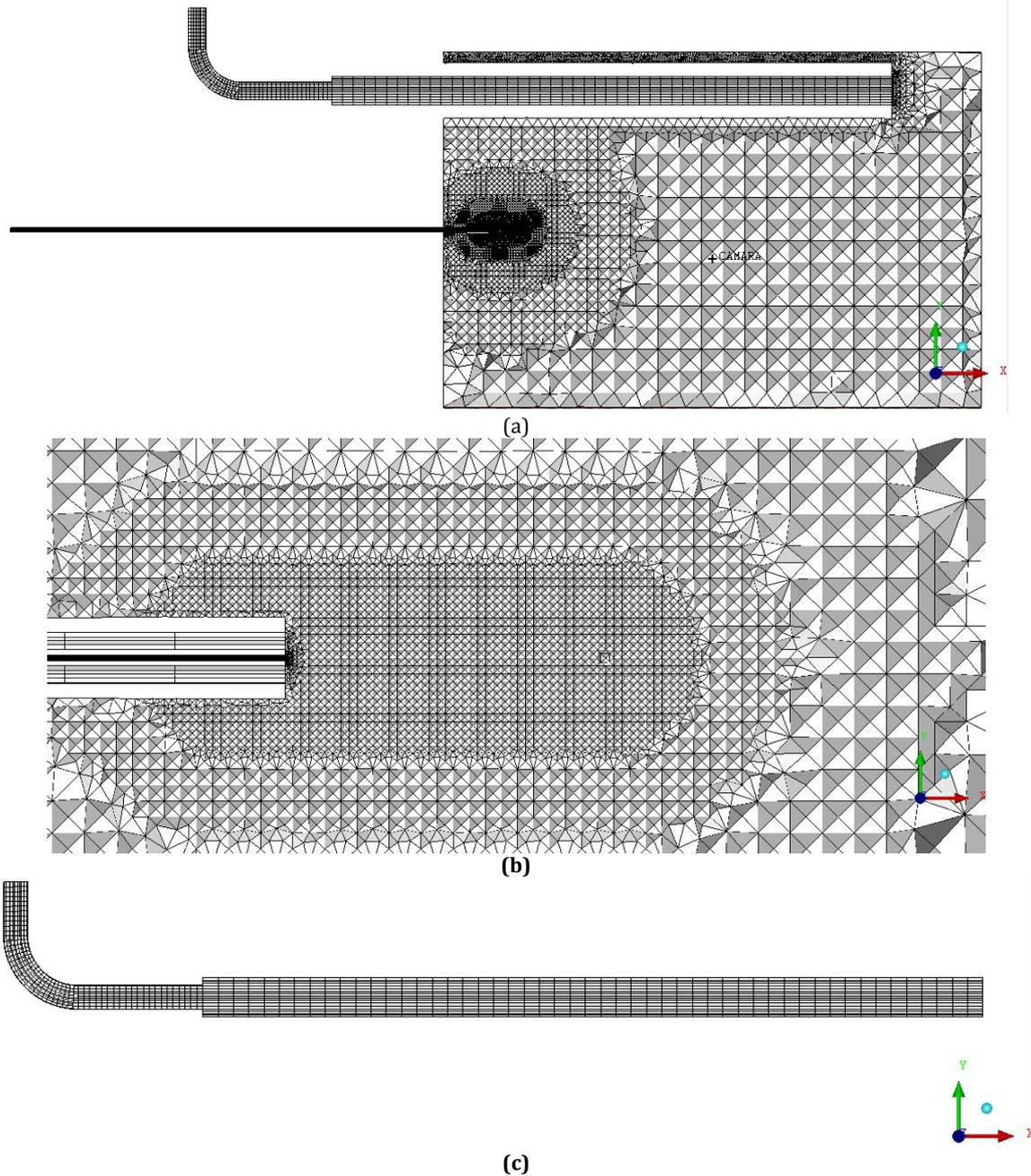


Figura 4.12: Aspectos dos elementos internos da malha. (a) Vista da malha da câmara por um plano de corte central; (b) Vista da malha da região da saída do capilar por um plano de corte central; (c) Vista da malha do tubo de saída por um plano de corte central.

4.6 Especificações do Problema e Hardware Utilizados

O modelo matemático proposto é resolvido pelo código comercial ANSYS FLUENT, segundo a metodologia dos volumes finitos, rapidamente descrita acima e pode ser consultada na íntegra no manual do usuário. A seguir serão descritas as especificações do problema na sequência requerida pelo software, tais como: modelos de turbulência e condições de contorno e iniciais empregadas.

Os computadores utilizados para a solução dos casos propostos foram:

- ✓ Computador 1 (notebook): Processador: Intel(R) Core(TM) i5-2450M CPU @2.5GHz com velocidade de 2.50 GHz, memória (RAM) de 4Gb com sistema operacional Windows 7, 64 bits.
- ✓ Computador 2 (desktop): Processador: Intel(R) Core(TM) i7-2450M CPU @2.5GHz com velocidade de 2,93 GHz, memória (RAM) de 16,0 GB com sistema operacional Windows 7, 64 bits.

4.6.1 Especificação dos Modelos

Como já indicado no capítulo 3 foram utilizados os modelos de turbulência $k-\epsilon$ e $k-\omega$ e, em alguns casos o modelo laminar. Os resultados de cada modelo matemático foram analisados com o objetivo de conhecer a influência deles sobre os padrões do escoamento, e foram empregados naqueles casos nos quais a convergência não era obtida com o modelo em regime laminar.

4.6.2 Materiais Utilizados

Os materiais: CO_2 , e o solvente orgânico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Etanol) foram usados neste trabalho e são disponibilizados pelo banco de dados do programa, bem como muitas de suas propriedades físicas. Foram implementadas equações para descrever a densidade e a viscosidade da mistura por meio de sub-rotinas definidas pelo usuário. Em seguida interpretadas pelo ANSYS FLUENT, as quais se encontram detalhadas no *Apêndice 2*, pois o programa não disponibiliza regras de mistura requeridas para a adequada modelagem destas características físicas da mistura.

4.7 Condições de Contorno e Iniciais

As simulações da câmara SAS, as condições de contorno que se mostraram estáveis para as entradas da câmara foram aquelas nas quais se especifica vazão ou velocidade e condição de pressão para a saída. As condições de contorno bem como as iniciais são baseadas em dados experimentais e em simulações disponíveis na literatura. Segue um detalhamento de como estão disponibilizadas no software e de como foram empregadas.

4.7.1 Condição de Entrada

Foram utilizadas as condições:

- ✓ Velocidade de entrada (Velocity Inlet): É possível definir as condições de contorno para a zona de entrada como sendo de velocidade prescrita. Permite especificar a **magnitude** e a **direção da velocidade** do fluido em uma determinada entrada; Assim como também os parâmetros de turbulência os quais foram usados: **Intensidade** (magnitude da intensidade de turbulência na entrada considerada) e **diâmetro hidráulico** (Diâmetro da entrada considerada). Permite também especificação da **temperatura estática** na entrada, condições de entrada para as espécies químicas: **fração molar ou fração mássica**. E condições de entrada para escalares definidos pelo usuário (UDS) onde podem ser especificadas a magnitude do **valor ou do fluxo** para determinada equação adicional de transporte.
- ✓ Fluxo de massa de entrada (Mass flow inlet): É possível definir as condições de contorno para a zona de entrada de fluxo de massa. Permitindo especificar a **taxa de fluxo de massa** ou vazão em massa, é também possível definir a **pressão estática** que vai ser usada para inicializar o campo de escoamento. As condições de contorno para as outras variáveis podem ser especificadas como na condição de velocidade de entrada.

4.7.2 Condição de Saída

- ✓ Condição de saída de pressão (Pressure Outlet): É permitido definir as condições de contorno de pressão para uma zona de saída. Define-se parâmetros para quantidade de movimento com valor para a **pressão**

manométrica, *gauge pressure* P_{gauge} , e os parâmetros de turbulência, os quais foram de **Intensidade** (magnitude da intensidade de turbulência na saída considerada) e **diâmetro hidráulico** (Diâmetro da saída considerada). E condições de contorno para as outras variáveis como na condição de velocidade de entrada.

Ressalte-se aqui que o escoamento no processo SAS se dá a baixo número de Mach (o qual é definido pela razão entre a velocidade do escoamento e a velocidade do som neste mesmo meio, $M = v/v_{som}$). Para baixo número de Mach em um escoamento compressível, a queda de pressão total é pequena em comparação com a pressão estática absoluta, e pode ser significativamente afetada por arredondamentos numéricos. Então, para o cálculo da pressão, afim de evitar tais erros de arredondamento, o ANSYS FLUENT adiciona uma pressão de operação P_{op} à pressão manométrica. Esta é a pressão absoluta P_{abs} :

$$P_{abs} = P_{op} + P_{gauge}. \quad (4.14)$$

4.7.3 Condição de Parede

Permite definir condições de contorno para uma zona de parede para as equações de quantidade de movimento, que foram de não deslizamento. Para a energia se especificou fluxo nulo (simplesmente a condição adiabática, sem transferência de calor) e também para espécies, fluxo nulo (Zero Diffusive Flux). Assim também as condição de parede para escalares definidos pelo usuário (UDS), **valor ou do fluxo**. Para os modelos de turbulência são empregadas as leis de parede (k - ϵ) ou especificadas (k - ω).

4.7.4 Condição de Simetria

Quando a geometria física possui simetria em espelho (simetria axial) com um padrão esperado de escoamento simétrico em relação a uma determinada linha de centro, pode ser empregada uma condição de contorno de eixo, disponível para casos bidimensionais. Para determinar o valor físico apropriado de uma determinada variável em um ponto no eixo, o ANSYS FLUENT usa o valor da célula

desta variável na célula adjacente. Para domínios tridimensionais especifica-se a condição de simetria.

Como exemplo, na geometria da Figura 4.5, foi aplicada condição de eixo de simetria na linha central da câmara, podendo assim ser modelada somente meia geometria.

4.7.5 Inicialização

As condições de inicialização da solução permitem definir valores para as variáveis do fluxo e inicializar o campo de fluxo para esses valores. É uma lista de locais disponíveis da geometria, onde os valores para variável podem ser calculados. O cálculo irá ocorrer ao ser selecionada a zona pretendida e, os valores de todas as variáveis serão exibidos como valores iniciais. Para as simulações do processo SAS a condição de inicialização que se mostrou mais estável foi aquela obtida a partir da entrada de CO₂, tentou-se esta possibilidade, baseando-se no fato de que, experimentalmente, ao iniciar a injeção de solução a câmara encontra-se cheia com CO₂.

4.8 Critérios de Convergência

Como descrito acima, as equações de transporte discretizadas em cada célula da malha formam um conjunto de equações algébricas que constituem um sistema linear. O ANSYS FLUENT resolve este sistema linear usando o método de Gauss-Seidel em conjunto com um método algébrico de multimalha (AMG - algebraic multigrid). Ao fim de cada iteração, a soma residual para cada uma das variáveis conservadas é calculada e armazenada. A soma residual é definida como:

$$R_{\tilde{\phi}} = \sum_{\text{células } P} \left| \sum_{nb} a_{nb} \tilde{\phi}_{nb} + b - a_p \tilde{\phi}_p \right|, \quad (4.15)$$

onde os índices foram definidos na sessão 4.2.1 para uma variável $\tilde{\phi}$ e, $\tilde{\phi}_p$ é o valor da variável no centro da célula. O operador $\sum_{\text{células } P}$ significa que o valor dentro do módulo está sendo somado sobre todos os volumes de controle.

Através da equação (4.15), neste trabalho para todas as simulações o critério de convergência adotado foi de $R_{\phi} < 10^{-5}$, pois se verificou que obedecido este critério, também resulta estabelecido o fechamento do balanço de massa, de modo que foi imposto à todos os casos: $\left| \dot{m}_{CO_2} + \dot{m}_{Sol} - \dot{m}_{saída} \right| < 10^{-11}$.

Muitos casos se mostraram de difícil convergência ao tentar-se resolver o sistema de equações completo simultaneamente. A maneira pela qual foi possível obter a estabilidade da solução em todos os casos foi a seguinte: resolver inicialmente as equações da continuidade, quantidade de movimento e de transporte de espécies; em seguida ativar as equações de turbulência; alcançada a convergência destes campos ativar a equação da energia; obtida a convergência resolver para as outras variáveis (fração de mistura, variância da fração de mistura e equação de transporte para o soluto quando for o caso).

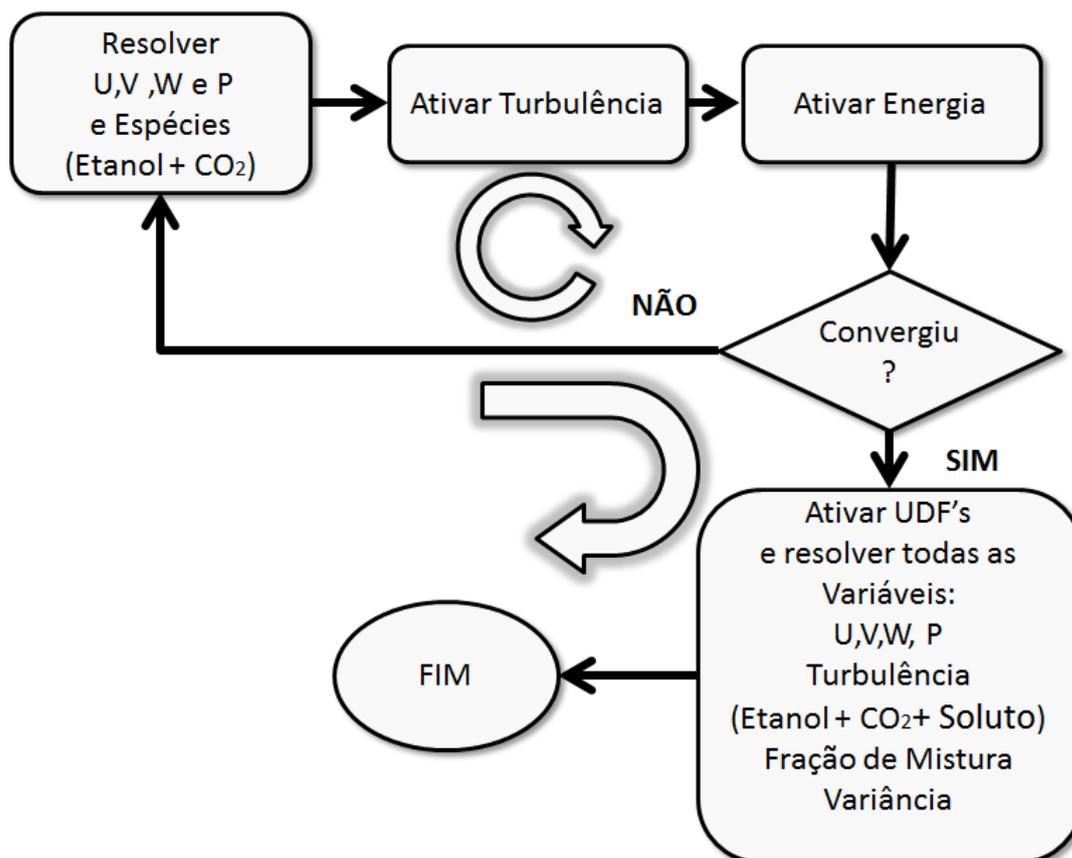


Figura 4.13:Diagrama esquemático do protocolo de simulação aplicado aos os casos resolvidos neste trabalho.

Caso a solução divirja em um dos estágios anteriores à ativação da equação da energia ou ao ativá-la, fez-se uma pequena diminuição nos fatores de relaxação e/ou uma mudança de solver e então, nova inicialização seguindo o protocolo descrito e que consta na Figura 4.13.

4.9 Conclusões

A partir da teoria acima descrita referente à obtenção da solução do sistema do equações diferenciais a partir do método dos volumes finitos pelo ANSYS FLUENT, segue um roteiro de procedimentos que abrange desde a geração da geometria, até a exportação dos dados obtidos da solução para o software de pós-processamento, o qual, neste trabalho foi utilizado o ANSYS CFD-Post 13.0. Assim, considera-se os passos seguintes:

- ✓ Geração da geometria pelo software SolidWorks ou ICEM-CFD;
- ✓ Geração da Malha pelo software ICEM-CFD;
- ✓ Leitura da Malha pelo programa ANSYS FLUENT;
- ✓ Escolha do Solver adequado a cada caso: Baseado na Pressão (Pressure-Based);
- ✓ Escolha do Regime: Estacionário (Steady);
- ✓ Escolha do Modelo: Turbulento/laminar, energia, espécies;
- ✓ Definição dos materiais e propriedades físicas disponíveis para a mistura;
- ✓ Definição de propriedades físicas não disponíveis, a partir de funções definidas pelo usuário (UDF) via sub-rotinas em linguagem de programação C, em seguida interpretadas pelo ANSYS FLUENT;
- ✓ Especificação das condições de contorno;
- ✓ Escolha do Método e Parâmetros de solução;
- ✓ Cálculo das Condições Iniciais;
- ✓ Especificação dos critérios de convergência e cálculo da solução;
- ✓ Exportação dos dados da solução para o software de Pós-Processamento;
- ✓ Análise dos resultados.

Assim, após definidos os métodos, esquemas numéricos e procedimentos descritos e conseqüentemente a obtenção e análises da solução numérica contendo as variáveis de interesse e especificadas no Capítulo 3, os resultados obtidos serão detalhados caso a caso no próximo capítulo.

5

Resultados e Discussão

“A verdadeira viagem de descoberta não está em procurar novas paisagens, mas em adquirir novos olhos.”

Marcel Proust (1871-1922)
Em busca do tempo perdido.

5.1 Introdução

Apresentar-se-á neste quinto capítulo, os resultados obtidos da solução do modelo matemático para as câmaras SAS dadas pelas geometrias e malhas detalhadas no capítulo quatro.

Inicialmente faz-se uma análise a respeito da densidade da mistura e sua dependência em relação à T e P fixando a composição da mistura. A seguir passar-se-á a uma análise da dependência do escoamento com a resolução da malha 2D empregada. Na sequência a exposição dos resultados e o detalhamento dos aspectos relevantes obtidos a partir dos padrões fluidodinâmicos empregando abordagens bi e tridimensionais e o que estes padrões podem indicar em relação ao comportamento da fase particulada. Ao final do capítulo é apresentado um caso envolvendo a dinâmica da partícula propriamente dita segundo a abordagem Lagrangeana.

Para as condições supercríticas empregadas neste trabalho, o número de Knudsen, é da ordem de $1 \times 10^{-10} \ll 1$ para partículas de diâmetros de partículas, d_p , característicos de $d_p = 1$ nm, assim a hipótese do contínuo pode ser considerada.

5.2 Dependência da Densidade com a Temperatura, Pressão e a Composição da Mistura

A dependência do tamanho de partículas precipitadas com a densidade da mistura (CO₂ e Etanol) supercrítica na câmara SAS, bem como a consideração de escoamento isotérmico na modelagem do processo SAS por alguns trabalhos da literatura (MARTÍN *et al.*, 2004; CARDOSO *et al.*, 2008; ERRIGUIBLE *et al.*, 2013), motivaram um estudo preliminar a respeito da variação da densidade com incrementos de P, T para valores fixos da composição da mistura.

A equação de estado cúbica de Peng-Robinson, definida pelas equações (3.12) à (3.20), aplicada ao sistema binário CO₂ e Etanol é empregada com o intuito de prever o quanto ρ (densidade da mistura binária) é sensível a variações incrementais de pressão e de temperatura em torno de seus valores de operação, (P₀ e T₀) os quais foram fixados nas condições P₀ = 130 bar e T₀ = 313 K.

Próximo ao ponto crítico da mistura, gotículas formadas na câmara SAS exibem alta sensibilidade a variações de temperatura e de pressão (WERLING e DEBENEDETTI, 2000). A dimensão dos tamanhos das partículas precipitadas, pode ser modulada a partir da diferença de densidade entre regiões ricas em solvente orgânico e regiões ricas em CO₂ (IMSANGUAN *et al.*, 2010). Na condição de alta pressão a densidade do CO₂ é alta e a diferença entre a densidade do CO₂ puro e a densidade do etanol puro diminui, e ainda, cálculos com Tolueno como solvente orgânico e CO₂ como antissolvente mostram que as gotas precipitadas aumentam de tamanho quando o solvente é mais denso que o antissolvente e diminuem caso contrário (WERLING *et al.*, 2000). Isto resulta em pequeno raio máximo de gotículas e pequenos tempos de vida média. Mais precisamente, neste caso há mais rápida transferência de massa, alta supersaturação, rápida nucleação e crescimento de cristal e, conseqüentemente pequenos tamanhos de partículas.

Considerando-se que pequenas variações de T e P durante o processo de precipitação influem na densidade da mistura da maneira seguinte:

$$\rho(P + dP, T + dT, y_i) \cong \rho(P, T, y_i) + d\rho, \quad (5.1)$$

foi avaliado o termo $d\rho$ (diferencial de ρ) como segue. Fixada uma composição para a mistura, se obtém $\rho(P,T)$ dada pela solução da equação cúbica de estado e então calcula-se as derivadas $\frac{\partial\rho}{\partial T}$ e $\frac{\partial\rho}{\partial P}$, avaliando-as em T_0, P_0 e para a composição previamente fixada. Em seguida, a partir da equação (3.1), $d\rho = (\partial\rho/\partial P)_T dP + (\partial\rho/\partial T)_P dT$, se obtém $d\rho$. Para os cálculos, foi empregado o software Maple 15.

5.2.1 Variação de $d\rho$ com a Composição da Mistura

A Figura 5.1 mostra a diferencial de ρ para CO_2 puro relativa aos acréscimos $dP = \pm 10$ bar e $dT = \pm 10$ K em torno de P_0 e T_0 respectivamente fixadas acima. Neste caso observa-se uma variação de $d\rho = \pm 100$ kg/m³.

Agora, ao considerar a adição do solvente etanol em CO_2 fixando a fração mássica de etanol em $y_1=0,17$ sob os mesmos incrementos dP e dT , ou seja, se a pressão variar de 120 bar até 140 bar e a temperatura variar de 303 K até 323 K, se observa uma diminuição acentuada no valor absoluto de $d\rho$ em relação ao seu valor quando se considera o CO_2 puro. Neste caso, $d\rho = \pm 36,3$ kg/m³ como mostra a Figura 5.2.

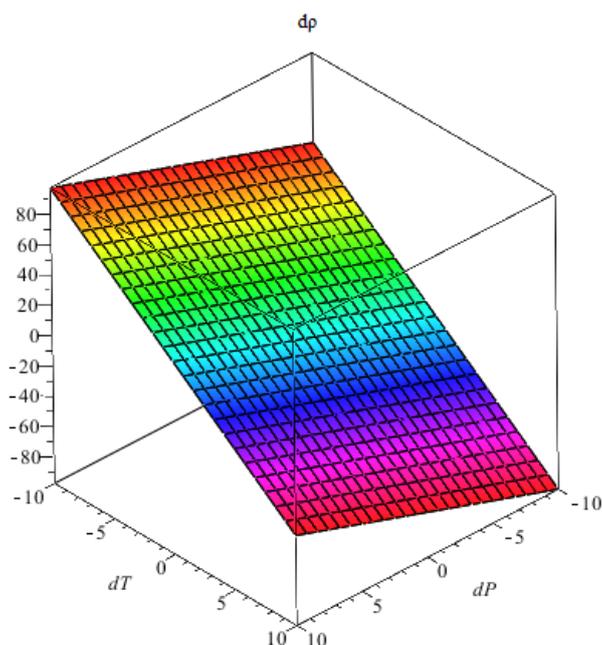


Figura 5.1: Diferencial de ρ para CO_2 puro.

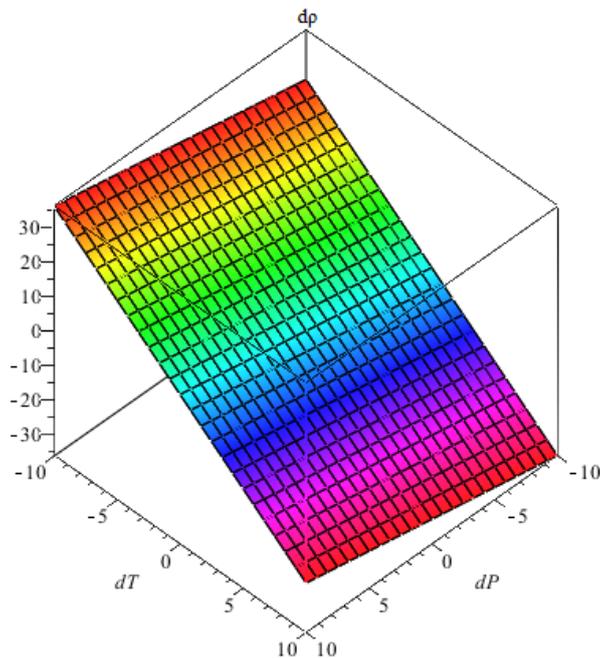


Figura 5.2: Diferencial de ρ para $y_1=0,17$ de etanol.

5.2.2 Variação de $d\rho$ com Acréscimos de Temperatura

Quanto a acréscimos de temperatura, $d\rho$ varia como segue: mantendo fixas: $T_0=313K$, $P_0=130 \text{ bar}$, considerando fixa $dP=\pm 10 \text{ bar}$ com $y_1=0,17$, para um incremento $dT=\pm 5K$, se obtém $d\rho=\pm 21,7 \text{ kg/m}^3$ e para $dT=\pm 15K$, se obtém $d\rho=\pm 50,8 \text{ kg/m}^3$ como mostra a Figura 5.3. E sob as mesmas condições diminuindo a quantidade de solvente na câmara o valor $|d\rho|$ aumenta consideravelmente como descrito no próximo parágrafo.

Para $y_1=0,01$ e $dP=\pm 10 \text{ bar}$, com incrementos de dT : $dT=\pm 10 \text{ K}$, se obtém $d\rho=\pm 90,5 \text{ kg/m}^3$, e para $dT=\pm 15K$ se obtém $d\rho=\pm 122,3 \text{ kg/m}^3$ como mostra a Figura 5.3. Uma vez que durante o processo de precipitação na câmara SAS a fração mássica de etanol é mantida em baixos valores (até aproximadamente $y_1 = 0,3$), a contribuição da temperatura para a densidade da mistura ρ é importante.

Pode-se observar a variação de $d\rho$ para incrementos positivos de dT com $dP=10\text{bar}$ e fração de etanol $y_1=0,01$ no gráfico apresentado na Figura 5.6, resultando em incrementos positivos consideráveis na densidade da mistura que podem ser importantes principalmente em casos nos quais objetiva-se precipitar compostos termosensíveis.

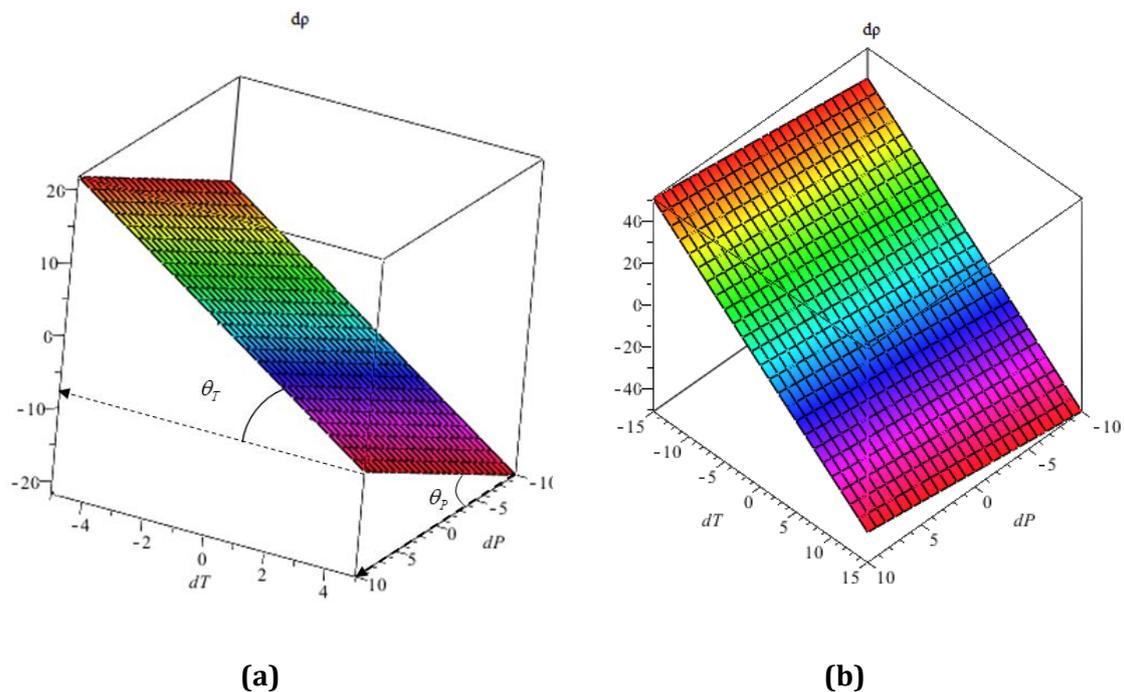


Figura 5.3: Variação de dp com dT . (a) $dT = \pm 5$ K; (b) $dT = \pm 10$ K.

Assim após as considerações acima, sob as condições consideradas, se pode considerar pertinente a hipótese de ser resolvida a equação da energia nos cálculos CFD.

5.2.3 Variação de dp com Acréscimos de Pressão

Quanto a variação de dp com a pressão, há variação, porém, menos pronunciada do que aquelas com a temperatura. Mantendo fixos nos valores de $dT = \pm 10$ K e $y_1 = 0,17$ com um incremento $dP = \pm 5$ bar, se obtém $dp = \pm 32,6$ kg/m^3 e com $dP = \pm 10$ bar, se obtém $dp = \pm 36$ kg/m^3 como mostra a Figura 5.4. Para variações maiores de dP , mantendo os outros parâmetros fixos nos valores acima, observa-se menores variações de dp que se mantém em torno de ± 50 kg/m^3 , viz. O gráfico da Figura 5.6.

A pouca variação de dp com a pressão em relação à variações de temperatura pode ser melhor visualizada observando que o ângulo de inclinação da superfície dp em relação ao eixo dT , θ_T é maior que aquele em relação ao eixo dP , θ_P em todos os casos nas figuras acima, em particular como se observa a partir superfície da

Figura 5.3 (a) , $\theta_T \gg \theta_P$. Sendo assim bem maior em módulo a contribuição da temperatura na variação de $d\rho$ do que a contribuição da pressão.

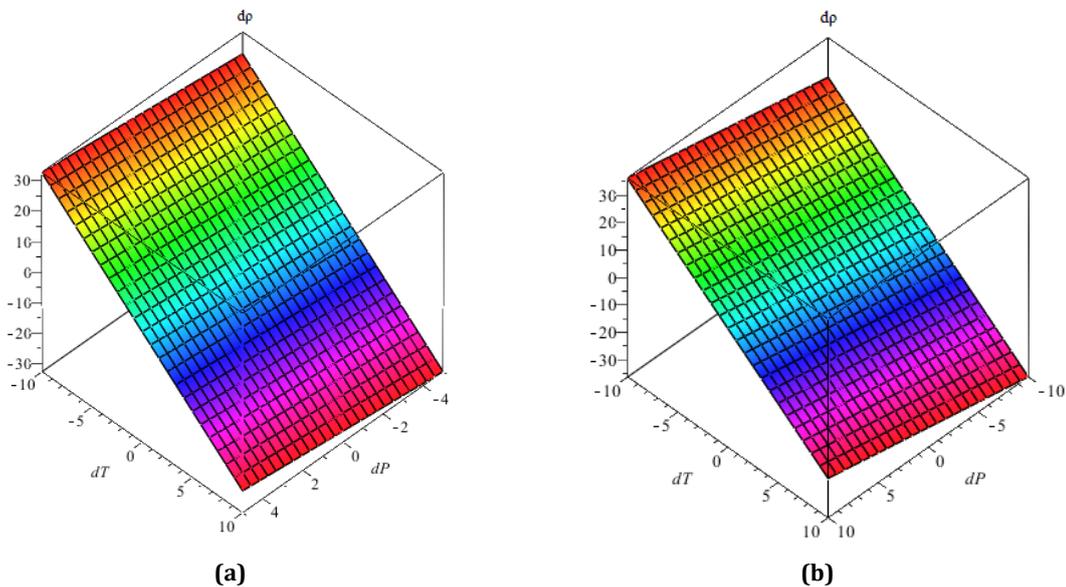


Figura 5.4: Variação de $d\rho$ com a pressão para $P_0=130$ bar e $T_0=313$ K e $y_1=0,17$. (a) $dP=\pm 10$ K; (b) $dP=\pm 30$ K

O gráfico da Figura 5.6, permite avaliar a magnitude do decréscimo da densidade com aumentos incrementais gradativos de pressão durante o escoamento na câmara SAS. Ou seja, aumentos gradativos de pressão de 5 à 25 bar irão resultar decréscimos de densidade de -60 à 0 kg/m^3 .

Se $y_1=0,01$, fixando $dP \sim 0$ bar e atribuindo $dT = \pm 5$ K (isto equivale a 1,6% da temperatura de operação), obtêm-se $d\rho = \pm 40 \text{ kg/m}^3$. Por outro lado, fixando $dT \sim 0$ K e atribuindo $dP = \pm 5$ bar (isto equivale a 3,8% da pressão de operação), obtêm-se $d\rho = \pm 15 \text{ kg/m}^3$. Assim, $d\rho$ apresenta menor variação com a pressão, ou ainda, quando se considera apenas variações de temperatura, $d\rho$ varia duas vezes a mais do que quando se considera apenas variações de pressão, como mostra a Figura 5.5. Se $y_1=0,17$ por exemplo $d\rho$ varia ainda menos com a pressão do que com a temperatura.

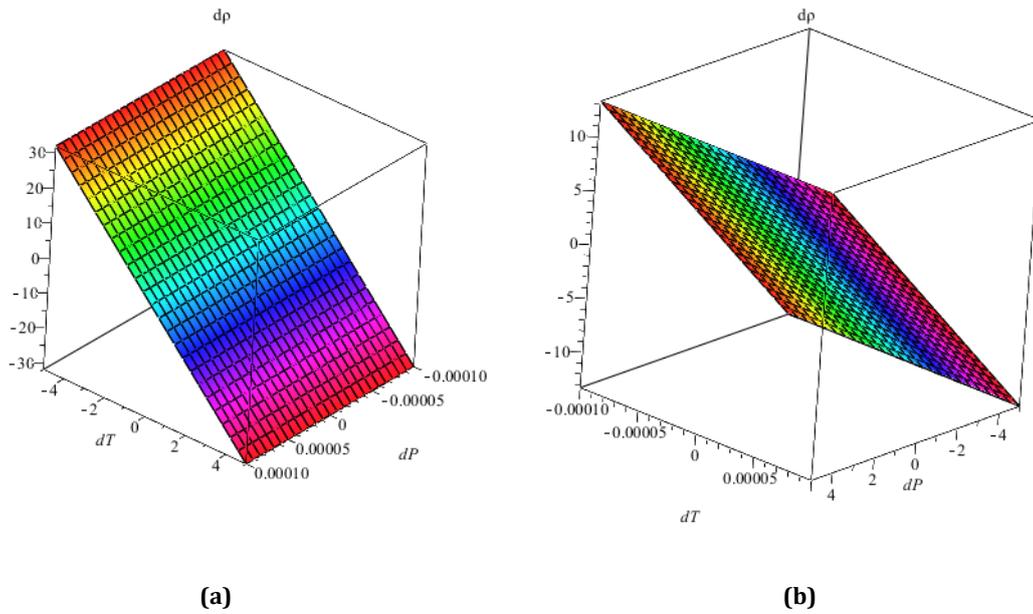


Figura 5.5: Diferencial de ρ para $y_1 \sim 0,01$ de etanol e: (a) $dT = \pm 5$ K e $dP \sim 0$ bar; (b) $dT = \pm 0$ K e $dP \sim 0$ bar.

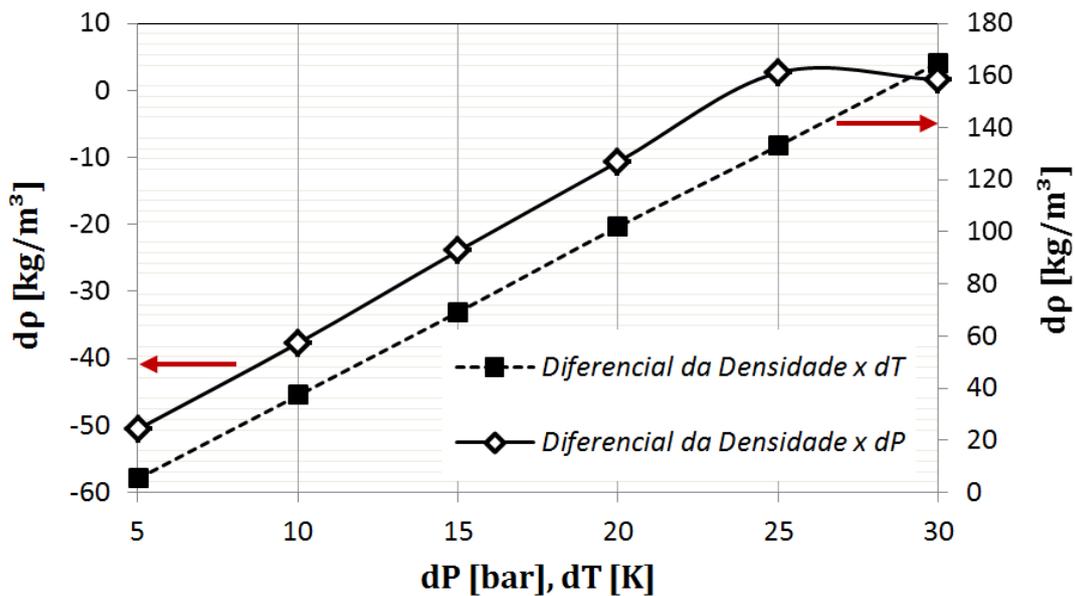


Figura 5.6: Variação de $d\rho$ com dT para $dP=10$ [bar] fixa; e variação de $d\rho$ com dP para $dT=10$ [K] fixa, ambas para a fração mássica fixa de etanol $y_1=0,01$.

Esta avaliação é particularmente importante pois como constatado adiante, as variações de pressão no interior da câmara SAS são pequenas (consequente menor variação da densidade) e então a priori maiores valores para a pressão de operação resultam menores TP (LENGSFELD *et al.*, 2000; FRANCESCHI, 2009; IMSANGUAN *et al.*, 2010).

Outras condições de operação T_0 , P_0 foram testadas:

- ✓ Fixando $T_0=313,15$ K e $y_1=0,3$ e acréscimos $dT=\pm 10$ K e $dP=\pm 10$ bar. Variando a condição de operação de pressão em $P_0=62$ bar, 80 bar, 150 bar e 200 bar, se observa acentuado acréscimo em $d\rho$ com o decréscimo de P_0 (grandezas inversamente proporcionais). Porém θ_p se mantém pequeno para todas as pressões testadas e a relação entre os ângulos da superfície de resposta se mantém: $\theta_p \ll \theta_T$. Agora fixando $y_1=0,1$, se percebe um pequeno aumento em θ_p , mas ainda assim $\theta_p \ll \theta_T$.
- ✓ Fixando $P_0=130$ bar e $y_1=0,3$ e acréscimos $dT=\pm 10$ K e $dP=\pm 10$ bar. Variando a condição de operação de temperatura em $T_0=280,15$ K, 323,15 K, e 353,15 K, se observa acentuado acréscimo em $d\rho$ com o acréscimo de T_0 (são grandezas diretamente proporcionais). Se observa também um aumento na inclinação das superfícies de resposta em relação à dP (θ_p) conforme se aumenta T_0 , o mesmo ocorrendo quando se fixa $y_1=0,1$ sendo este aumento um pouco mais acentuado neste caso para $T_0>323,15$ K.

Neste trabalho considerou-se a compressibilidade do escoamento dada pela densidade da mistura dependente das três variáveis: temperatura, pressão e composição. Porém, a partir das observações acima, se a condição para a precipitação de um determinado soluto for de baixa temperatura, digamos $T_0<320$ K, mesmo sendo requerida alta pressão de operação (65-220 [bar]), a consideração de uma formulação para a densidade na qual esta possa depender somente da temperatura e da composição da mistura seria uma boa aproximação para a modelagem do escoamento na câmara SAS. Visto que nestas condições, mesmo para muito pequenas frações mássicas do solvente etanol, as contribuições da variação da pressão serão pouco significativas. Contudo estas análises devem ser testadas para uso com outros solventes.

5.3 Modelagem Bidimensional

Seguem os resultados do estudo dos casos bidimensionais considerados neste trabalho, para tanto emprega-se a geometria como na Figura 5.7 (b), ou seja, um semiplano extraído do centro da geometria tridimensional da câmara SAS (a).

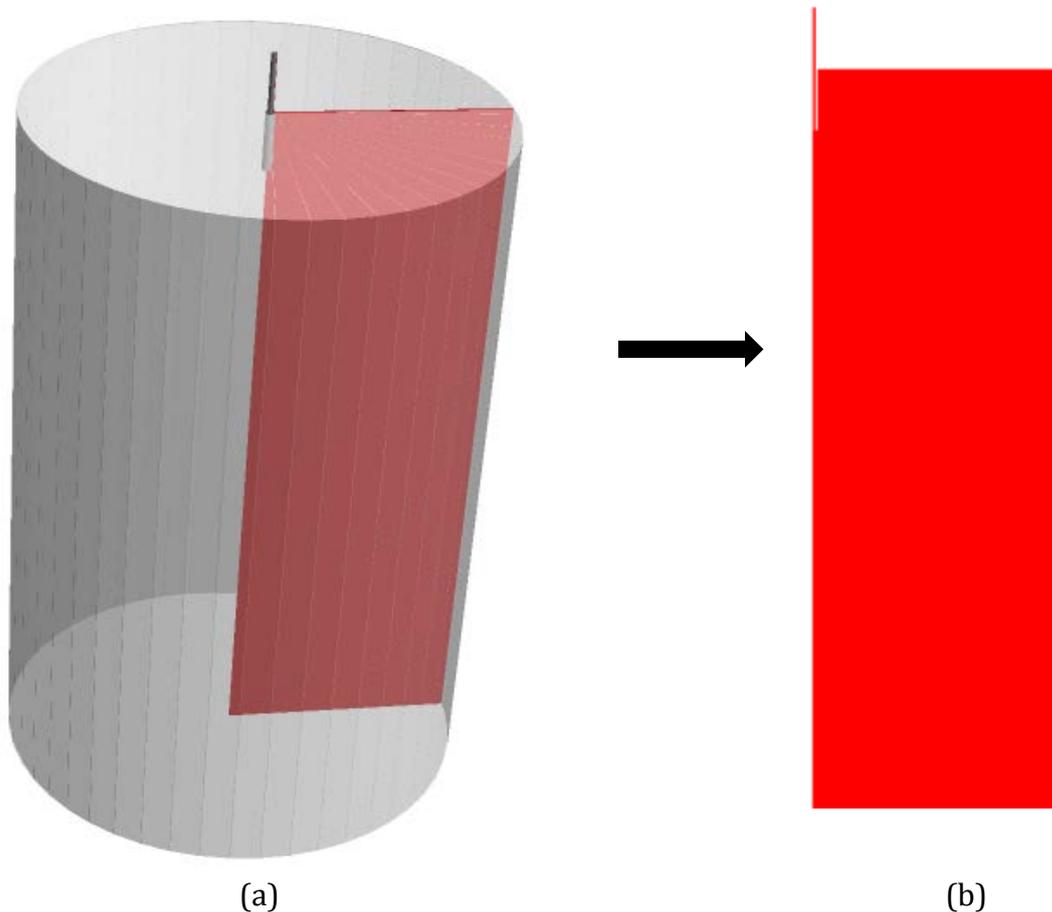


Figura 5.7: Simulação bidimensional: A partir da geometria 3D é gerado um semiplano central para a geração da geometria 2D. (a) Câmara tridimensional; (b) Geometria bidimensional da câmara SAS.

5.3.1 Influência da Malha

Um estudo inicial sobre a influência da resolução da malha na solução do escoamento na câmara SAS foi feito. A geometria utilizada consta na Figura 4.5 para um capilar de 20mm de comprimento. As resoluções das quatro malhas utilizadas constam na Seção 4.5.1 do Capítulo 4 e o aspecto das malhas da região da saída de fluidos do capilar de injeção pode ser visualizado na Figura 5.9.

Para as simulações com as malhas testadas os critérios de convergência descritos no Capítulo 4 foram obedecidos, o modelo de turbulência usado foi o $k-\epsilon$.

O solver baseado na pressão foi empregado e o acoplamento pressão velocidade foi resolvido pelo método SIMPLE com esquemas de discretização de 1ª ordem. As condições de operação foram de $T_0=313K$ e $P_0=80bar$ (e P_0 foi selecionada como pressão de operação P_{op} no ANSYS FLUENT) e as condições de contorno estão dispostas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Condições de Contorno para estudo de malhas (FRANCESCHI, 2009).

Local	Condição de Contorno	
Entrada de CO ₂	Vazão mássica: 20ml/min $y_1=0$ (fração mássica de solvente)	
	Turbulência:	Intensidade = 5% Diâmetro hidráulico = 0,9779mm
Entrada de Solução	Vazão mássica: 1ml/min $y_1=1$ (fração mássica de solvente)	
	Turbulência:	Intensidade = 5% Diâmetro hidráulico = 0,1 mm
Saída	Pressão nula	
	Turbulência:	Intensidade = 5% Diâmetro hidráulico = 6,34 mm

A mistura consta de CO₂ e de Etanol como solvente orgânico, os parâmetros de interação binária para a densidade da mistura são: $k_{ij}=0,0703$ e $l_{ij}=-0,0262$ (FRANCESCHI, 2009). O coeficiente de difusão molecular e a condutividade térmica da mistura foram considerados constantes respectivamente: $D_m=2,88 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_t= 0,0454 \text{ w/m-K}$ disponibilizados pelo banco de dados do programa. O calor específico é calculado pelo programa FLUENT segundo uma lei de mistura linear que varia com a composição da mistura: $c_p = y_1 c_{p,\text{sol}} + y_2 c_{p,\text{co}_2}$, onde $c_{p,\text{sol}} = 2407 \text{ J/kg-K}$ e $c_{p,\text{co}_2} = 840,37 \text{ J/kg-K}$, são valores disponibilizados pelo banco de dados do programa. A equação de estado de Peng-Robinson foi empregada via subrotina, bem como uma expressão para a viscosidade dinâmica da mistura dada pela expressão a seguir (CARDOSO *et al.*, 2008):

$$\mu_m = \exp\left(Y_1 \ln(\mu_{E_{\text{tanol}}}) + Y_2 \ln(\mu_{CO_2})\right), \quad (5.2)$$

onde a viscosidade dos componentes puros foram calculadas pelo método de Chung (POLING *et al.*, 2004) $\mu_{CO_2} = 2,69 \times 10^{-5} \text{ kg / m-s}$, e

$$\mu_{E_{\text{tanol}}} = 2,3 \times 10^{-4} \text{ kg / m-s}.$$

- ✓ **Malha 1** (composta de $1,72 \times 10^3$ elementos): Houve convergência com 1595 iterações, o perfil de velocidade da mistura na saída do capilar consta na figura Figura 5.8. O tempo de computação foi de 0,5 horas.

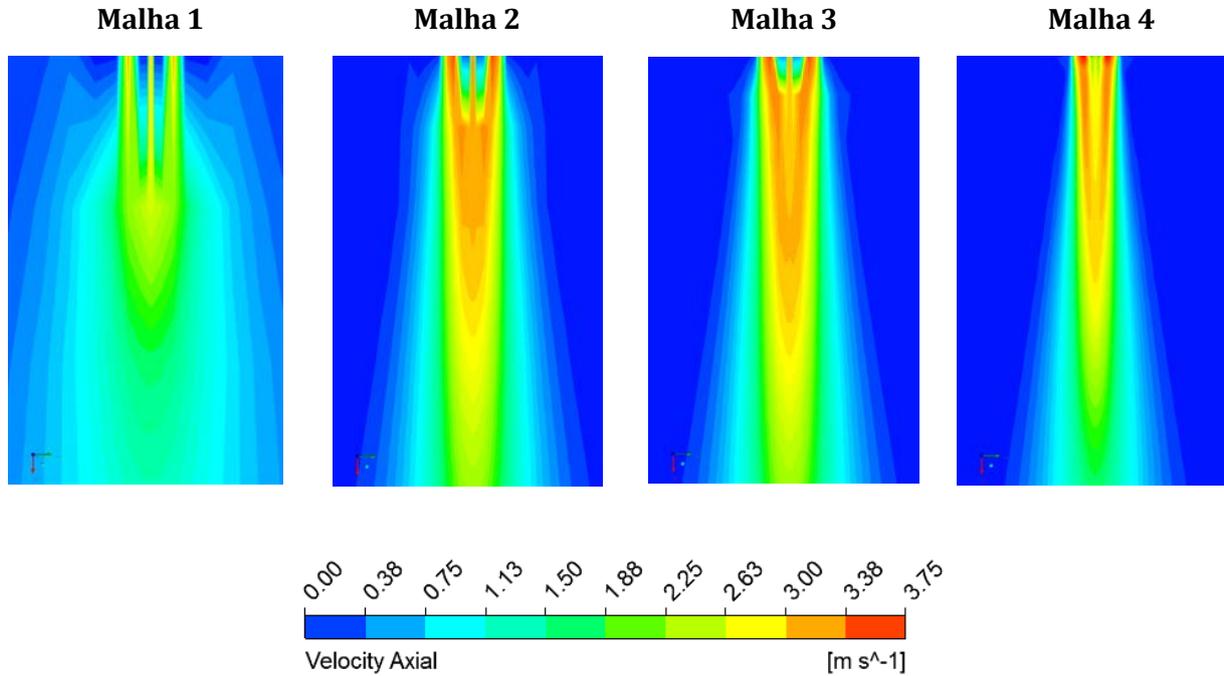


Figura 5.8: Perfis da magnitude da velocidade da mistura para as quatro malhas empregadas.

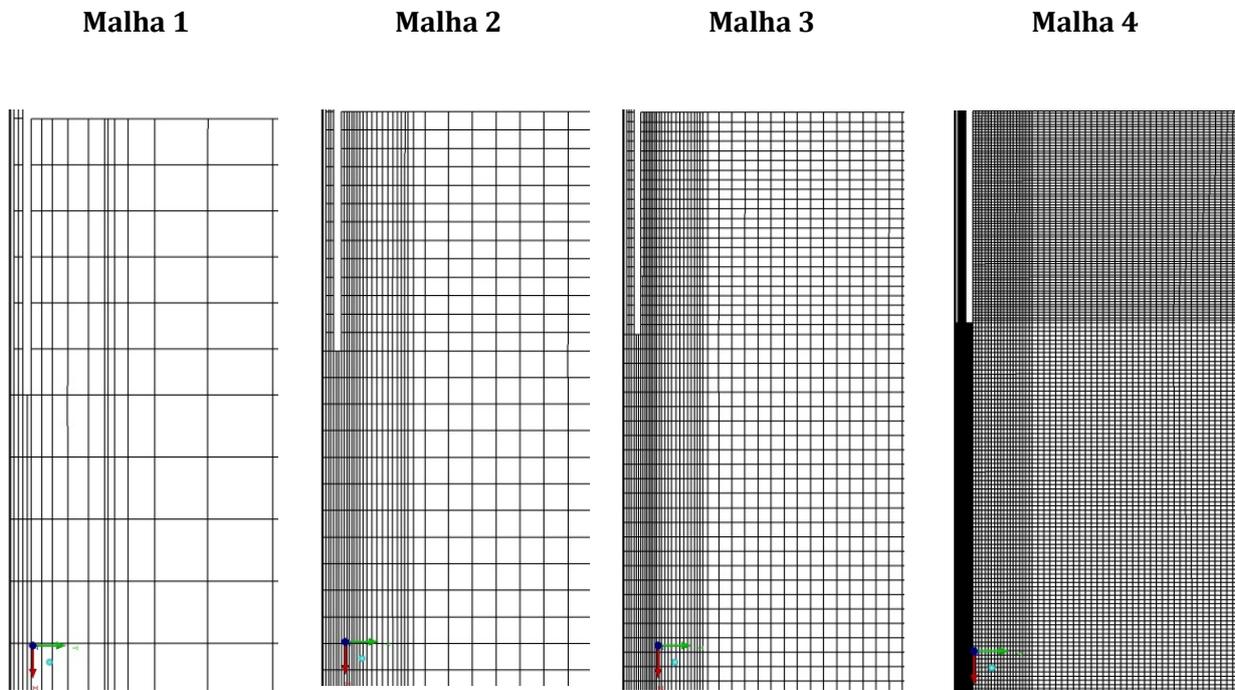


Figura 5.9: Aspecto das malhas na região de desenvolvimento do jato de solução.

- ✓ **Malha 2** (composta de $7,73 \times 10^3$ elementos): Houve convergência com 4491 interações viz. Figura 5.8. O tempo de computação foi de 1 hora.
- ✓ **Malha 3** (composta de $18,0 \times 10^3$ elementos): Houve convergência com 12499 interações. Para que a simulação fosse adiante foi necessário diminuir o critério de relaxação da quantidade de movimento de 0,7 que é o padrão, para 0,5. E o da energia cinética turbulenta de 0,8 que é o valor padrão para 0,6. O tempo de computação foi de 2,5 horas.
- ✓ **Malha 4** (composta de $115,5 \times 10^3$ elementos): Houve convergência com 17338 interações. Para que a simulação fosse adiante foi necessário diminuir o critério de relaxação da quantidade de movimento de 0,7 que é o padrão, para 0,5. E o da energia cinética turbulenta de 0,8 que é o valor padrão para 0,6. E após 12 mil iterações modificou-se o método de acoplamento pressão velocidade para Acoplado para que pudessem ser respeitados os critérios de convergência. O tempo de computação foi de 8,5 horas.

Para as quatro simulações foi utilizado o Computador 1. De maneira geral o refino da malha influencia os perfis de todas as variáveis de forma bastante acentuada. Porém como se pode visualizar na Figura 5.8 e na Figura 5.9, o refino da malha na região do desenvolvimento do jato de solução influencia o perfil do jato no interior da câmara de modo que as malhas mais grossas resultam em um maior espalhamento radial bem como maior comprimento do jato (direção axial). Assim, frente ao tempo de cálculo e ao esforço computacional, optou-se por empregar a Malha 4 para as simulações subsequentes visto que um refino maior não trará modificações nos campos das variáveis.

5.4 Abertura do Jato de Solução: Caso Bidimensional

A partir da câmara dada pela geometria da Figura 4.5, e da malha da seção anterior gerada sobre ela, foi analisado o desenvolvimento do jato de solução e comparada a sua abertura com aquela dada pela solução analítica descrita na seção 3.4.1, a qual descreve uma abertura de $11,8^{\circ}$ (graus) para jatos circulares. Foi medida a abertura do jato para a câmara descrita acima acoplada com dois

capilares de comprimentos diferentes, o primeiro com 20mm de comprimento e o segundo com 98 mm de comprimento. As condições de operação foram $T_0=313$ K, $P_0=80$ bar, vazão de entrada de CO_2 de 6 ml/min e vazão de entrada de solução de 1 ml/min.

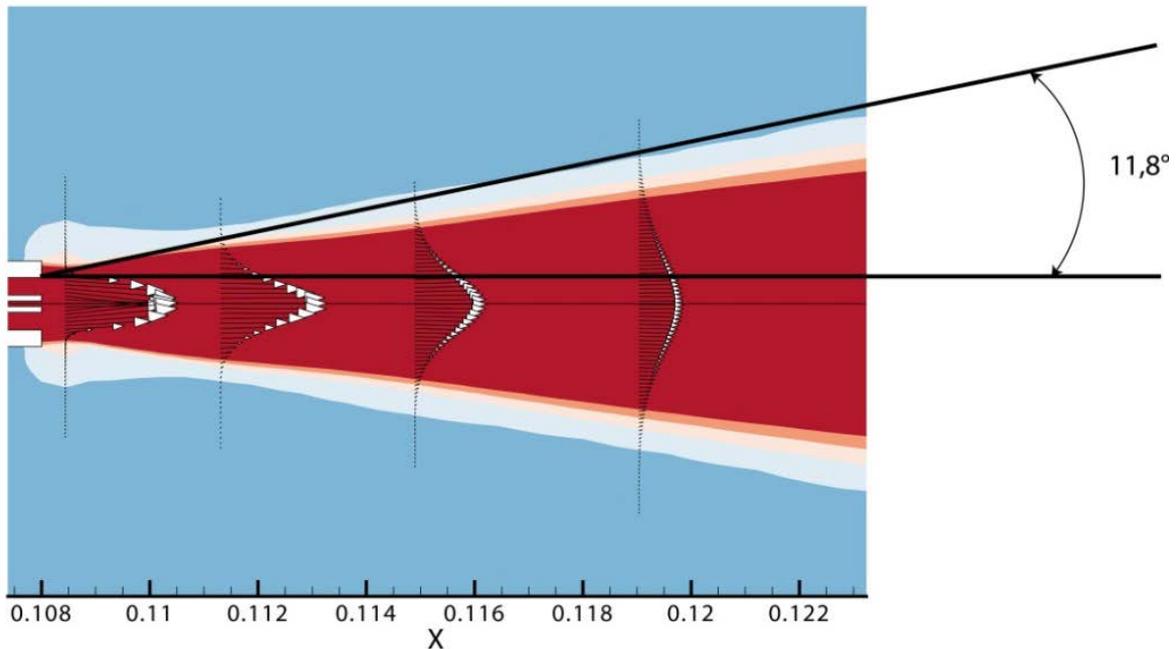


Figura 5.10: Abertura do jato de solução para o capilar de 20 mm de comprimento.

Os resultados obtidos neste trabalho e constantes na Figura 5.10 e na Figura 5.11 ilustram o perfil de velocidade na saída do capilar e o ângulo de abertura do jato para os capilares, 20mm e 98mm dois respectivamente, bem como a concordância de tais resultados com a solução dada na literatura pela Equação (3.10) para o perfil de velocidade e com o ângulo de abertura do jato de solução o qual foi de aproximadamente 12^0 para ambos os casos.

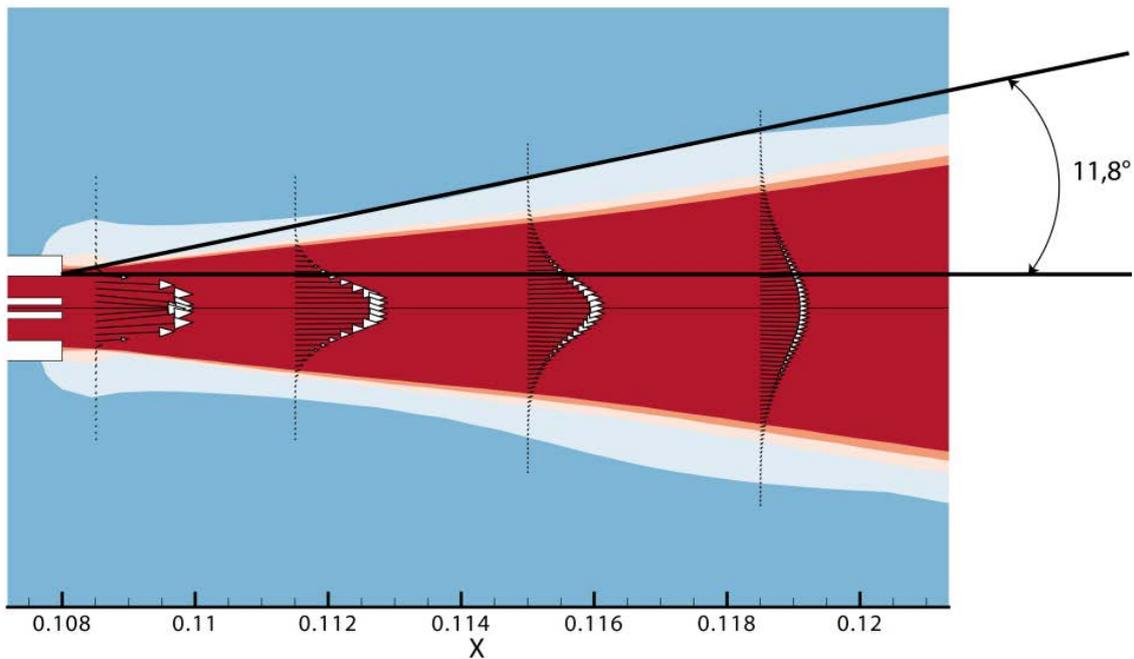


Figura 5.11: Abertura do jato de solução para o capilar de 98 μm de comprimento.

5.5 Abertura do Jato de Solução: Caso Tridimensional

Em três dimensões o comportamento da forma do jato quanto a sua abertura e perfil de velocidade segue também a tendência descrita na seção 3.4.1 como pode ser visto na Figura 5.12. A câmara analisada foi aquela dada pela geometria da Figura 4.9 (a). As condições foram $T_0=308\text{ K}$, $P_0=130\text{ bar}$, vazão de entrada de CO_2 de $19,6\text{ ml/min}$ e vazão de entrada de solução de 1 ml/min .

Na câmara analisada a distância de $5d/2$ corresponde a $3,1\text{ mm}$ a partir da saída do capilar (onde d é o diâmetro do capilar). Pela solução analítica o ângulo de abertura nesta altura da linha central do escoamento deveria ser de $11,8^\circ$, porém como pode ser visto na Figura 5.12, a abertura segue um ângulo de aproximadamente 15° após uma distância de 5 mm a partir da saída do capilar pela linha de centro da câmara. Ainda assim, o perfil de velocidade e o ângulo de abertura, apresentam uma boa aproximação com aquela descrita na teoria do entranhamento de jatos.

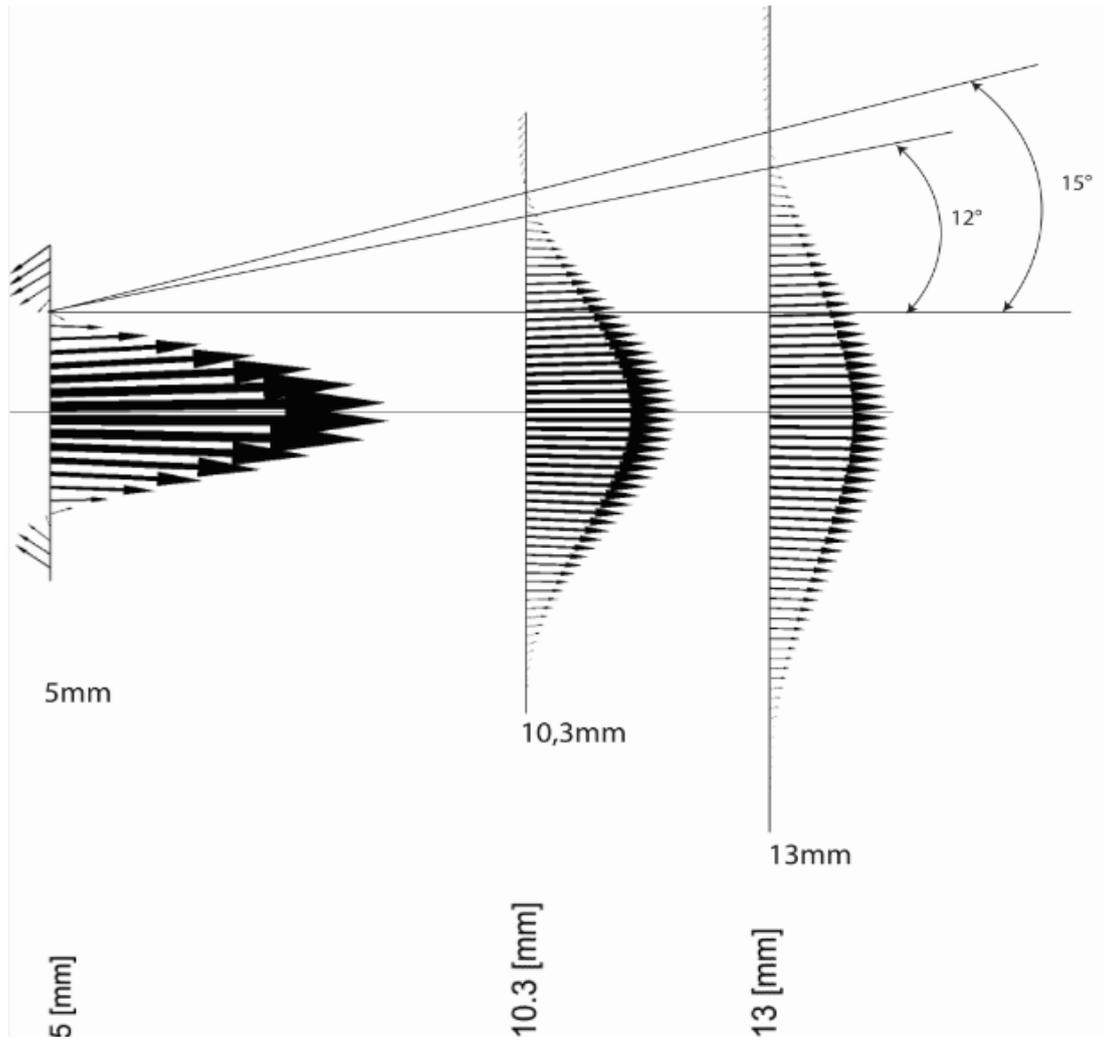


Figura 5.12: Perfil de velocidade e ângulo de abertura ($\sim 15^\circ$) do jato de solução para uma câmara tridimensional.

5.6 Caso 1: Análise Bidimensional da Influência da Pressão e Vazão de CO_2 .

A fim de investigar a influência da variação da pressão e da razão R entre as vazões de solvente e de antissolvente no tamanho de partículas de β -caroteno, foram consideradas geometrias bidimensionais dos dois precipitadores tubulares já descritos no Capítulo 4 de dimensões: 49 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro interno (o qual denominaremos câmara 1 com volume de 62 mL) e 120 mm de comprimento e 80 mm de diâmetro interno (o qual denominaremos câmara 2 com volume de 600 mL) como na Figura 4.5, com capilares de 20 mm e de 98 mm, para as quais foram geradas as quatro malhas bidimensionais descritas na seção 4.5.1.

O solvente orgânico usado foi o etanol, Franceshi, (2009) comparou dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário CO₂ + etanol + β-caroteno com dados da literatura, observando que à temperatura 313,15 K, a presença do soluto não modifica o comportamento de fases do sistema binário na seleção de condições para a precipitação de β-caroteno.

Foram analisadas à temperatura de T₀= 313,15 K, as seguintes variáveis de processo: pressão de precipitação P₀ (80 e 120 bar), razão entre as vazões entre o solvente e o antissolvente ($R = 1/20$ e $R = 1/40$), comprimento de bico capilar (20 mm e 98 mm) e o diâmetro do capilar utilizado (100 μm e de 240 μm). O procedimento numérico é como o descrito na seção 5.3 e as condições de contorno, como as dadas na Tabela 5.1. O sistema foi resolvido empregando o computador 2.

5.6.1 Cálculo do Número de Stokes

O número de Stokes é utilizado para verificar se é possível considerar se as partículas precipitadas seguem a trajetória das linhas de corrente da fase contínua. A partir de uma avaliação do número de Reynolds baseado no diâmetro da partícula (Re_p), caso o Re_p seja baixo o suficiente, pode-se avaliar o número de Stokes usando a seguinte relação: $St = \rho_d d_p^2 / 18\mu_g$ onde ρ_d é a densidade do sólido, d_p é o diâmetro da partícula, e μ_g é a viscosidade da mistura.

Como o número de Re_p foi alto para todos os casos e, então, foi empregada a escala característica dissipativa de Kolmogorov:

$$\tau_k = \left(\frac{\mu_m}{\rho_m \varepsilon} \right), \quad (5.3)$$

para avaliar U/d_p , onde μ_m e ρ_m são a viscosidade dinâmica e a densidade da mistura respectivamente. E o tempo de relaxação da partícula dado por:

$$\tau_d' = \frac{4d_p \rho_d}{3\rho_m CD |v_R|}, \quad (5.4)$$

onde CD=0,44 é o coeficiente de arrasto, $d_p=3,9 \times 10^{-6}$ [m] é o diâmetro característico de partícula médio observado por Franceshi (2009) à P₀=80 bar e

$T_0=313,15$ K com $R=1/40$ $\rho_d=940$ kg/m³ é a densidade do β -caroteno $|v_r|$ é a velocidade relativa a qual é dada pela diferença entre a velocidade do fluido e a velocidade da partícula. O número de Stokes na escala de tempo de Kolmogorov é dado por (ROPELATO *et al.*, 2010):

$$St_k = \frac{\tau_d^t}{\tau_k}. \quad (5.5)$$

Em todos os casos de pressão de operação e razão entre vazões simulados, observa-se que no interior das câmaras o número de Stokes mantém-se menor que a unidade. As regiões das duas câmaras de precipitação onde o número de Stokes, St_k é menor que a unidade para duas condições específicas e representativas das demais estão destacadas na Figura 5.13.

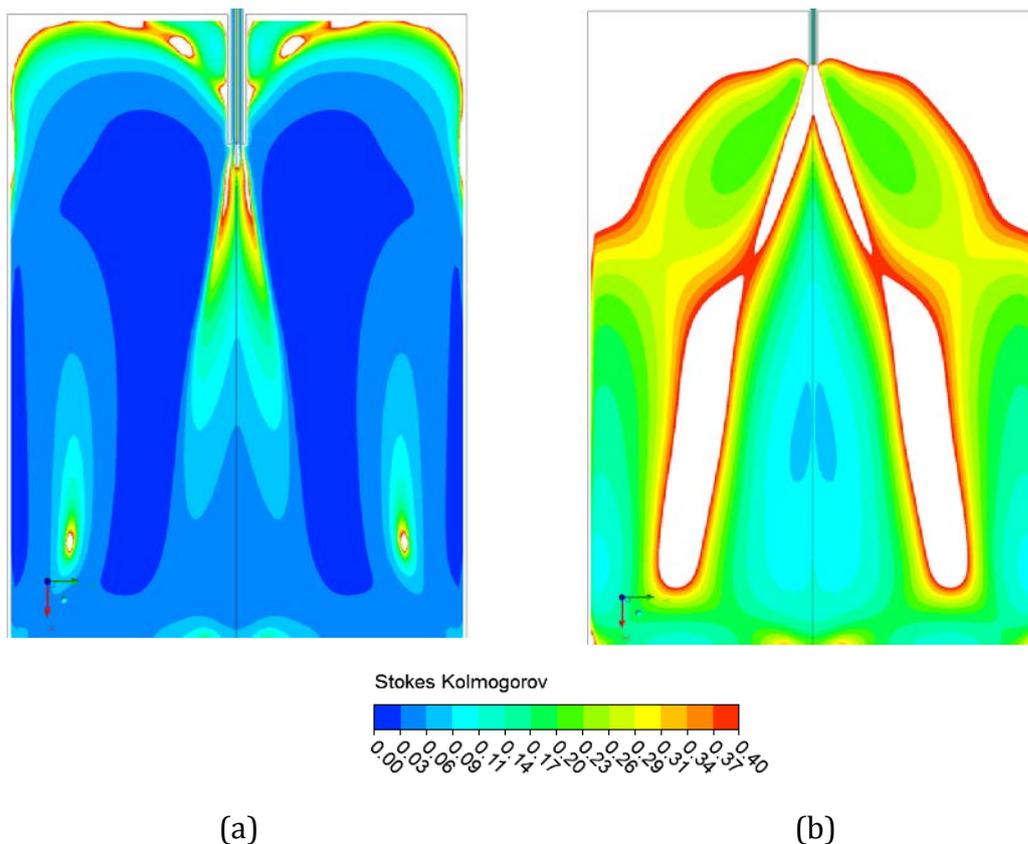


Figura 5.13: Regiões das Câmaras de Precipitação onde $St_k \ll 1$ para as condições $T_0=313$ K, $P_0=120$ bar e $R=1/20$. (a) Câmara 1 e ; (b) Câmara 2.

E então, as mudanças no escoamento comandam a trajetória das partículas nucleadas ou que por ali se deslocam no sentido das linhas de corrente. Ou

seja, as partículas precipitadas naquela região (a qual compreende uma grande parte de ambas as câmaras) serão arrastadas segundo as trajetórias das linhas de corrente do escoamento.

Ainda, na região da saída do capilar, onde se tem $St_k \gg 1$, pode-se dizer que as partículas tendem a seguir as linhas de corrente do escoamento pois se sabe que as zonas de nucleação são aquelas das fronteiras do jato, a região do entranhamento do CO_2 no jato de solução. Ou seja, no interior do jato na região de saída do capilar de injeção (antes da quebra) se pode dizer que há somente solução, como pode ser observado na Figura 2.2 (a) e (b).

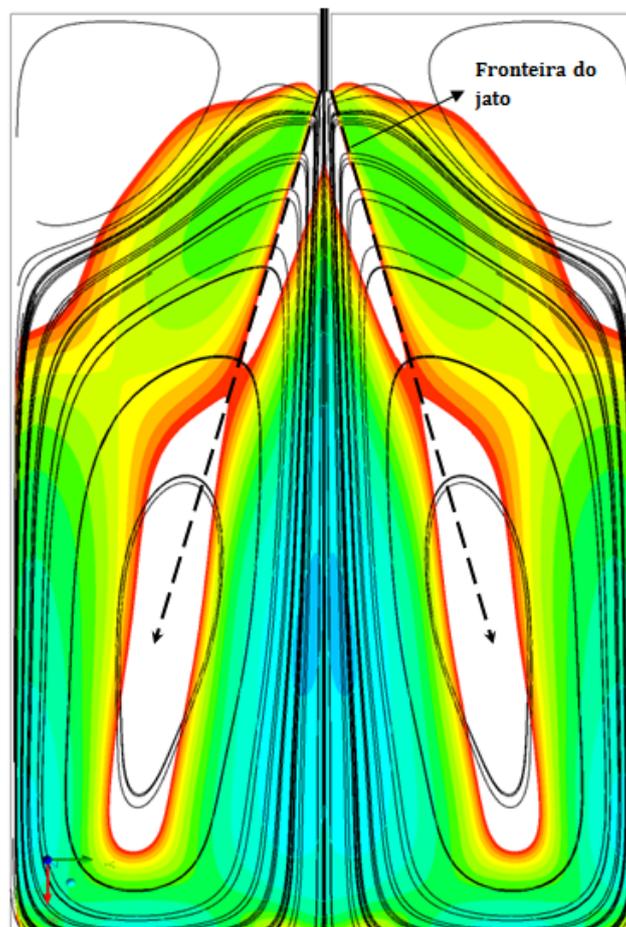


Figura 5.14: Linhas de Corrente na Câmara 2-Delimitação da Fronteira do Jato de Solução.

Então ainda não há precipitação alí. Na Figura 5.14, a fronteira do jato de solução se encontra destacada pelas linhas pontilhadas e, as partículas nucleadas no interior do jato e um pouco a diante da saída do capilar (após a quebra do jato) dentro desta fronteira, serão levadas ao fundo da câmara pelas linhas de corrente

do centro do escoamento com a velocidade herdada do escoamento pois as partículas estão sendo precipitadas segundo a velocidade do escoamento.

5.7 Influência da Pressão e da Vazão de CO₂ no Tamanho de Partículas

A Figura 5.15 mostra que diminuindo-se a pressão de precipitação na câmara 1 de 120 para 80 bar, mantendo-se a razão $R=1/20$ entre as vazões constante, há ligeiro aumento da velocidade na linha de centro da geometria após a saída do capilar. O mesmo fato é observado mantendo a razão entre as vazões em $R=1/40$. Porém, aumentando-se a razão entre as vazões de $R=1/20$ para $R=1/40$, mantendo P_0 constante, a velocidade aumenta para as duas pressões consideradas, assim com aumento na vazão de CO₂ como mostra a Figura 5.15, há um aumento significativo da velocidade no interior da câmara, bem como um aumento na intensidade de turbulência como pode ser visto na Figura 5.16, a qual toma valores bastante altos logo na saída do tubo capilar.

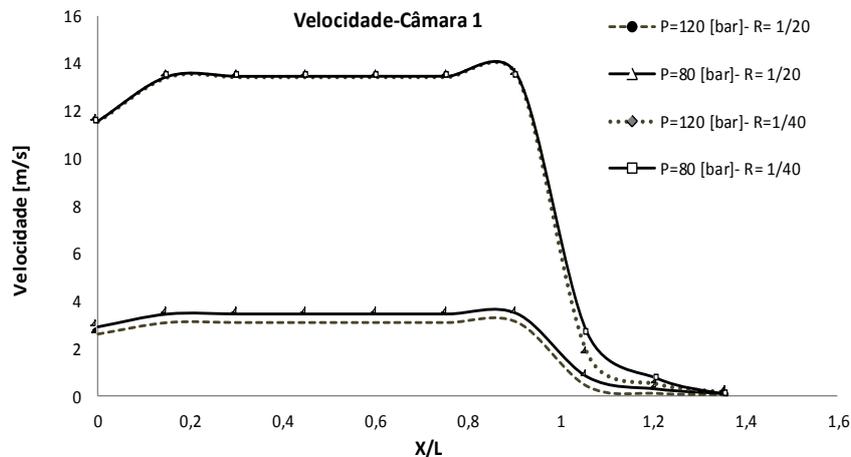


Figura 5.15: Variação da velocidades pela linha central da geometria da câmara 1, onde $X/L > 1$ é a região da câmara.

Estas são condições que proporcionam mais rápida transferência de massa entre o CO₂ e o solvente podendo resultar em menores tamanhos de partículas. E segundo as constatações experimentais de Franceshi, (2009) esta variação de 20 ml/min para 40 ml/min na vazão de CO₂, realmente causa diminuição no tamanho de partículas.

Para a câmara 1, com a combinação: menor pressão e maior vazão de CO_2 , foram observados experimentalmente menores tamanhos de partículas, porém se observou mais aglomeração das partículas precipitadas (FRANCESCHI, 2009). A partir da hipótese de que tal fato se deve a pouca profundidade da câmara 1, o grande número de aglomerados nesta câmara seria devido a alta velocidade desenvolvida nestas condições e o tempo de queda das partículas até o fundo da câmara pode não ser suficiente para a completa extração do solvente pelo CO_2 .

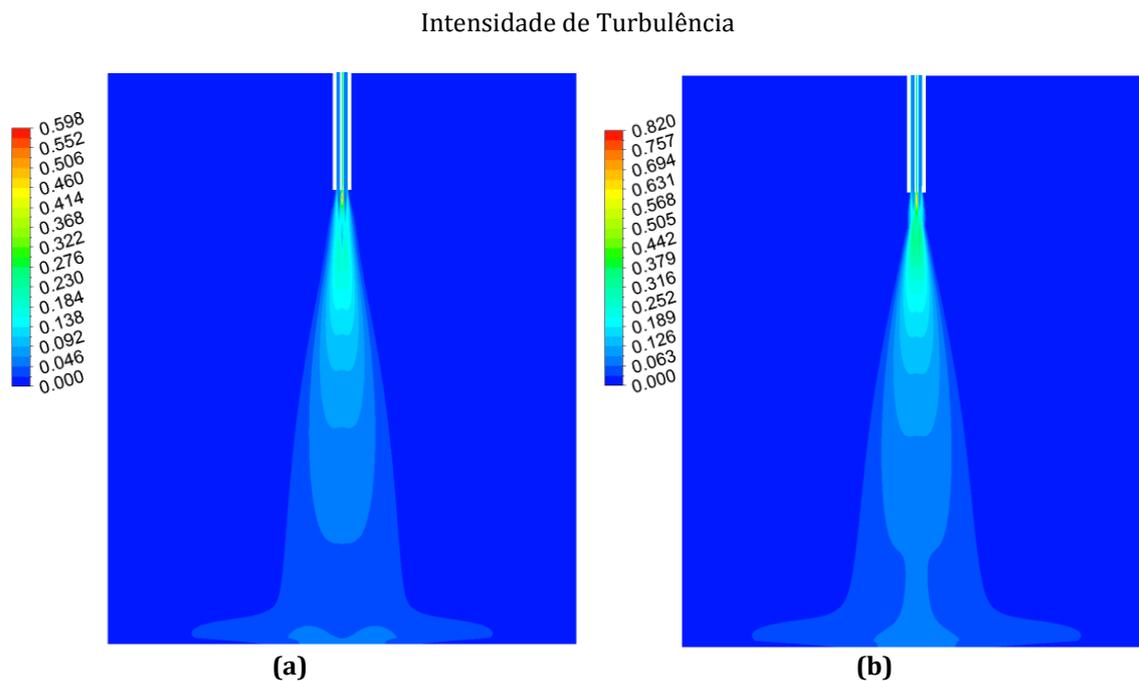


Figura 5.16: Intensidade de Turbulência para $P_0=80$ bar. (a) $R=1/20$; (b) $R=1/40$.

Assim, partículas parcialmente solidificadas se depositariam no fundo da câmara (que contém um filtro para aparar as partículas), assim elas podem interagir entre si e se aglomerar devido ao solvente residual. Para a câmara 1 a simulação revela (*viz.* Figura 5.15) que a velocidade pela linha de centro é alta (à $P_0=80$ bar e $R= 1/40$), e as partículas que seguem tal linha, chegam ao fundo em $t = 0,012$ s que é o tempo médio para a câmara 1 pela linha central.

Este fato motivou a consideração de outra câmara, aquela com as dimensões da câmara 2 descritas acima e, cujos perfis de velocidade para as mesmas condições que aquelas da câmara 1 pela linha de centro da geometria se encontram na Figura 5.17, agora para esta câmara, (à $P_0=80$ bar e $R= 1/40$), a

velocidade em sua linha central é ainda muito alta e $t = 0,03$ s é o tempo médio que uma partícula de fluido leva para atingir o fundo da câmara 2 pela linha central.

A partir da câmara 2, experimentalmente foram obtidos menores tamanhos de partículas que em relação à câmara 1 sob as mesmas condições, $P_0 = 80$ bar e $R = 1/40$.

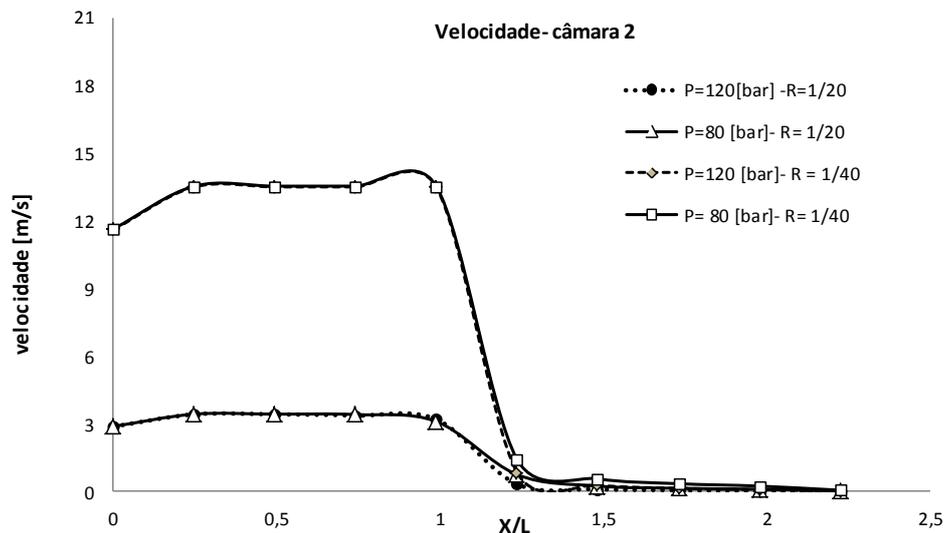
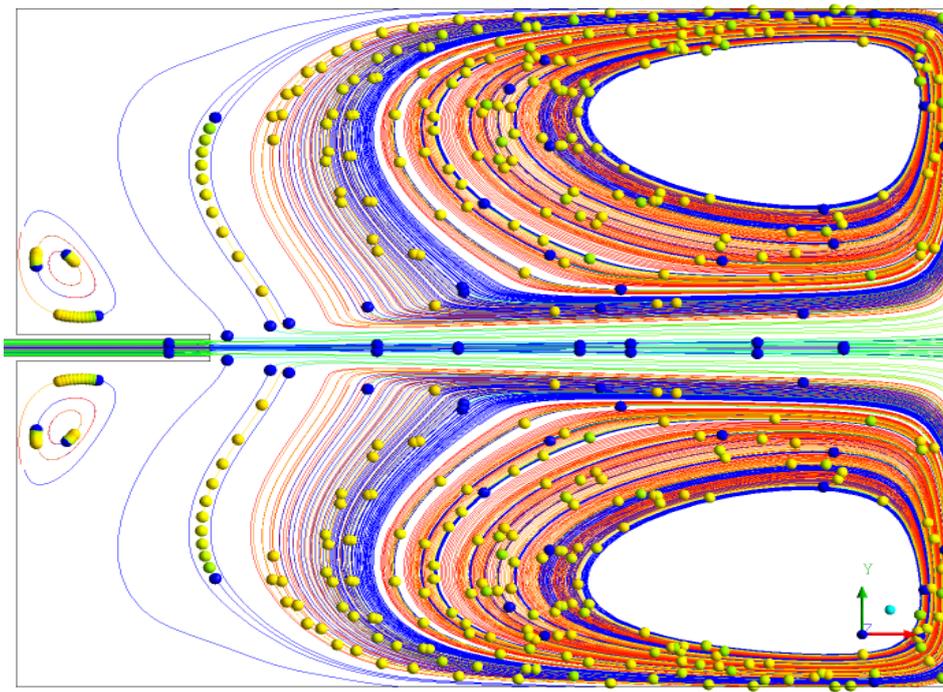


Figura 5.17: Comparação dos perfis de velocidades pela linha central da geometria da câmara 2, onde $X/L > 1$ é a região da câmara.

Observando o tempo segundo o qual uma partícula de fluido permanece sobre uma linha de corrente como mostra a Figura 5.18 para as duas câmaras, percebe-se que no interior da câmara menor, existe um número maior de linhas de corrente rápidas a partir da região de entranhamento do jato e que terminam por colidir com a parede do fundo da câmara ou que estejam muito próximas desta. Assim já que alí (na fronteira do jato) há maior probabilidade de nucleação como sugere Reverchon *et al.*, (2010), grande parte das partículas alí formadas são rapidamente arrastadas em direção à parede do fundo da câmara (à uma velocidade alta), que se encontra à uma distância de menos que 4 cm aproximadamente, havendo sob este aspecto, mais chance de ocorrerem aglomerados nesta câmara do que na câmara maior, na qual as linhas de corrente mais rápidas se encontram mais regularmente distribuídas pelo interior da câmara (mais distantes das paredes do fundo da câmara) e aquelas linhas de corrente que terminam no fundo da câmara ou nas paredes são em bem menor número que quando se compara com as da câmara menor.

Câmara 1:



Câmara 2:

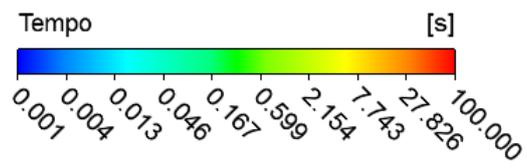
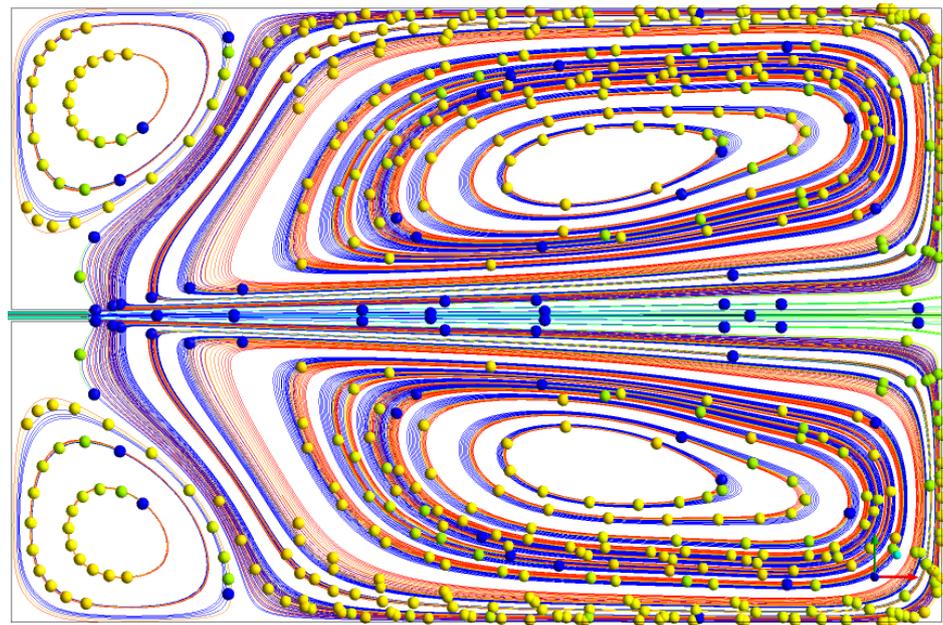


Figura 5.18: Trajetórias de linhas de corrente para as Câmaras 1 e 2 coloridas pelo tempo.

5.7.1 Fração de Mistura

A distribuição da fração de mistura \tilde{f} mostra que existe uma mistura mais rápida entre etanol e dióxido de carbono supercrítico quando a razão entre as vazões é maior conforme mostra a Figura 5.19 para a câmara 2 para $P_0=120$ bar, abrangendo uma região maior da câmara em (b). O mesmo padrão ocorre para a condição de $P_0=80$ bar.

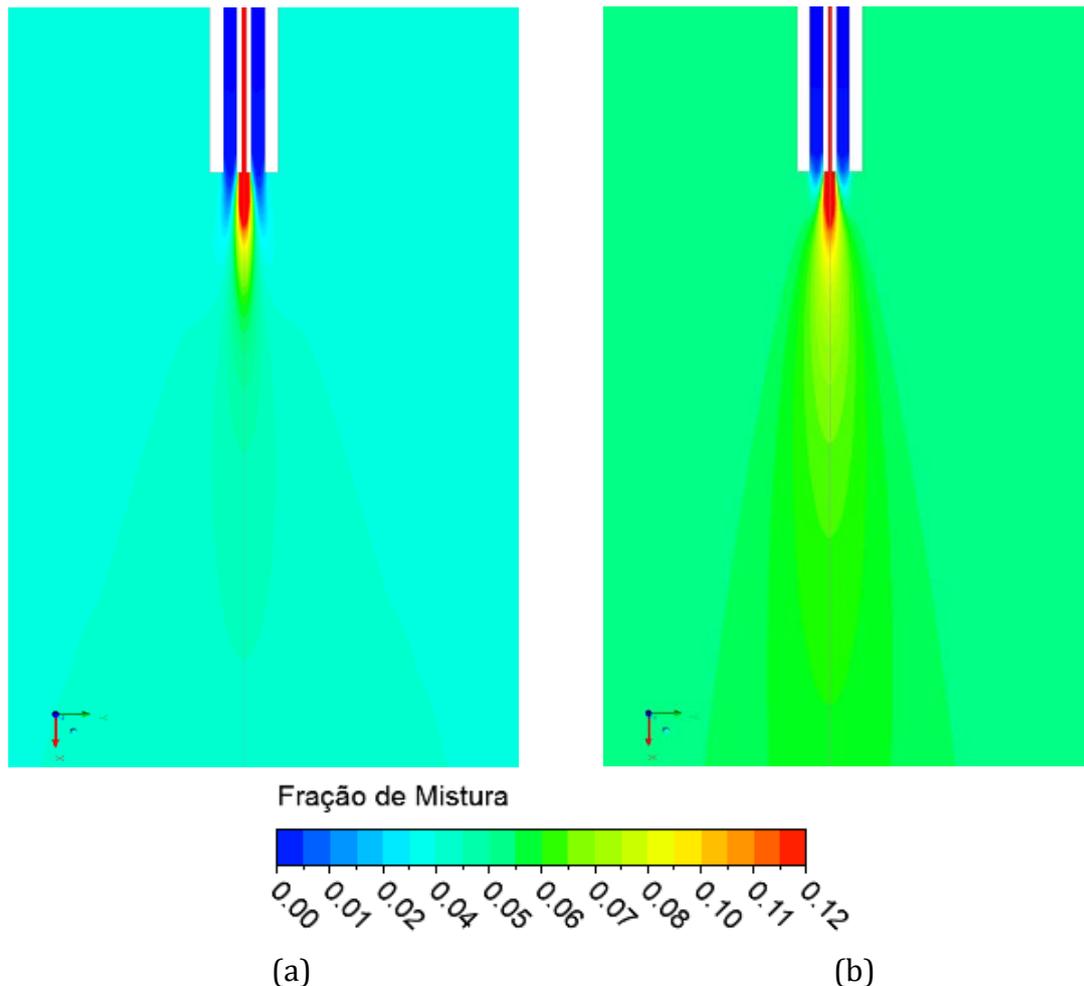


Figura 5.19: Distribuição de fração de Mistura na câmara 2 em $P_0=120$ bar. (a) Razão entre vazões $R=1/20$; (b) Razão entre vazões $R=1/40$.

A intensidade de segregação I_s , $\left(I_s = \frac{\tilde{\sigma}^2}{\tilde{f}(1-\tilde{f})} \right)$ é igual a unidade quando

os elementos do fluido não estão bem misturados na escala molecular e é igual a zero quando a mistura na escala molecular é perfeita (HENCZKA *et al.*, 2005). Em todas as simulações, I_s apresenta valores próximos de zero, indicando que a mistura na escala molecular é quase perfeita, a não ser para uma pequena região

na saída do tubo capilar e na saída da câmara, como mostra a Figura 5.20 para a câmara 2.

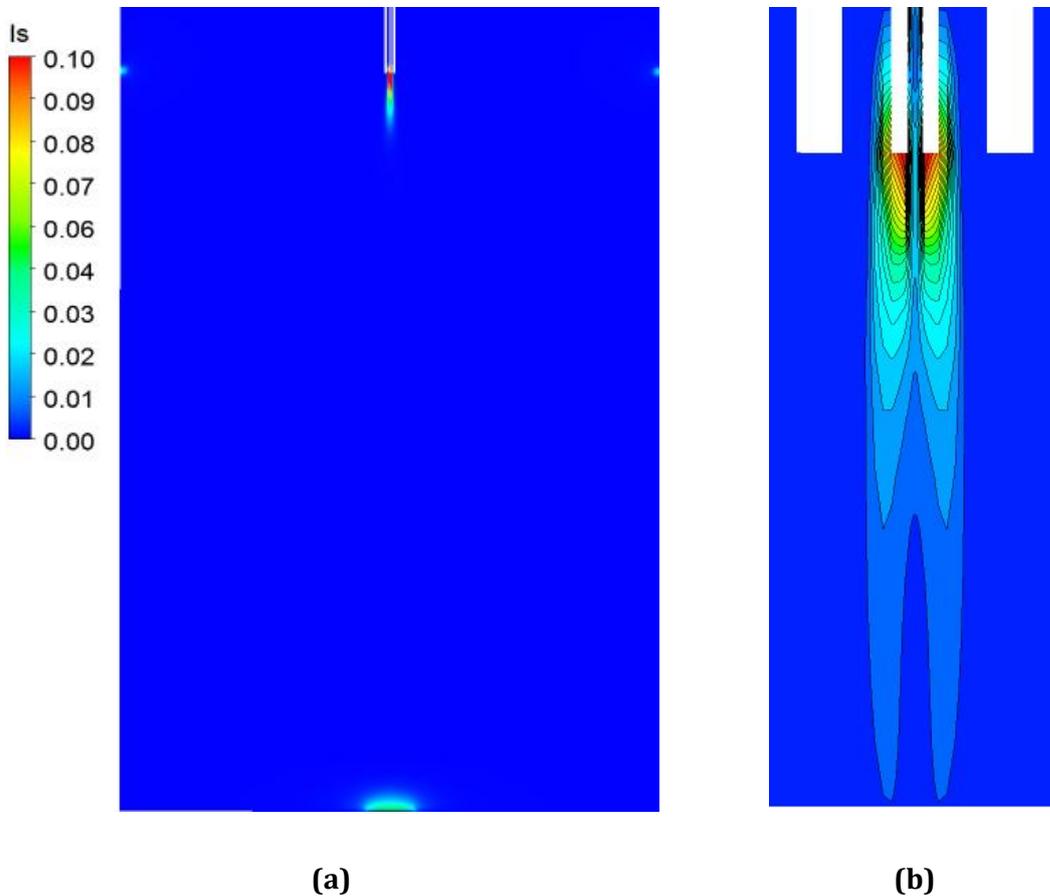


Figura 5.20: Intensidade de Segregação $P_0=120$ bar. a) Distribuição de I_s ; b) Contornos de I_s na região do capilar.

O comportamento da variância da fração de mistura indica que sob uma pressão menor há maiores regiões micro segregadas na região da saída do capilar (altos valores da variância), o mesmo comportamento ocorre para vazões. Aumentando a pressão tais regiões diminuem na região da saída do capilar Figura 5.21 (b) e duas áreas onde esta variável é diferente de zero aumentam em pontos das laterais superiores da câmara como mostra a Figura 5.21 (a) com as linhas de corrente que circundam tais regiões. Partículas que porventura entrem nestas regiões terão um maior tempo de residência na câmara. Indicando mistura mais lenta.

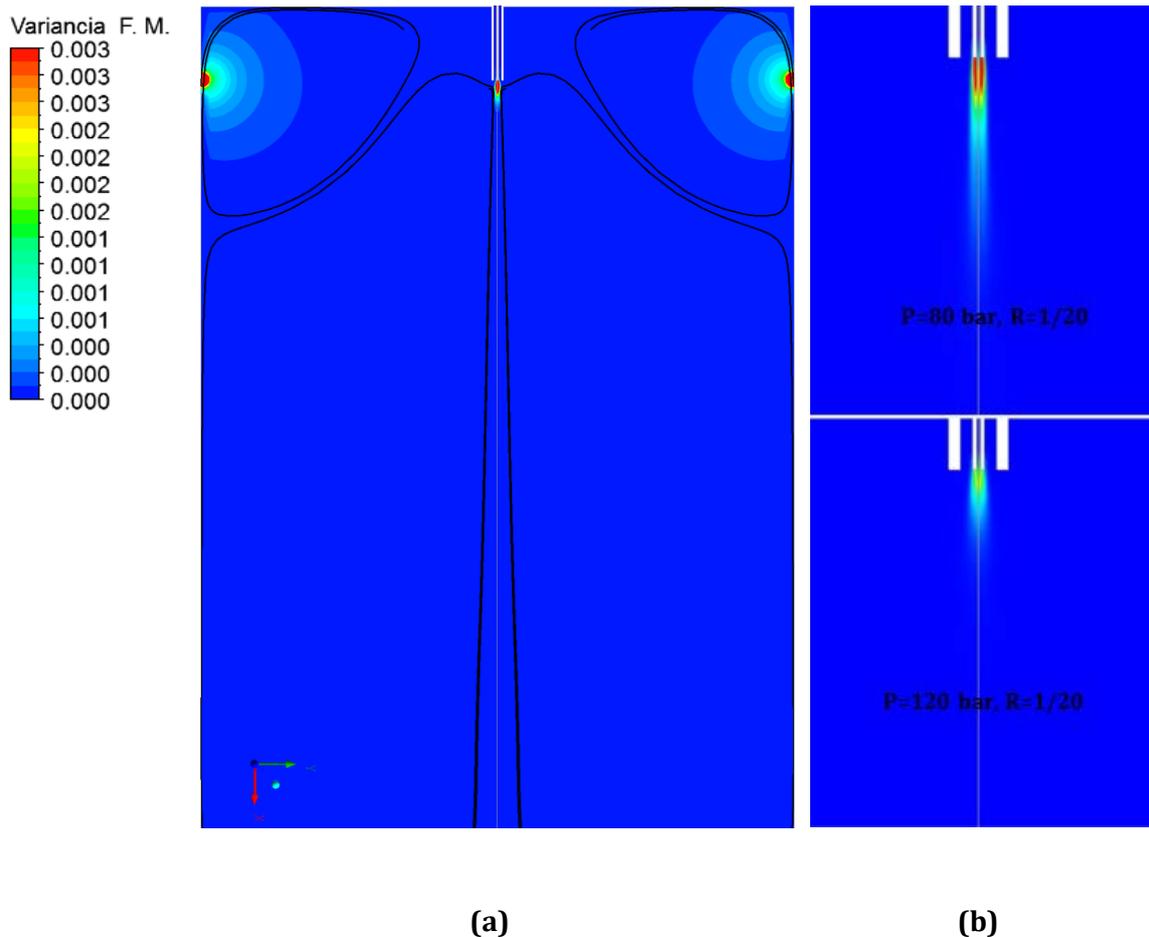


Figura 5.21: Variância da Fração de Mistura. (a) $P_0=120$ bar, $R = 1/40$; (b) Zoom da região do Capilar.

Porém, como a região da saída do capilar é a de interesse na qual ocorre a precipitação e, a condição com menor valor da variância nesta região foi em $P_0=120$ bar e $R=1/40$ indicando boas condições de mistura pode-se dizer que estas condições são favoráveis à precipitação de partículas de pequenos diâmetros. E como reportado experimentalmente, sob tais condições observou-se menores tamanhos de partículas (FRANCESCHI, 2009).

5.7.2 Influência das Dimensões do Capilar de Injeção no Padrão do Escoamento

Influência do Comprimento do Capilar:

Quanto à influência do comprimento do capilar de expansão, foi fixada a pressão de operação 130 bar e temperatura de 313,5K. Foram feitas simulações com um capilar de comprimento 20 mm e de 98 mm para a câmara 2. Observa-se que no caso do capilar de menor comprimento, o escoamento da mistura apresenta

menor velocidade no interior da câmara (4,0 m/s), do que quando comparada com valores da magnitude da velocidade no interior da mesma câmara para o capilar de 98 mm (4,8 m/s). A Figura 5.22 e Figura 5.23 apresentam os perfis de velocidade na câmara e vetores velocidade no capilar e na região do desenvolvimento do jato, para a câmara 2 para os dois capilares considerados. Os padrões de escoamento mostram um maior achatamento nas linhas de corrente no sentido axial quando utilizado o capilar de maior comprimento, gerando neste caso mais zonas de recirculação próximas à junção da parede da tampa com a parede lateral da câmara.

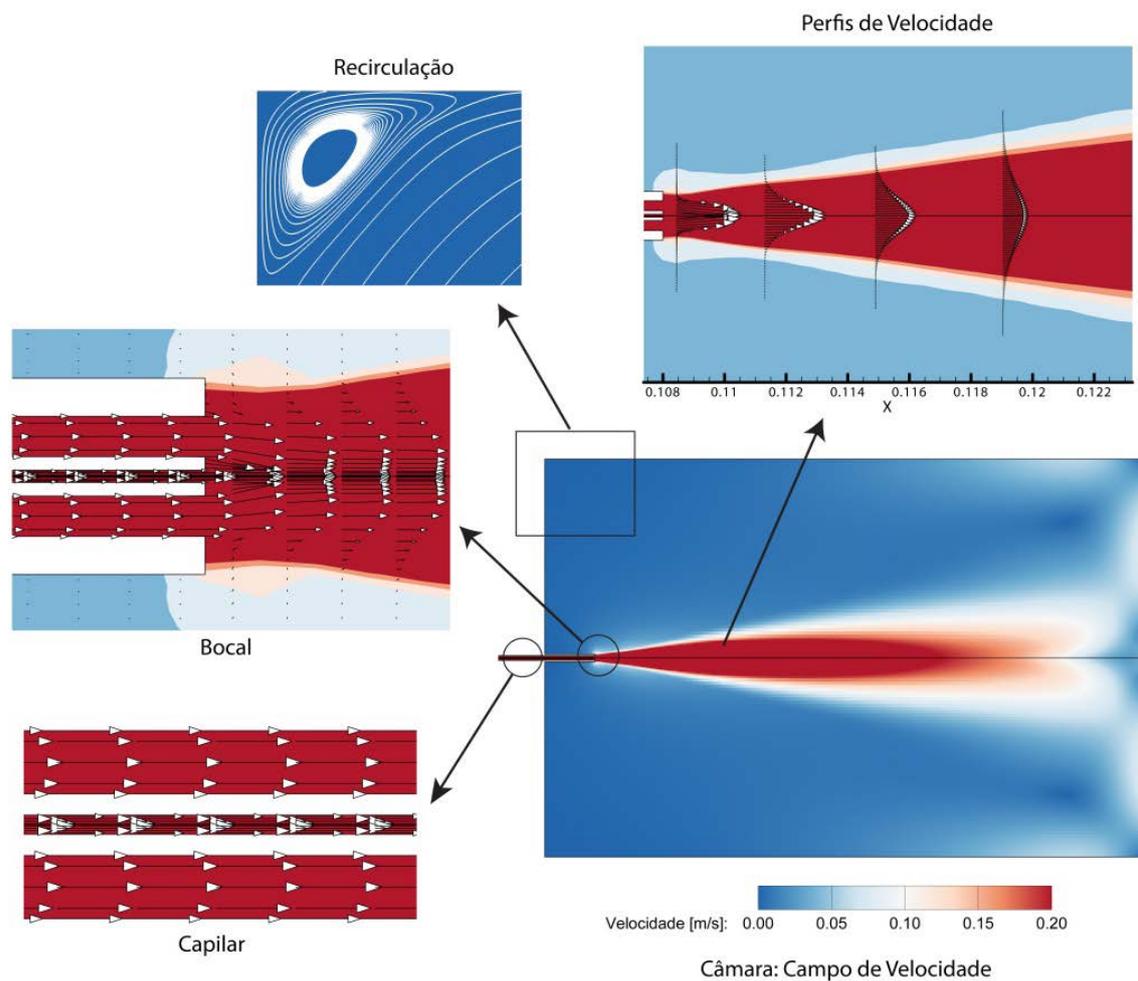


Figura 5.22: Padrão de escoamento na câmara 2 e perfil de velocidade para capilar de 20 mm, $P_0=130$ bar .

Porém, foram observadas utilizando o capilar de 98 mm de comprimento menores valores da variância da fração de mistura.

E as maiores variações observadas ao se variar o comprimento do bico capilar de injeção foram nas distribuições de densidade (os valores da densidade são maiores no interior da câmara com capilar de 20 mm, aproximadamente 140 kg/m^3 a mais ao longo da linha central da câmara). Foi observado também um aumento de 5% na intensidade de turbulência no interior da câmara com o capilar de maior comprimento e um aumento na velocidade, o que aumenta o número de Reynolds local, melhorando o processo de mistura. Assim, análises a respeito do comprimento do capilar podem ser realizadas a priori objetivando promover melhor mistura na câmara.

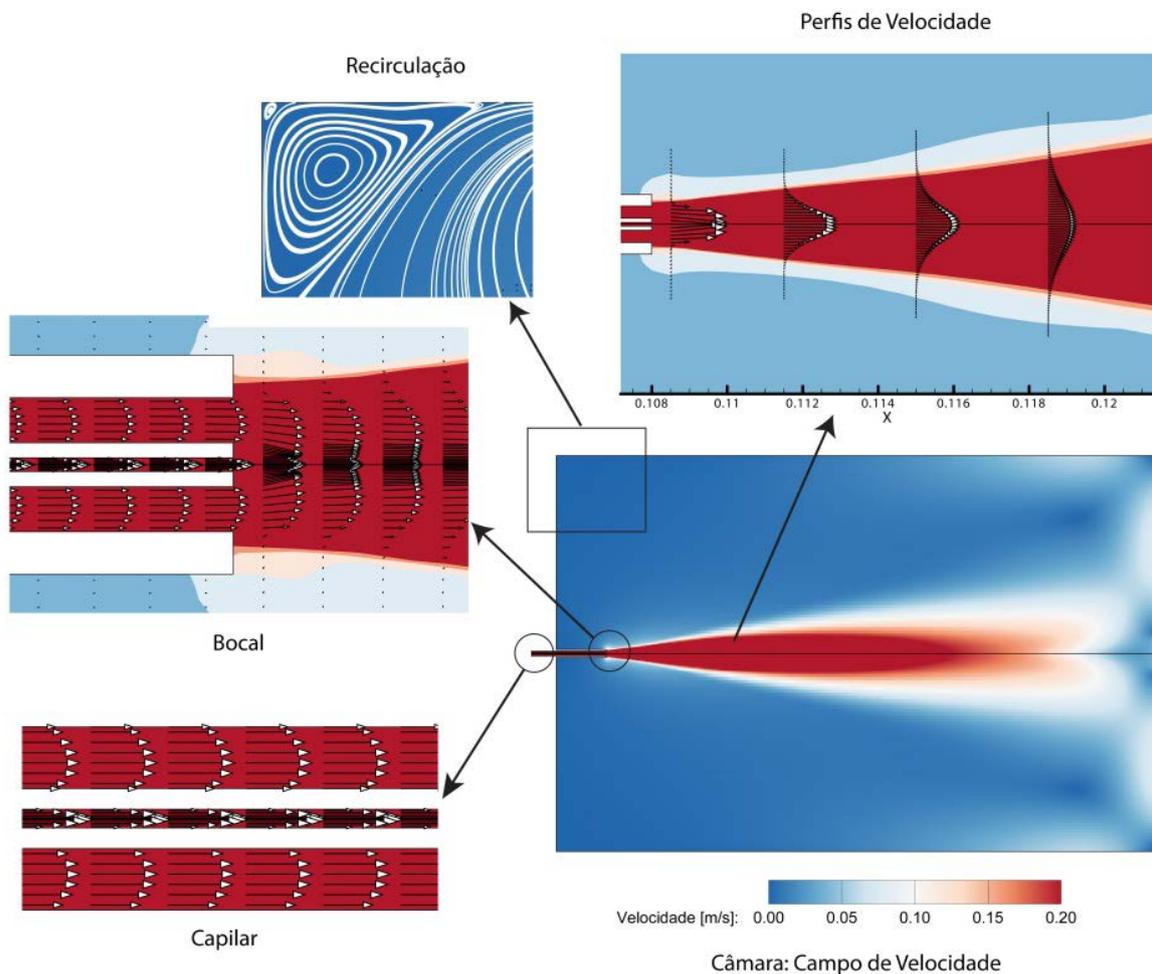


Figura 5.23: Padrão de escoamento na câmara 2 e perfil de velocidade para capilar de 98 mm.

Influência do Diâmetro do Capilar:

Sob as condições $T_0=313$ K e $P_0=120$ bar, também para a câmara 2 foram considerados capilares de $100\mu\text{m}$ e de $240\mu\text{m}$ de diâmetro.

Observou-se no caso do capilar de menor diâmetro, maior velocidade na saída do capilar, maior intensidade de turbulência no interior da câmara, bem como maior região rica em CO_2 como mostra a Figura 5.24 o que pode melhorar o processo de extração e ainda, menores valores da variável fração de mistura, em torno de 30% a menos que quando comparado ao capilar de $240\mu\text{m}$.

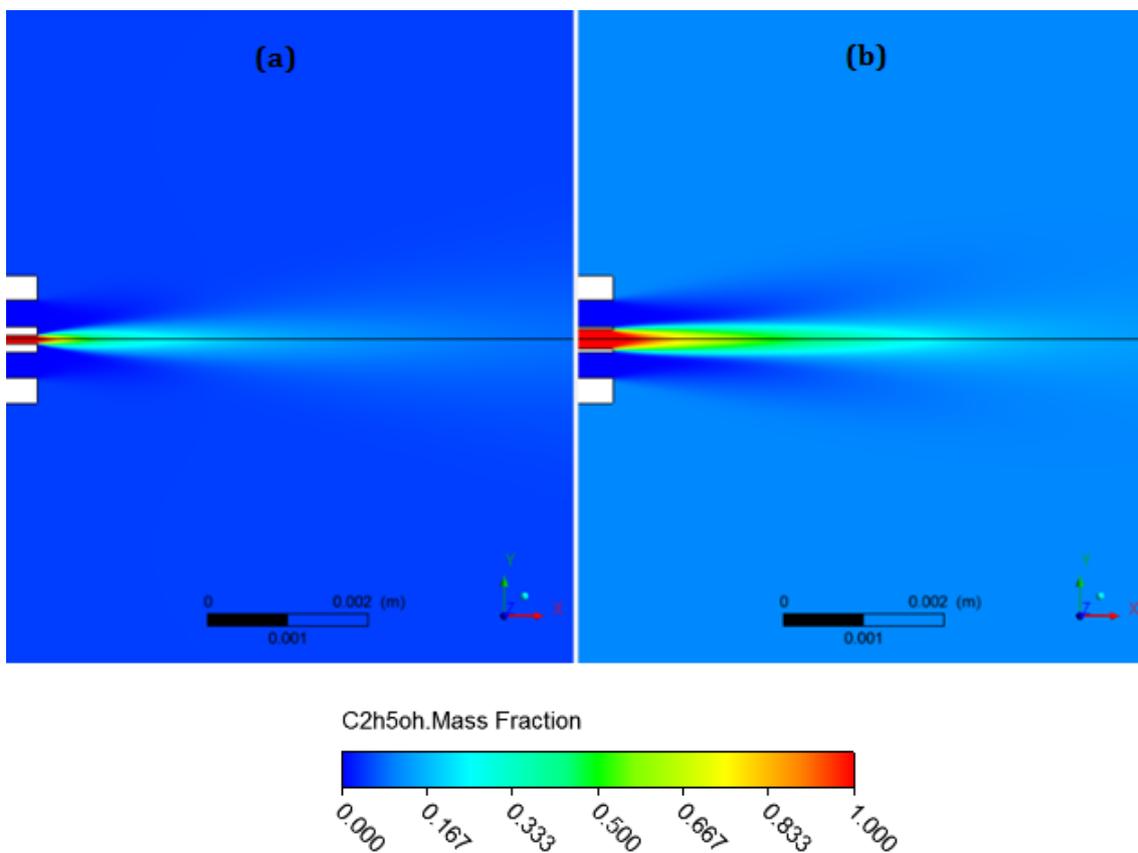


Figura 5.24: Comparação do jato de solção empregando capilares de: (a) $100\mu\text{m}$; (b) $240\mu\text{m}$.

Este conjunto de fatos sugere um melhor processo de mistura entre as espécies na câmara SAS, assim, capilares de diâmetros menores podem ajudar no processo de precipitação. Porém observa-se com o capilar de $240\mu\text{m}$ menos recirculações no interior da câmara, de modo que neste caso pode-se obter menor número de aglomerados do material precipitado, sendo portanto, necessário simular mais casos com uma variação maior de diâmetros de capilares para

chegar-se a uma configuração ótima desta variável que influi diretamente na dinâmica do escoamento.

5.7.3 Variação de Temperatura na Câmara SAS

A variação de temperatura na câmara é pequena para todos os casos simulados e fica em torno de 1 K para ambas as câmaras e a a Figura 5.25 ilustra tal fato para as quatro condições de P e R estudadas.

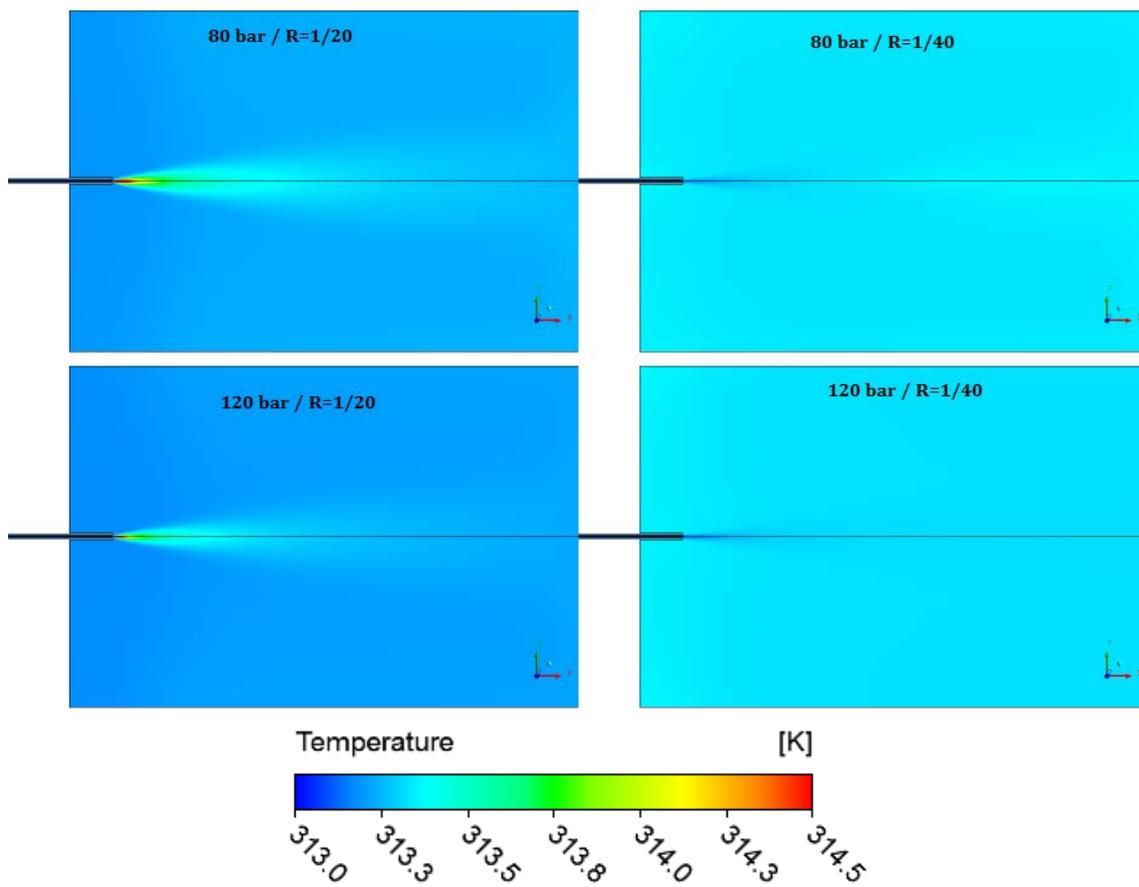


Figura 5.25: Variação da temperatura na câmara 2 para quatro condições de pressão e razão entre vazões estudadas.

Foi então implementado um termo fonte para o calor de mistura na equação da energia como detalhado na próxima sessão e sugerido por Baldyga (2010).

5.7.4 Influência do Termo Calor de Mistura

Quando inserido na equação da energia (3.24) o termo calor de mistura dado por:

$$S_h = \rho u_i \left(\frac{\partial Q_m}{\partial y_1} + Q_m \right) \frac{\partial y_1}{\partial x_i} \quad (5.6)$$

tal termo é inserido a partir de uma UDF como um termo fonte, onde $\frac{\partial Q_m}{\partial y_1} = \frac{\partial Q_m}{\partial y_1} y_1 + Q_m$. Observa-se que há uma diminuição de T em média de 3 K na câmara logo após a saída do capilar como na Figura 5.26 o que não ocorre ou ocorre de maneira bem menos pronunciada quando não se considera o termo (5.6) como pode ser visto nos padrões dos campos de temperatura da Figura 5.25.

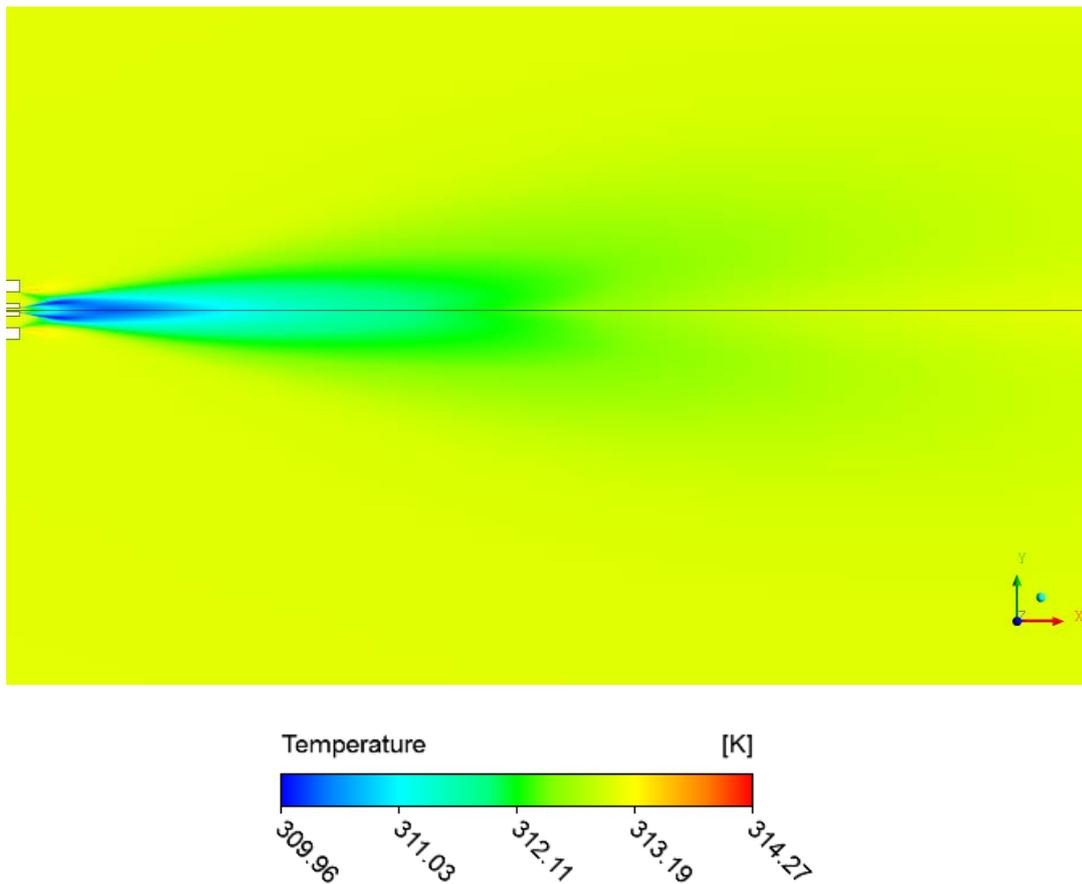


Figura 5.26: Campo de temperatura após inserido o termo calor de mistura $T_0= 313$ K, $P_0=130$ bar e $R=1/40$.

Esta variação apesar de pequena pode interferir no campo de densidade e nos mecanismos de precipitação pois ocorre na região do entranhamento do CO_2 no jato de solução.

5.7.5 Variação de Pressão na Câmara SAS

Os campos de pressão se mantêm praticamente constantes no interior das câmaras, como pode ser visto na Figura 5.27 para a câmara 2 e para a variável Pressão Absoluta dada pela equação (4.14):

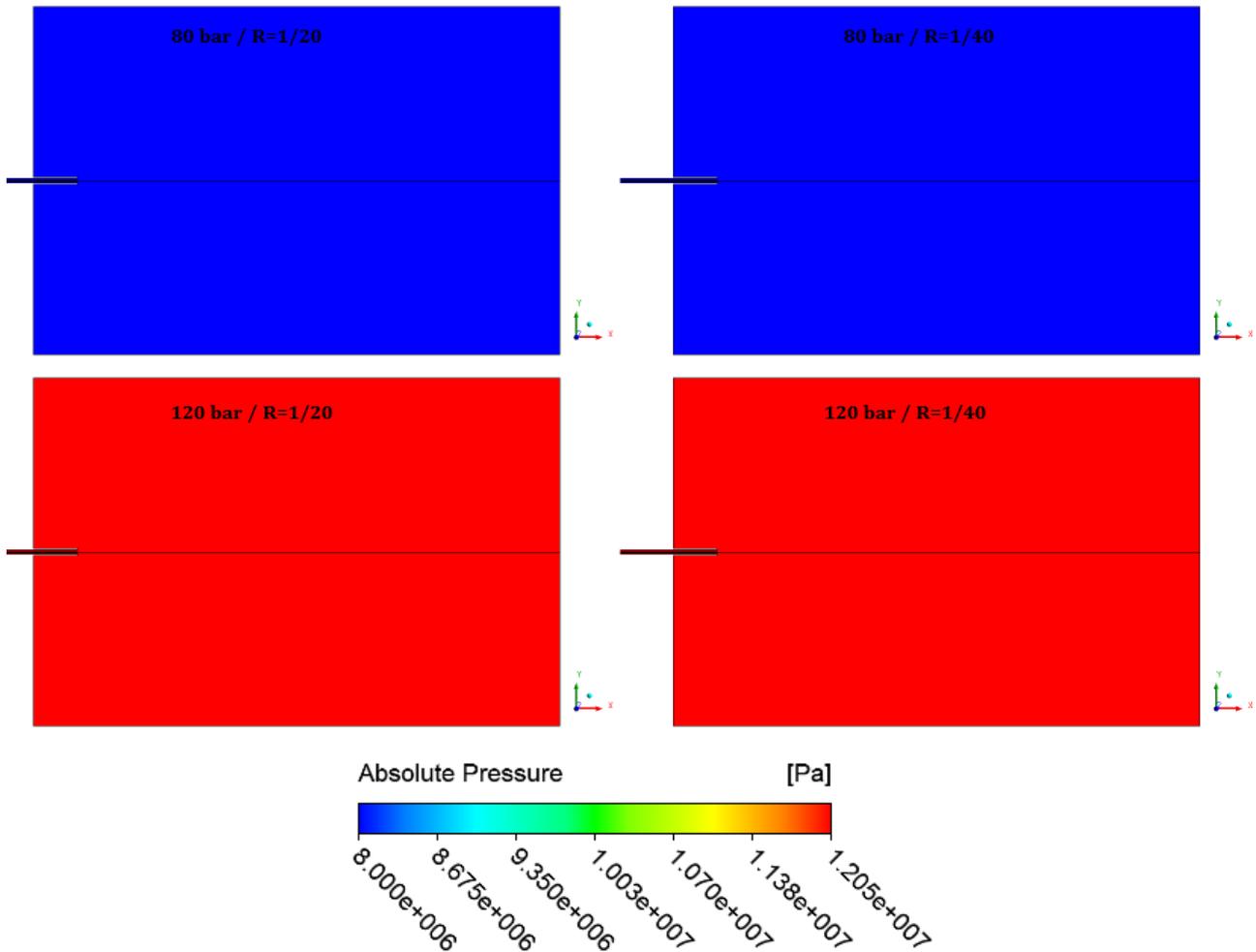


Figura 5.27: Campos de pressão no interior da câmara 2 para quatro condições de P_0 e R simuladas com $T_0=313$ K.

5.7.6 Variação de Densidade na Câmara SAS

A variação da variável densidade para as duas câmaras estudadas, sob as quatro condições de operação consideradas encontram-se dispostas na Figura 5.28 e Figura 5.29.

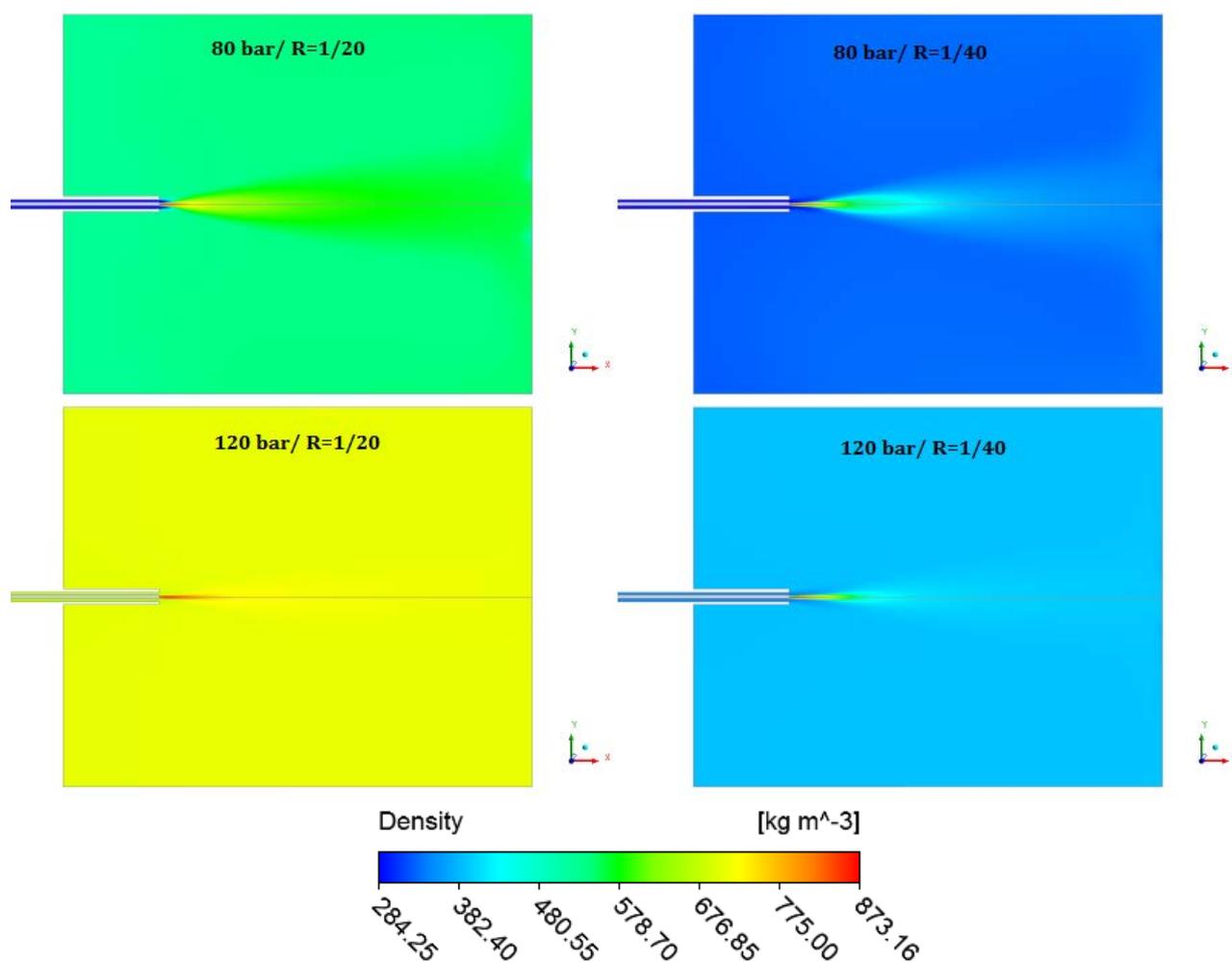


Figura 5.28: Variação de densidade para a câmara 1 para quatro condições de P_0 e R simuladas e com $T_0=313$ K.

Nota-se um aumento na densidade da mistura na região situada após a saída do capilar para todas as condições e para ambas as câmaras. As condições nas quais se observa menor diferença entre as densidades do solvente orgânico e a do CO_2 são em $P_0=120\text{bar}$ com $R=1/20$ e também $P_0=120$ bar com $R=1/40$, observadas na câmara 1.

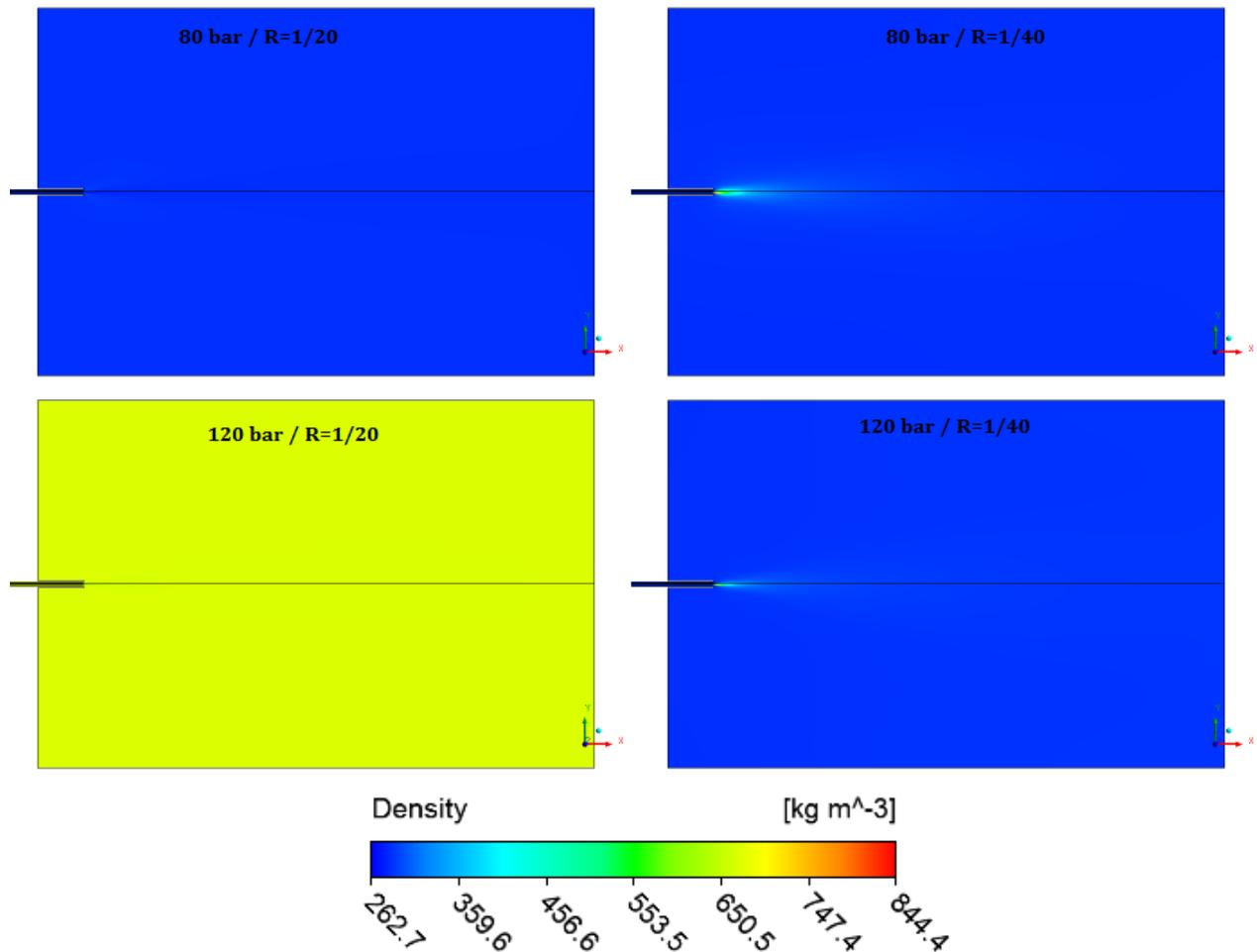


Figura 5.29: Variação de densidade para a câmara 2 para quatro condições de P0 e R simuladas e com $T_0=313$ K.

Para a câmara 2 a diferença entre as densidades é pequena para as quatro condições. Assim, sob estas condições a câmara 2 oferece condição mais favoráveis à precipitação de pequenas partículas (WERLING *et al.*, 2000).

5.7.7 Considerações Finais para o Caso Bidimensional

Diante das considerações acima, a partir da modelagem bidimensional do processo SAS é possível prever padrões sobre os campos de escoamento: velocidade, temperatura, densidade, pressão, fração de mistura, variância da fração de mistura e avaliar o tempo de permanência de partículas de fluidos em linhas de corrente sobre regiões de interesse e regiões de recirculação. Padrões estes que estão diretamente ligados ao comportamento da mistura na câmara e sua análise pode auxiliar na procura de condições favoráveis (de temperatura e pressão de operação, intensidade da vazão de antissolvente e desenhos de câmara e de bicos

capilares) à obtenção de menores tamanhos de partículas empregando pouco tempo e custo computacional.

Em seguida passa-se a detalhar a abordagem tridimensional.

5.8 Caso 2: Câmara Tridimensional 1.

A partir da geometria da câmara com diâmetro de entrada de CO₂ de 2,5 mm e diâmetro de entrada de solução de 0,125 mm, ilustrada na Figura 4.9(a), foi gerada a malha da Figura 4.9 (b). As condições de contorno foram de vazão mássica na entrada de solução e de CO₂ e na saída da câmara e foi utilizada condição de pressão, conforme disposto na Tabela 5.2, e condições de intensidade de turbulência de 1%.

Tabela 5.2: Condições de contorno para a câmara tridimensional 1.

Condição	Entrada da Câmara		Saída Câmara	Nº de Reynolds na entrada Câmara	
	\dot{q}_{CO_2} [ml/min]	\dot{q}_{sol} [ml/min]	Pressão estática	Re_{CO_2}	Re_{sol}
Caso 1	6,56	1,00	$p=0$	657,89	140,70
Caso 2	6,56	5,00		1973,67	703,46

A viscosidade da mistura foi calculada pela Equação (5.2), onde $\mu_{CO_2} = 6,21 \times 10^{-5} \text{ kg / m-s}$, $\mu_{Etanol} = 7,94 \times 10^{-4} \text{ kg / m-s}$. E o coeficiente de difusão foi considerado constante $D_m = 1,69 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. (CARDOSO *et al.*, 2008).

A Figura 5.30 mostra uma comparação entre o perfil de fração mássica de etanol do trabalho de Erriguible *et al.* (2013), (a), o qual usa o modelo de turbulência LES, sob as mesmas condições de temperatura e pressão que este trabalho (b), porém ele considera a geometria dada na Tabela 2.6 do Capítulo 2.

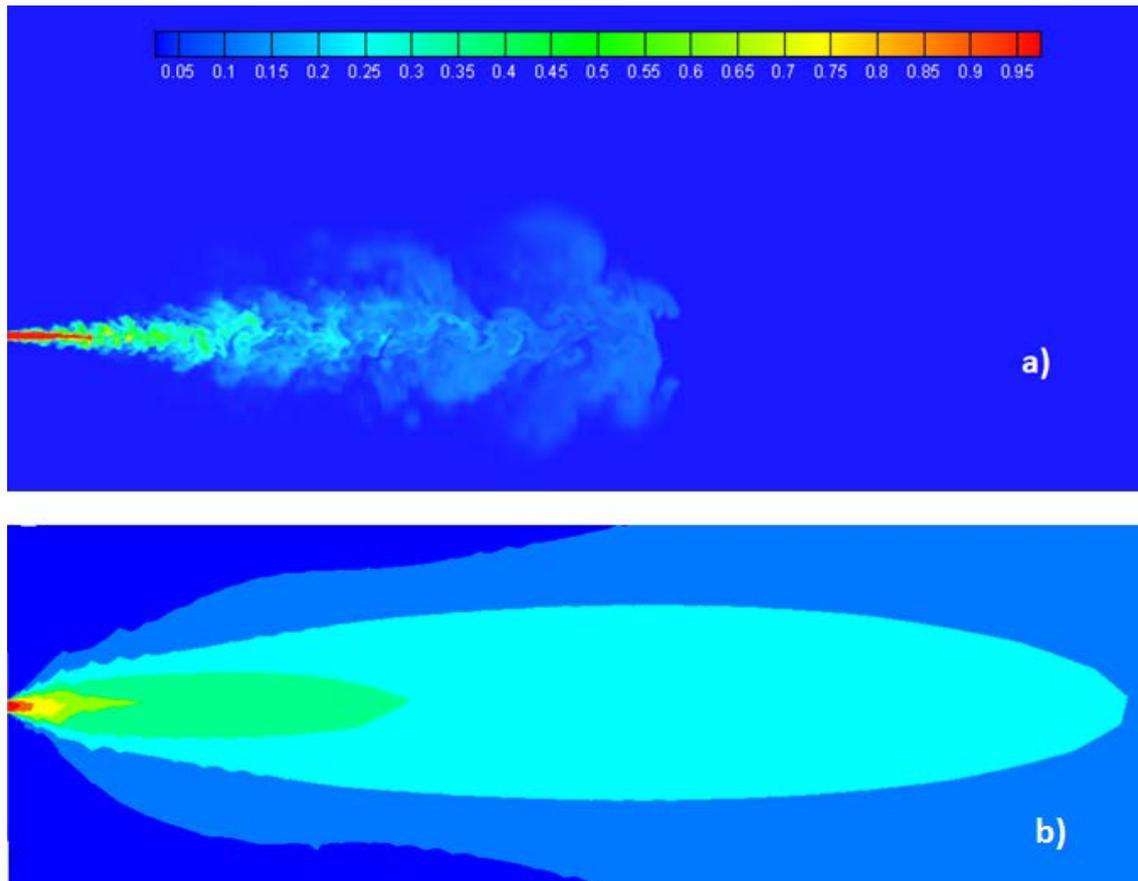


Figura 5.30: Comparação da distribuição de fração mássica de Etanol velocidade de injeção de 4m/s. a) Erriguile et *al.* (2013); b) Este trabalho.

A partir da figura acima pode-se observar em (a) as instabilidades, isto é, as estruturas do desenvolvimento do jato que são captadas pela modelagem LES⁵ frente ao resultado do campo médio de fração mássica de solvente dado pelo modelo de turbulência $k-\omega$ empregado no presente trabalho. Porém quanto a penetração do jato, ambas as abordagens apresentam a mesma escala de valores mostrando ser esta uma boa abordagem quando não se dispõe de estrutura e o esforço computacional requeridas pela modelagem LES.

Para os dois casos da Tabela 5.2, as regiões onde o número de Stokes calculado segundo a equação (5.5) é menor que a unidade por um plano de corte central da geometria, encontram-se na Figura 5.31.

⁵ Simulação de grandes escalas, as estruturas turbulentas transportadoras de energia e quantidade de movimento são resolvidas diretamente da solução das equações filtradas, enquanto que apenas as menores estruturas são modeladas (TENNEKES, 1972).

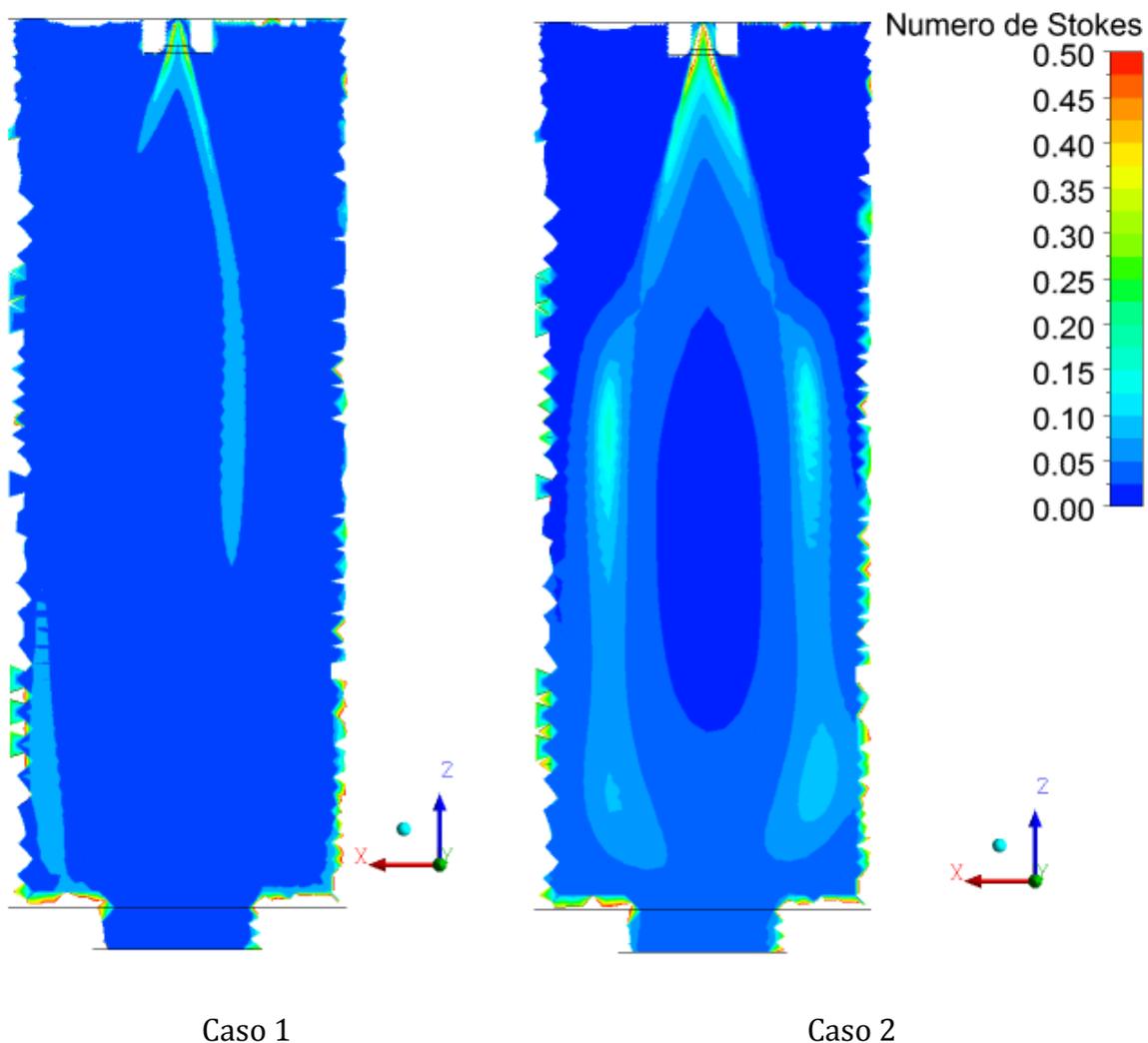


Figura 5.31: Regiões da Câmara de precipitação dadas por planos de corte centrais onde o número de Stokes é menor que a unidade para os dois casos da Tabela 5.2.

5.8.1 Dinâmica do Jato de Solução: Influência na vazão de solução.

Analisando os gráficos de contornos do plano que passa pelo centro da câmara, conforme o que mostra a Figura 5.32, se observa a interação do jato de solução com o jato de CO_2 para as duas condições da Tabela 5.2. O aumento da vazão de solução de 1 ml/min para 5 ml/min faz com que o jato de solução se espalhe mais dentro da câmara, que haja maior velocidade de entrada e, que o jato de CO_2 vindo da outra entrada se desenvolva menos. Isto pode resultar em transferência de massa mais lenta entre o CO_2 e as gotículas de soluto+solvente orgânico, pois o impacto do gás denso na solução que entra é fraco.

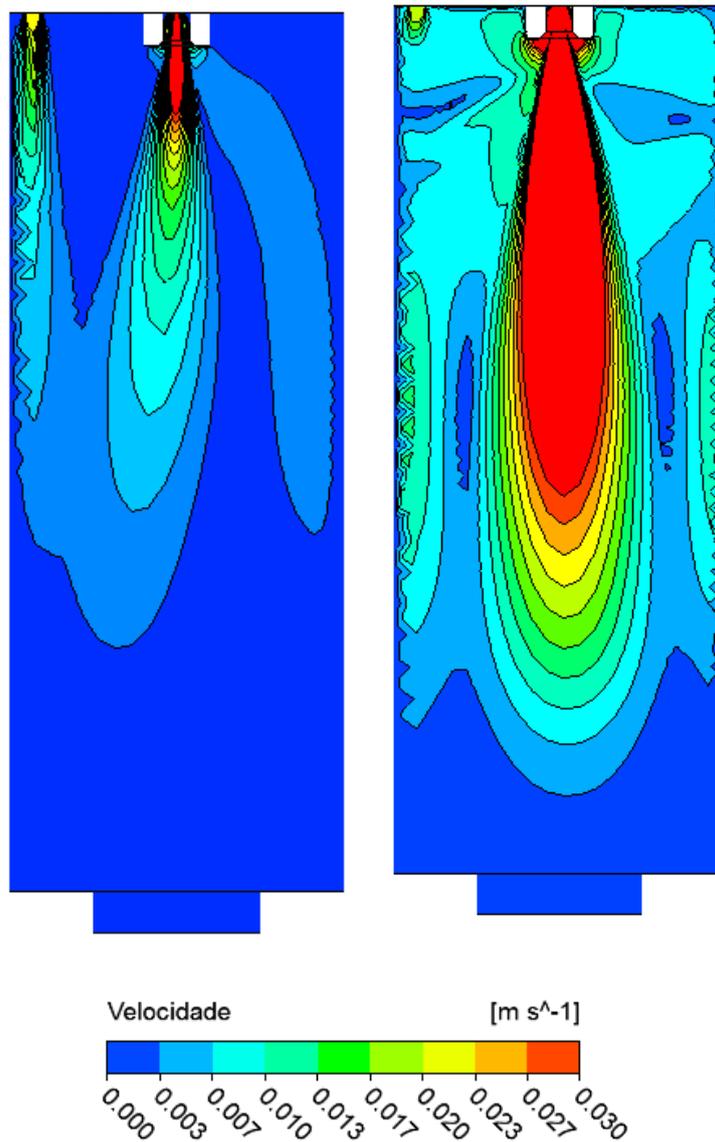


Figura 5.32: Contornos de velocidade por um plano central.

Experimentalmente, ao aumentar a vazão de solução ocorre que a energia por unidade de massa do líquido que entra ultrapassa o poder do impacto do CO₂ em desintegrar o jato líquido em gotículas, podendo resultar num aumento do tamanho das gotas e conseqüentemente, aumento do tamanho de partículas (HE *et al.*, 2004).

Assim, procurando delimitar a região no interior da câmara onde a velocidade assume valores até $\tilde{u} = 0,03$ m/s com a vazão de CO₂ em 6,56 ml/min se observa que aumentando a vazão de etanol, o jato mantém-se ao centro quase que simétrico em relação à linha de centro da câmara, e há sucção do jato de CO₂ pelo jato de solução sendo que este efeito é contrário para o Caso 1. Franceshi,

(2009) observa que o aumento na vazão de solução pode causar um alargamento na distribuição de tamanhos de partículas como pode ser visto na Figura 5.33.

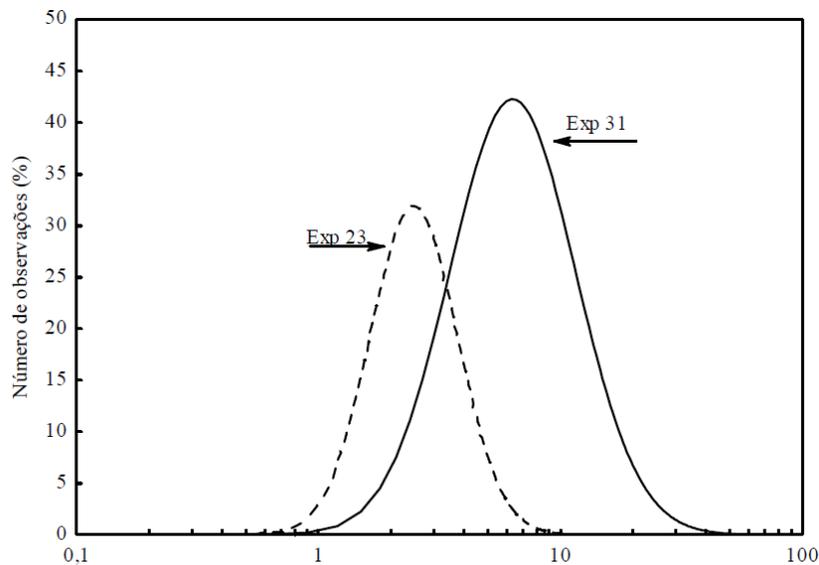


Figura 5.33: Distribuição de tamanho de partícula do β -caroteno precipitado nas vazões de solução de 1 ml/min e 4 mL/min para $P_0=80$ bar, $T_0=313,15$ K (FRANCESCHI, 2009).

Agora a Figura 5.34 e a Figura 5.35 mostram a delimitação das fronteiras do jato de solução a partir das inclinações das linhas de corrente, ou seja, uma visualização de como se dá o entranhamento do CO_2 pelo jato de solução em três dimensões. Nas figuras se observa ainda distintas regiões de recirculação por um plano de corte ao centro da geometria. A isosuperfície nas figuras para a velocidade foi calculada em $\tilde{u} = 0,00345$ m/s para o Caso 1 e em $\tilde{u} = 0,0131$ m/s para o Caso 2, para que fosse observada a forma do jato. Lembrando que para estes casos a solução entra na câmara com velocidade de 1,38 m/s para o Caso 1 e de 6,94 m/s para o Caso 2.

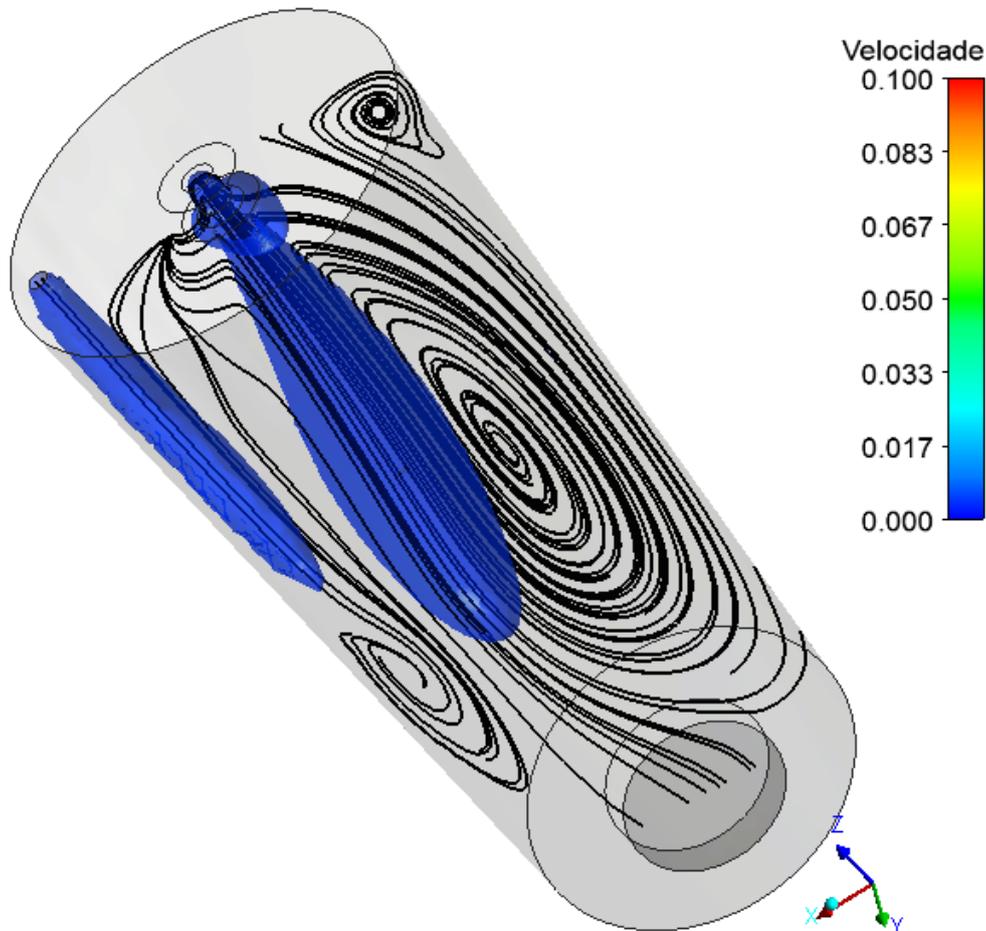


Figura 5.34: Delimitação do jato de solução a partir das linhas de corrente, Caso 1.

Pode-se observar a partir da Figura 5.34 e da Figura 5.35 o maior espalhamento do jato para o Caso 2, que é a mesma tendência que aquela apresentada pelo plano central da Figura 5.32. A partir das considerações sobre núcleo e quebra do jato do Capítulo 2, é possível dizer que a região inicial da fronteira do jato de solução é de provável desenvolvimento de maior taxa de nucleação. Esta afirmação é feita a partir da observação de que a distribuição de etanol segue a distribuição de velocidade *viz.* Figura 5.40 e pode ser observado pela distribuição de supersaturação como discutido no parágrafo 5.8.3.

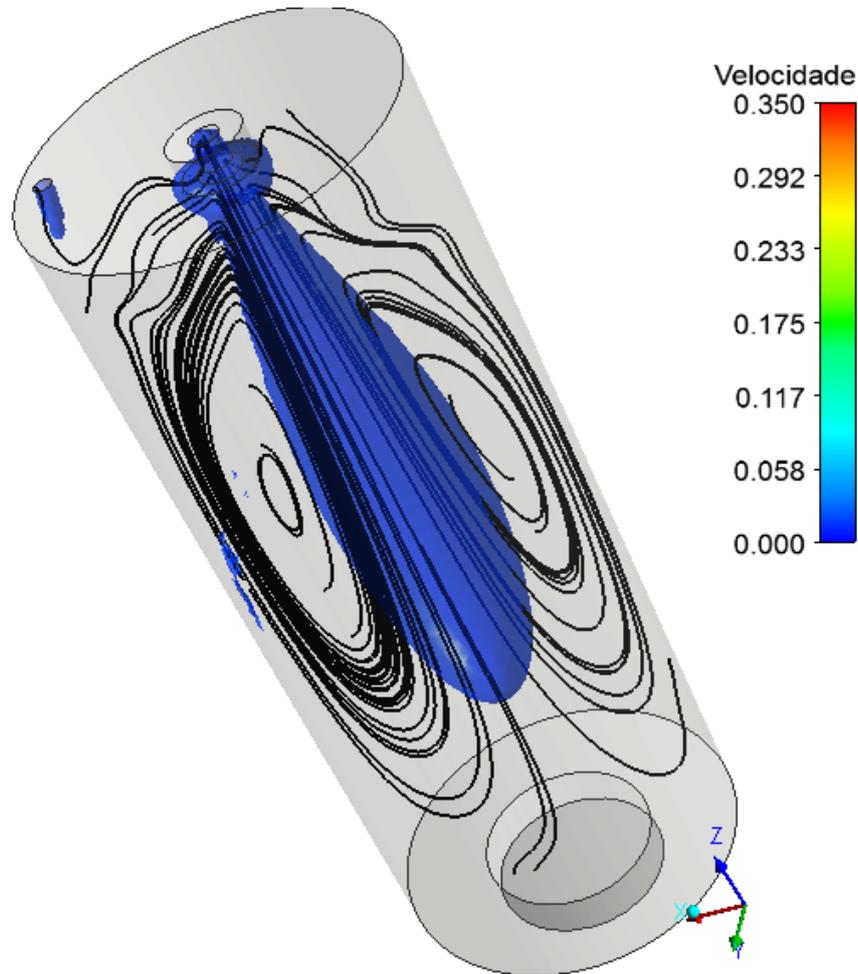


Figura 5.35: Delimitação do jato de solução a partir das linhas de corrente, Caso 2.

A Figura 5.36 e Figura 5.37 mostram gráficos de contornos 3D com vetores velocidade no interior da câmara, onde se observa o padrão do escoamento para o Caso 1 e Caso 2 da Tabela 5.2 à partir de um plano radial passando a 30 mm do início da câmara (tal plano apresenta-se deformado e colorido pela variável magnitude de velocidade). Observa-se que o jato de CO_2 interage com o jato de solução por convecção e difusão empurrando a mistura para o fundo da câmara, porém do lado da câmara oposto a saída de CO_2 , há recirculação de fluido que volta do fundo e é succionado novamente pelo jato de solução, como pode ser visto também nos gráficos de vetores da Figura 5.38 para os dois casos considerados, havendo assim, nesta região um maior tempo de residência da mistura.

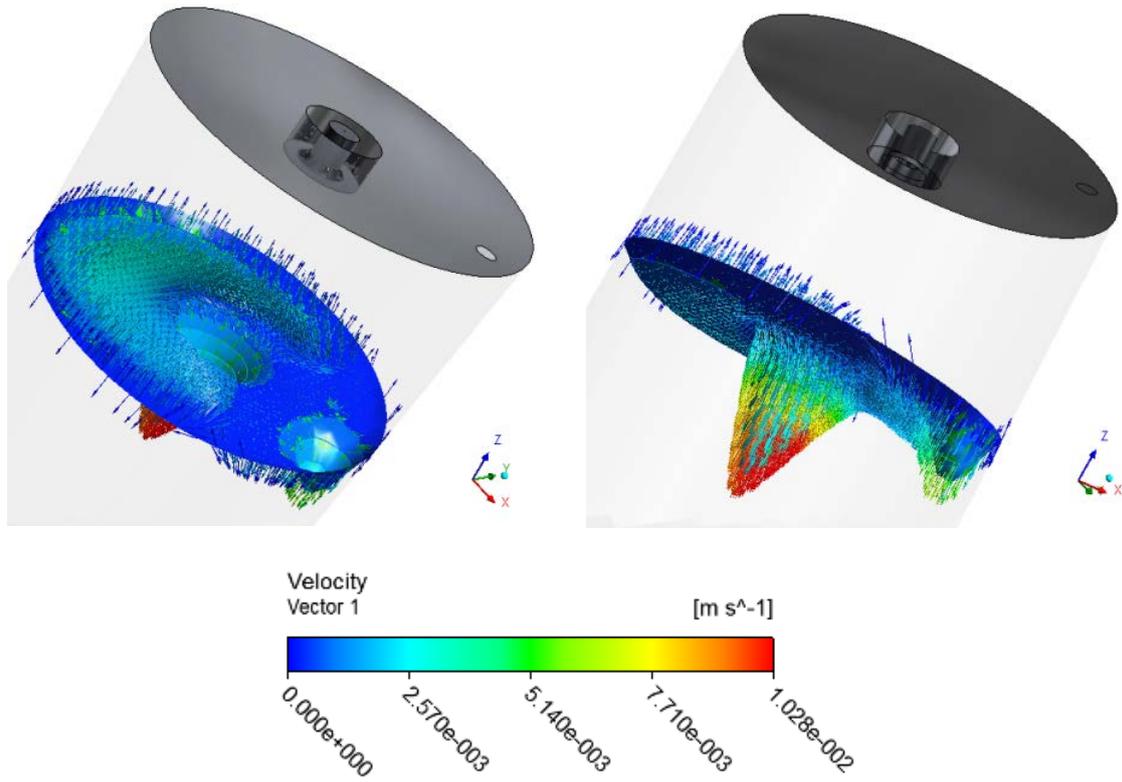


Figura 5.36: Vetores e Contorno 3D colorido pela velocidade para o Caso 1.

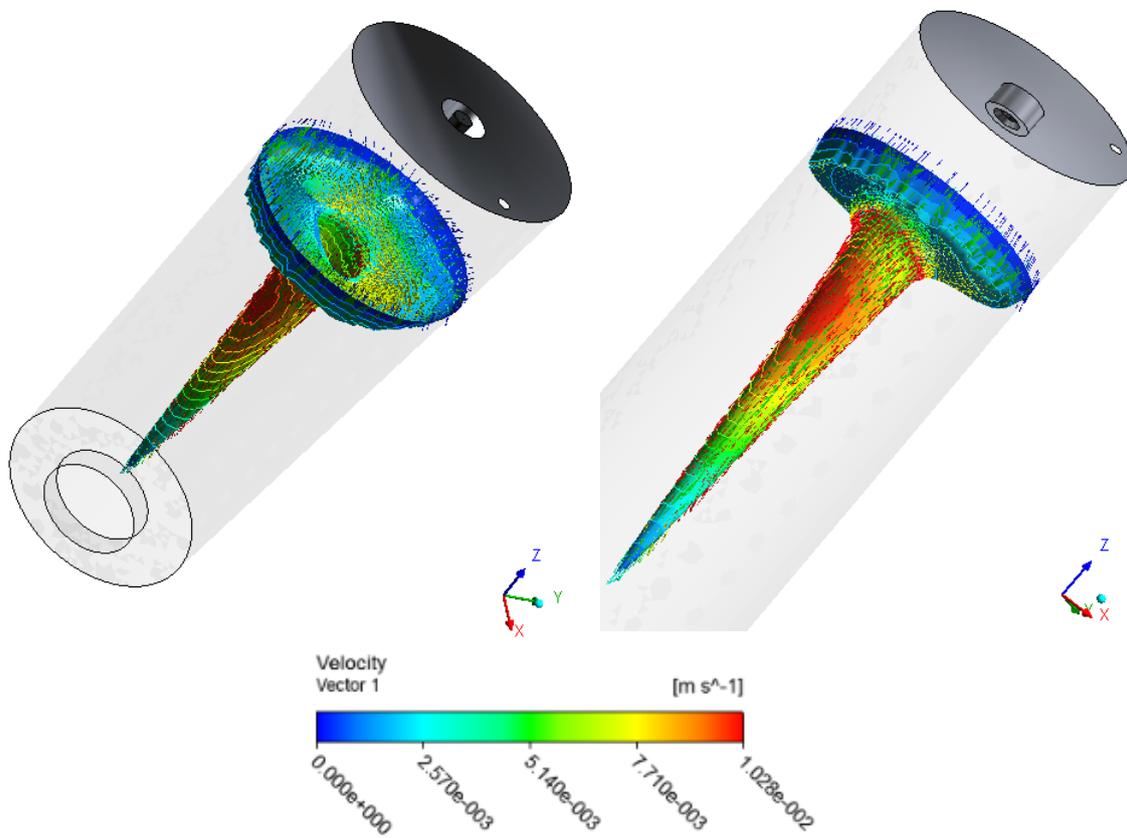


Figura 5.37: Vetores e Contorno 3D colorido pela velocidade para o Caso 2.

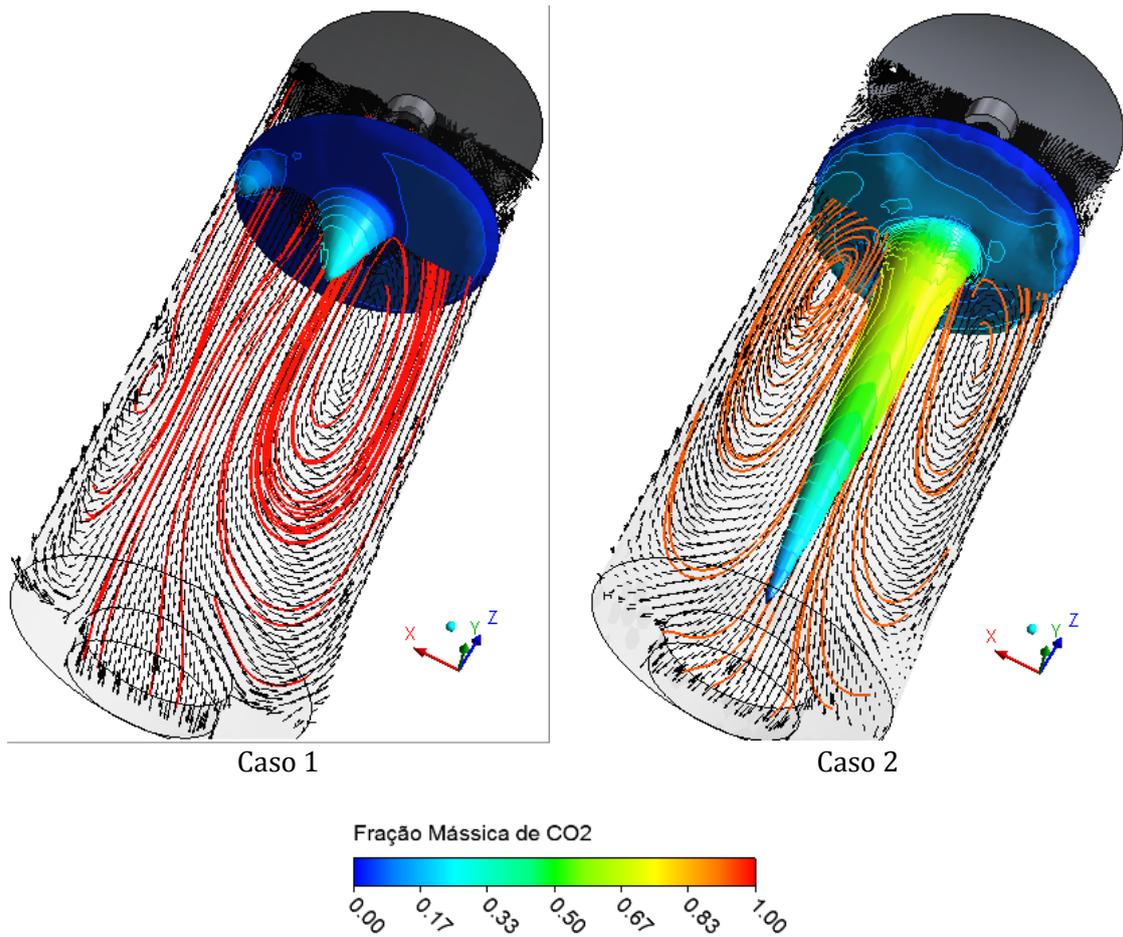


Figura 5.38: Padrão do escoamento vetorial e superfície de contorno de velocidade.

A Figura 5.38 mostra superfícies elevadas pela magnitude da velocidade, bem como, linhas de corrente coloridas pela fração mássica de CO₂ (observa-se maior quantidade de CO₂ na câmara para o caso 1) e os padrões do escoamento por vetores para as duas condições num plano de corte do centro da câmara, representativos do padrão do escoamento na parte posterior à distância de 30 mm da tampa da câmara (a partir da saída dos capilares de injeção).

A partir da Figura 5.39, é possível visualizar o padrão do escoamento que ocorre na parte inicial da câmara, região próxima às entradas de CO₂ e de solvente para os dois casos simulados. Para o **Caso 1**: O CO₂ que entra é levado em direção ao fundo da câmara, interage com o jato de solução aproximadamente no meio da câmara, *viz.* Figura 5.38 caso 1. A mistura recircula e volta a entrar em contato com o jato de solução. Para o **Caso 2**: O CO₂ que entra é levado em direção à tampa pela mistura que já está na câmara. Pouco CO₂ fresco interage com o jato de solução.

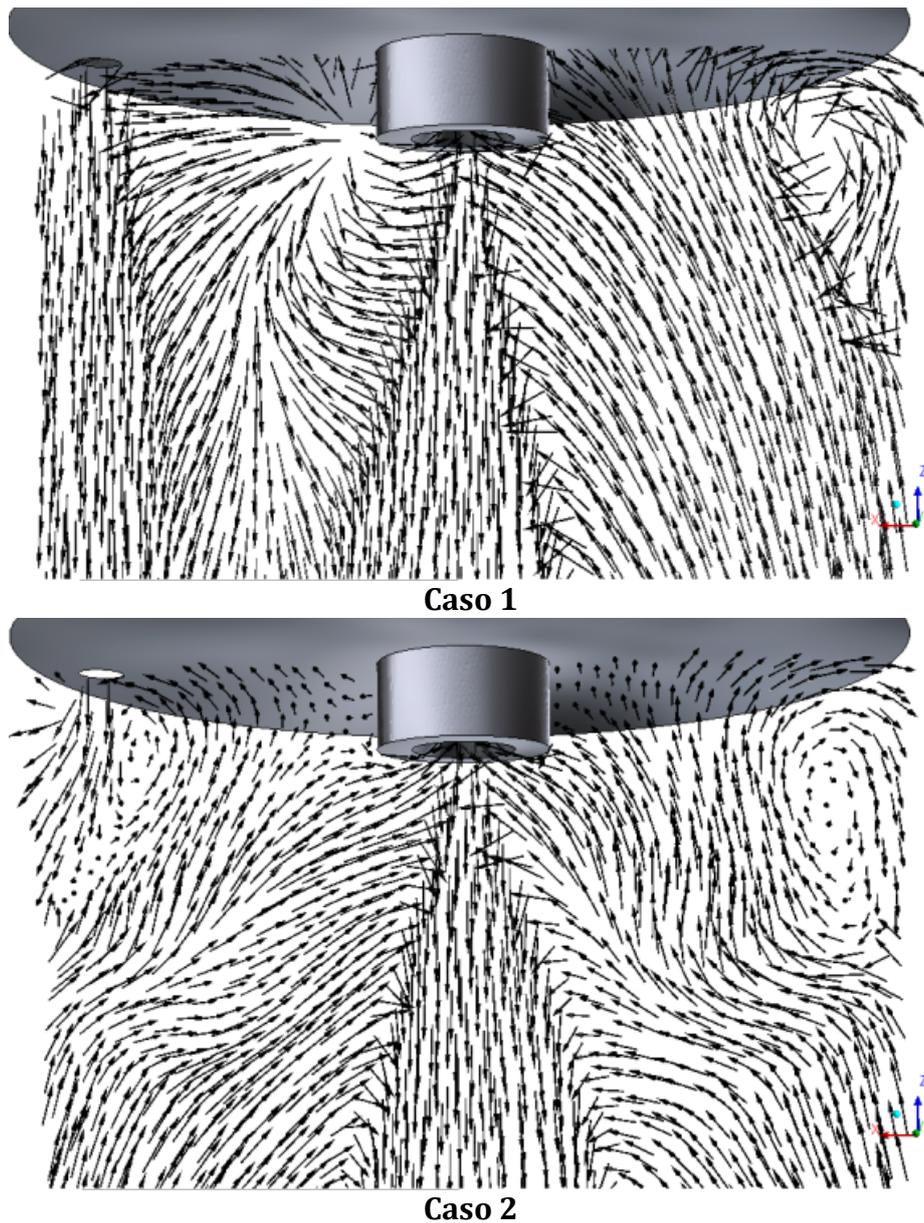


Figura 5.39: Padrão de escoamento da parte superior da câmara para os casos 1 e 2.

5.8.2 Número de Péclet

Se observa a partir da análise do desenvolvimento do jato pelos perfis de velocidade e pelos perfis de distribuição de espécies, que o perfil de velocidade pela linha central da câmara, (como observado na Seção anterior) segue o perfil de fração mássica de etanol, como mostra o gráfico da Figura 5.40, indicando uma predominância da transferência de massa convectiva nesta região. Esta tendência pode ser confirmada a partir da análise do número de Péclet.

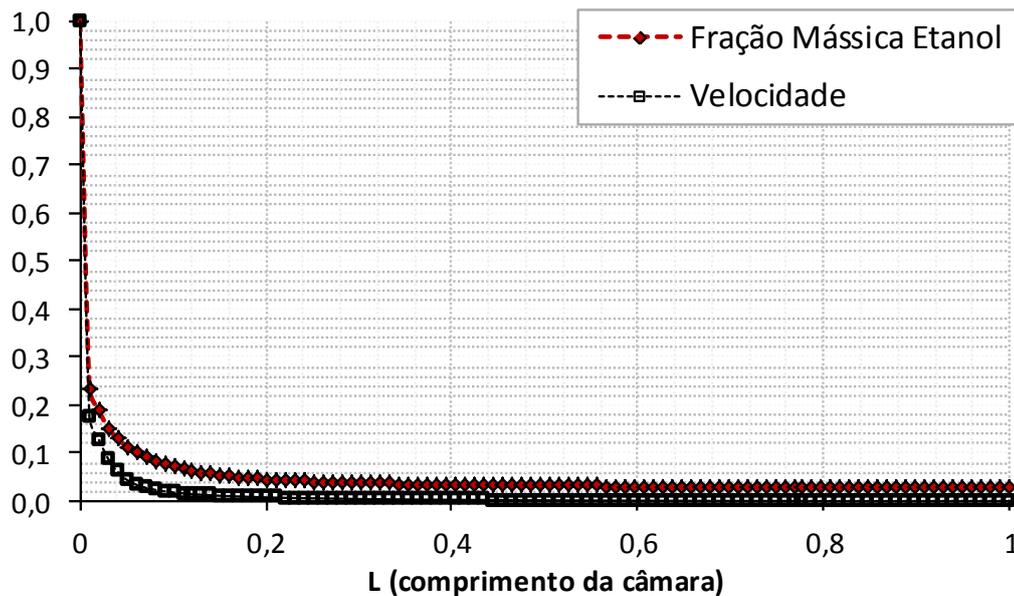


Figura 5.40: Perfil de velocidade normalizada pelo seu valor máximo v/v_{\max} e de fração mássica de etanol pela linha central da câmara.

Com o intuito de analisar a influência da vazão de solução e de CO_2 nas características do jato e no processo de mistura no interior da câmara SAS e a influência destes parâmetros na transferência de massa. Analisou-se o número de Péclet: $Pe = vL/D_{\text{eff}}$, aqui v é a variável “*magnitude da velocidade*”, L é um comprimento característico que foi considerado como a raiz cubica da variável “*cell volume*”, o volume de controle, e D_{eff} é a variável “*difusividade efetiva*”.

Na Figura 5.41 é possível observar as regiões coloridas dos contornos de um plano central da câmara para cada condição das simulações, Casos 1 e 2, onde $Pe \ll 1$, ou seja, onde há dominância do transporte difusivo. Observa-se que mantendo-se fixa a vazão de CO_2 em 6,56 ml/min e aumentando a vazão de etanol de 1 para 5 ml/min, a região de transporte convectivo dominante é observada fora da área de desenvolvimento do jato para os dois casos e se estabelece um pouco mais ao fundo da câmara. Porém na região da saída do capilar em torno do jato de solução ainda há uma pequena região onde há transporte de massa é difusivo, indicando que as propriedades da mistura: viscosidade e difusividade moleculares e condutividade térmica devem ser levadas em consideração para uma boa descrição do fenômeno de nucleação e crescimento de partículas no processo SAS. Assim, a partir do número adimensional de Péclet, pode-se dizer que no interior da

câmara na sua parte inicial após as entradas em torno do jato, o transporte de massa dominante é convectivo, $Pe \gg 1$ (pare em branco nas figuras), e que as condições de injeção de solução consideradas determinam regiões distintas da câmara onde esta dominância ocorre.

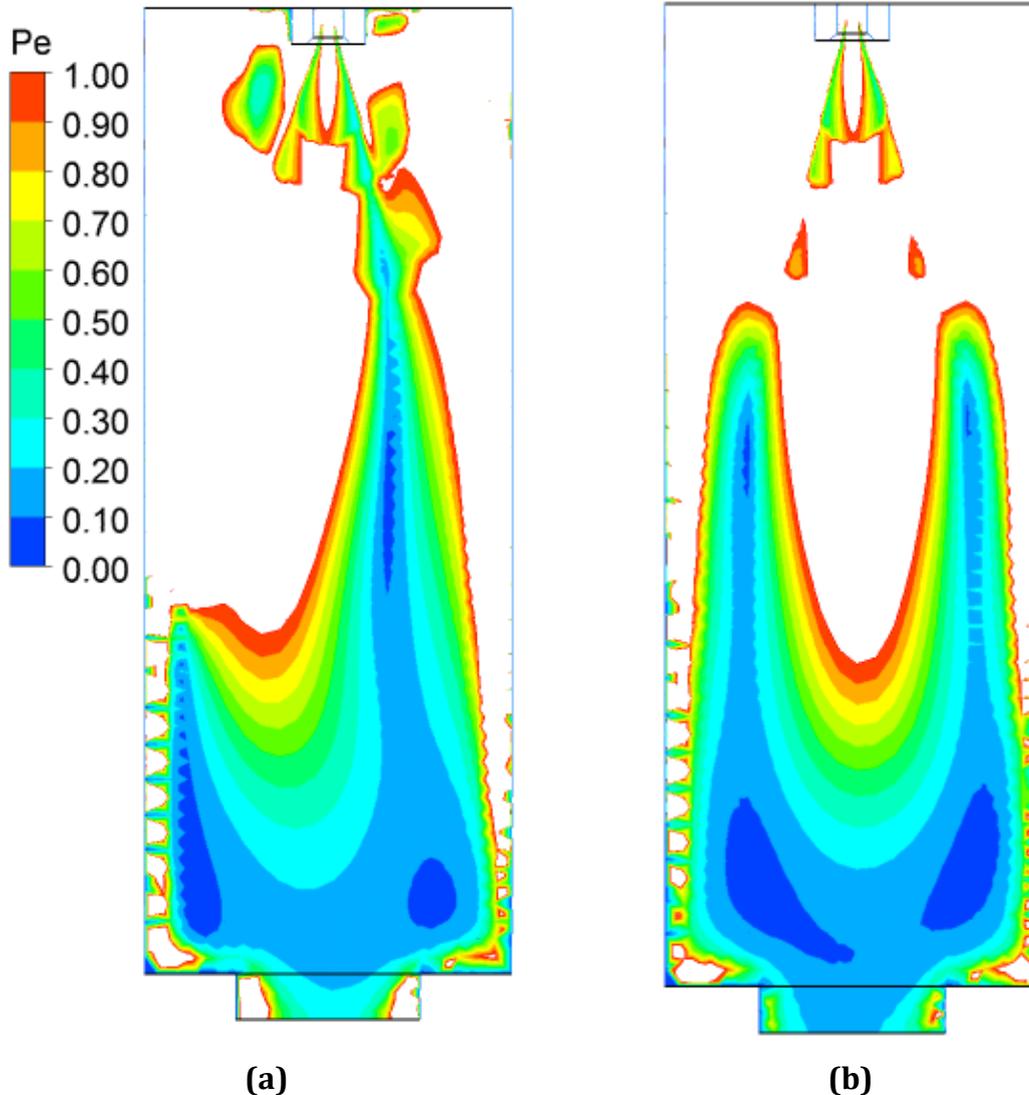


Figura 5.41: Número de Péclet $Pe < 1$. (a) Caso 1; (b) Caso 2.

Ao fundo da câmara o mecanismo dominante é a difusão.

5.8.3 Supersaturação

Como detalhado no Capítulo 2 e 3, o processo de precipitação envolve nucleação e crescimento de partículas a partir de uma solução supersaturada. Considerando a supersaturação dada pela equação (2.1) em fração mássica:

$$S = \frac{\phi_s}{\phi_{s,eq}}, \quad (5.7)$$

onde $\phi_{s,eq}$ é a fração mássica de equilíbrio do soluto na mistura minociclina+etanol+ CO₂, ajustada numericamente à partir de dados experimentais (CARDOSO *et al.*, 2008), dada por:

$$\phi_{s,eq} = 1 \times 10^{-5} \exp(25,8\phi_{etanol}), \quad (5.8)$$

a equação (5.8) é válida para frações mássicas de etanol assumindo valores entre 0 e 0,17, para tal intervalo de valores foram considerados pontos experimentais que expressam a concentração mássica de equilíbrio de minociclina na mistura ternária.

Nas simulações da Tabela 5.2 foi considerada uma equação de transporte para o soluto:

$$\nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u}_i \phi_s - D_{m,2} \nabla \cdot \phi_s) = 0. \quad (5.9)$$

Em (5.7) e (5.9) ϕ_s é a variável fração mássica de cloridrato de minociclina e considera-se apenas o fluxo convectivo, isto é, o coeficiente de difusão do sólido na mistura $D_{m,2} = 0$, baseado na hipótese de que o soluto praticamente não é solúvel na mistura solvente-antisolvente (REVERCHON *et al.*, 2010).

Como considerações iniciais a respeito do desenvolvimento da supersaturação nos dois casos estudados, se observa na câmara a partir da Figura 5.42 (a) que a maior concentração de CO₂ desde as entradas, o qual envolve o jato de solução, neste caso se a vazão de solução for adequada há um ambiente propício à nucleação em todo o interior da câmara. O que não ocorre no Caso 2 no qual o jato de CO₂ é desestabilizado já próximo as entradas (viz. Figura 5.42 (b)) pelo jato de solução oferecendo indicações de que nesta região pode haver maior taxa de nucleação. O perfil de supersaturação da Figura 5.43 (b) confirmam esta hipótese mostrando que há alta supersaturação na região próxima a entrada de CO₂.

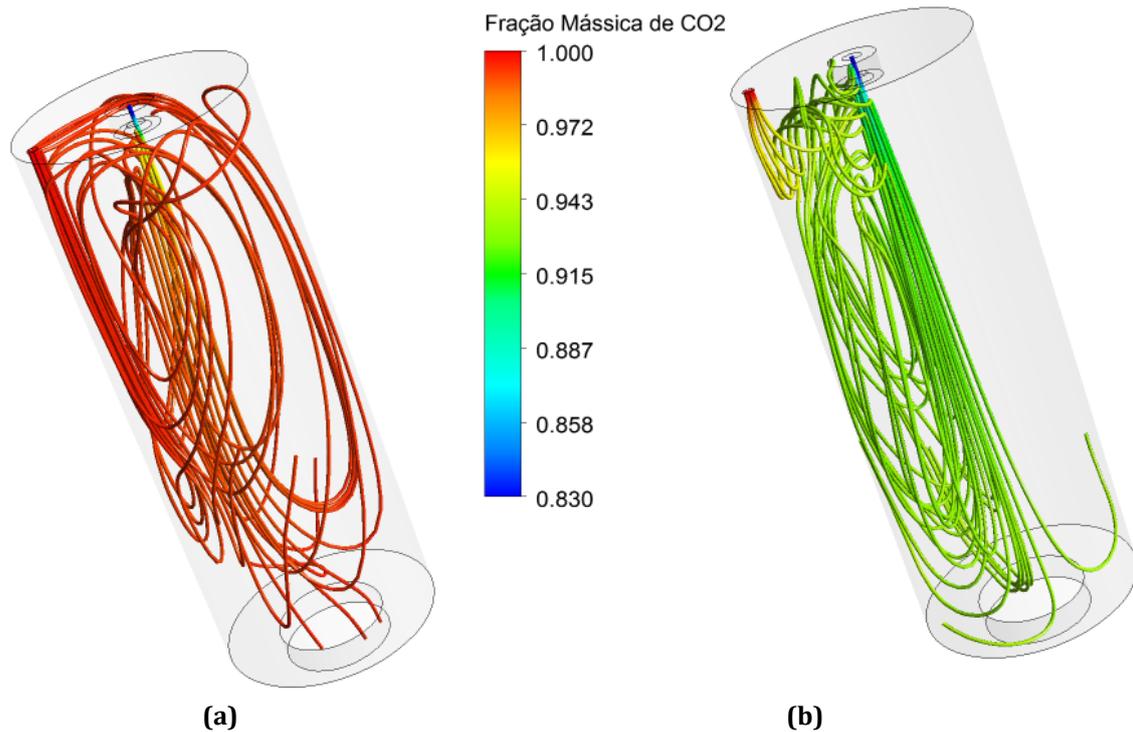


Figura 5.42: Linhas de corrente coloridas pela fração mássica de CO₂. (a) Caso 1; (b) Caso 2.

Os perfis de S para os Casos 1 e 2 na Figura 5.43, mostram a influência da vazão de solução sobre o processo de nucleação de partículas.

Pode ser observado a partir do perfil do Caso 1 que a supersaturação irá assumir valores mais altos no interior da câmara se desenvolvendo como um filete em torno da linha central da câmara do lado oposto à saída de antissolvente, pois o CO₂ vindo da entrada lateral se desenvolve como um jato em direção ao fundo da câmara (viz. Figura 5.36 e Figura 5.42 (a)) enquanto se entranha envolvendo o jato de solução (e fazendo a extração de solvente das gotículas que estão sendo nucleadas), vai discretamente empurrando o jato de solução na direção radial para a direita (viz. Figura 5.34 e Figura 5.38), e assim, a mistura sobe em direção à tampa ainda altamente supersaturada na região próxima a parede da tampa. Para o caso 1 o valor máximo da supersaturação é de 56,46.

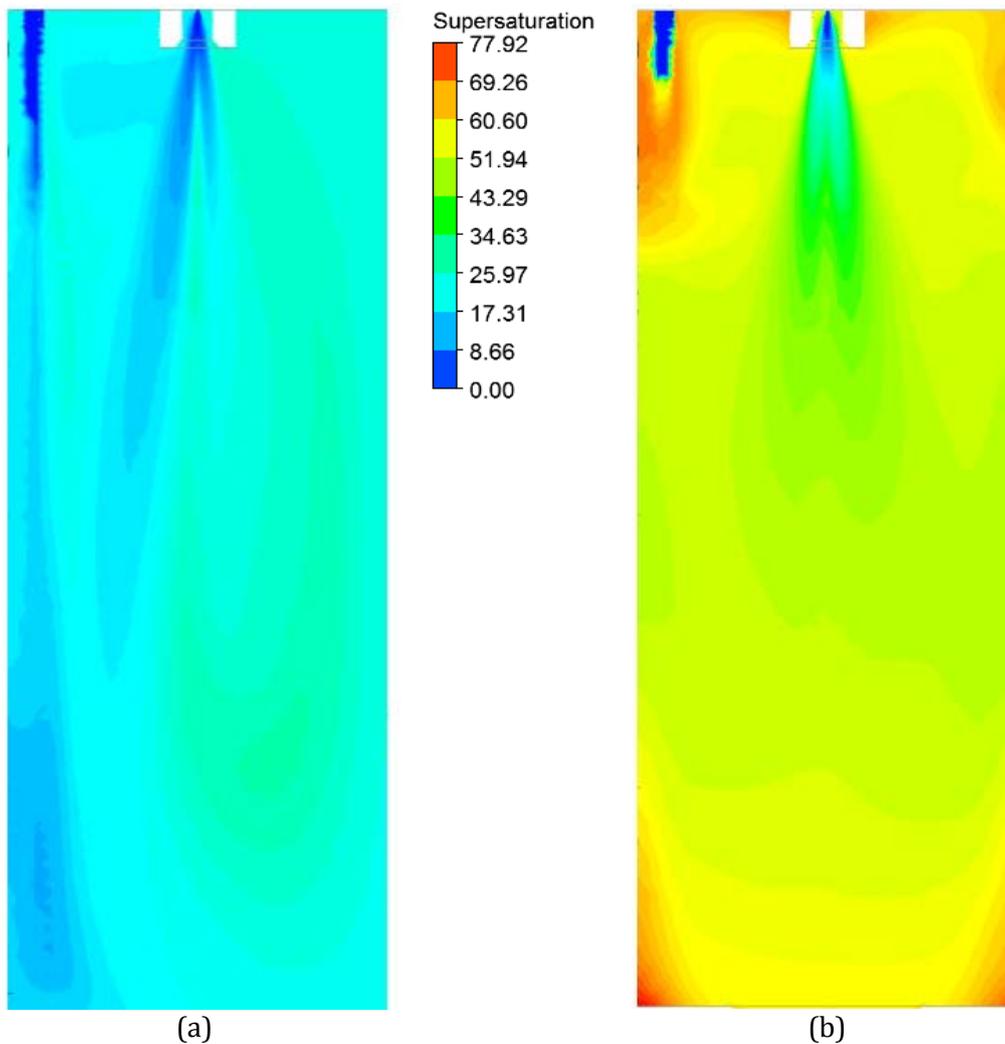


Figura 5.43: Supersaturação. (a) Caso 1; (b) Caso 2.

No Caso 2, ou seja, aumentando-se a vazão de solução, a taxa de nucleação será maior visto que neste caso a supersaturação foi maior e então como mostram as equações (3.43) e (3.44) fornece maior nucleação que no Caso 1. Porém neste caso, o jato de solução entra na câmara com uma alta velocidade e interage com o jato de CO_2 de modo a desestabilizá-lo (viz. Figura 5.35), trazendo o mesmo para o centro da câmara (viz. Figura 5.42 (b)) logo na parte superior inicial desta. Há assim, uma máxima supersaturação nesta região (próxima à tampa e ao redor das entradas dos jatos). Muito embora se observe nos dois casos uma grande região de alta supersaturação no interior da câmara. Observa-se também regiões do núcleo do jato onde não há supersaturação e nem nucleação, como observado anteriormente.

Assim, os padrões revelados pela hidrodinâmica do modelo podem ajudar a identificar regiões nas quais ocorre maiores taxas de nucleação. Neste sentido, ainda a maior nucleação no início da câmara para o Caso 2 pode ser favorecida pelo transporte de massa convectivo dominante Figura 5.41 (b) nesta região. E a abordagem 3D fornece um maior número de informação a respeito de padrões do escoamento como as zonas de recirculação, as quais são bastante complexas e dependentes das condições de vazão.

Em seguida passa-se a analisar a dinâmica de partículas no processo SAS.

5.9 Caso 3: Câmara Tridimensional 2 com Injeção coaxial.

O último caso a ser analisado é o de uma câmara SAS com capilar de injeção coaxial a qual consta na Figura 4.11 sua geometria, malha e detalhes da malha estão na Figura 4.12. As condições de operação foram $P_0=120$ bar e $T_0=313,15$ K. As condições de contorno empregadas foram como as do caso anterior e seus valores são mostrados na Tabela 5.2 nas quais $\dot{q}_{CO_2} = 0.00044374$ kg / s , $\dot{q}_{solução} = 4.6558e^{-5}$ kg / s.

Foi realizada uma simulação no software comercial ANSYS CFX 13.0, com o modelo Lagrangeano de uma via como caso de teste inicial para avaliar o comportamento das partículas na câmara e o impacto de tal acoplamento na convergência do modelo.

A abordagem lagrangeana objetiva o estudo do comportamento de um conjunto de partículas resolvendo um número finito de trajetórias julgadas estatisticamente representativas das partículas que se deslocam pelo domínio de cálculo para obter informações pontuais, como: tempo de residência, distância percorrida e diâmetro médio, ou seja, o comportamento dinâmico de tal conjunto quando se impõem à fase particulada a hipótese de que as partículas praticamente não ocupam um volume no meio fluido, ou seja, elas são tratadas como *pontos móveis* apesar de possuírem um diâmetro.

No caso simulado, se considerou um ponto de injeção de partículas na saída do capilar de solução, *viz.* Figura 5.44 (a), no centro do capilar com

velocidade de injeção de 10 m/s previamente avaliada como sendo aproximadamente a mesma da fase fluida na saída do capilar. Pelo método de injeção escolhido é criado um cone oco à frente do ponto de injeção, com um ângulo de abertura que foi escolhido como sendo de $\theta = 25^\circ$ (vinte e cinco graus), visto ser este aproximadamente o ângulo de abertura do jato para uma câmara tridimensional como mostrado na Figura 5.12. A partir da superfície do cone é criada uma região de dispersão de partículas com um ângulo de dispersão de $\gamma = 5^\circ$ (cinco graus) como mostra a Figura 5.44 (b). Tal forma de injeção foi escolhida, assumindo a hipótese de que a região de nucleação ocorre na fronteira do jato de solução.

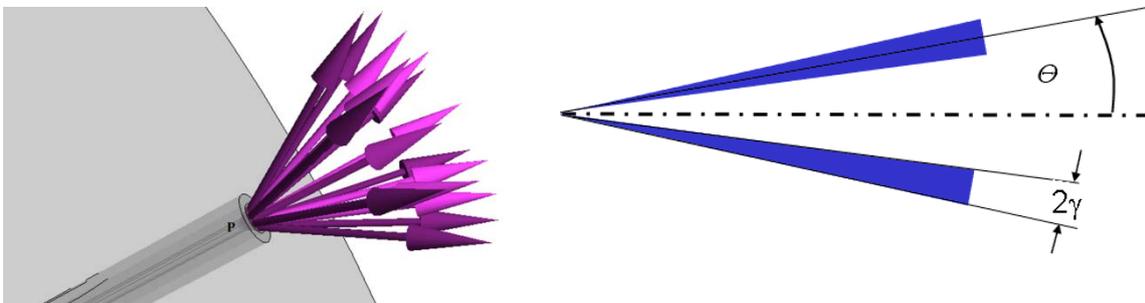


Figura 5.44: Injeção de Partículas. (a) Ponto de injeção de Partículas. (b) Ângulo de abertura do cone de injeção e ângulo de dispersão (REZENDE, 2008).

Foi escolhida uma distribuição de tamanhos de partículas uniforme, a qual produz um igual número de partículas para todos os diâmetros entre o mínimo e o máximo diâmetro especificado, tais extremos foram escolhidos: 150×10^{-9} m e 1×10^{-6} m e vazão de partículas de 1×10^{-5} kg/s. Para a transferência de momento linear foi especificado o modelo de arrasto de Schiller Naumann Tal correlação é derivada para um fluxo passando por uma única partícula de forma esférica e é válida somente para pequenas frações volumétricas da fase particulada.

Quanto à solução, inicialmente foi especificado o modelo da fase fluida a partir do sistema de equações (3.21) à (3.23) em regime isotérmico e (3.38)-(3.39) com o modelo de turbulência $k-\epsilon$ e com intensidade de turbulência de 5% como condição de contorno. Após alcançada a convergência destes campos, a qual foi obtida com resíduos a baixo de $2,5 \times 10^{-5}$ para a equação da continuidade e

quantidade de movimento, espécies a baixo de 1×10^{-5} , e a baixo de 1×10^{-7} para a fração de mistura e sua variância, foi resolvido o campo da fase particulada.

5.9.1 Número de Stokes

O cálculo do número de Stokes como na equação (5.5) resulta menor que a unidade no interior da câmara, como mostra a Figura 5.45 e assim as partículas devem seguir aproximadamente as linhas de corrente do escoamento.

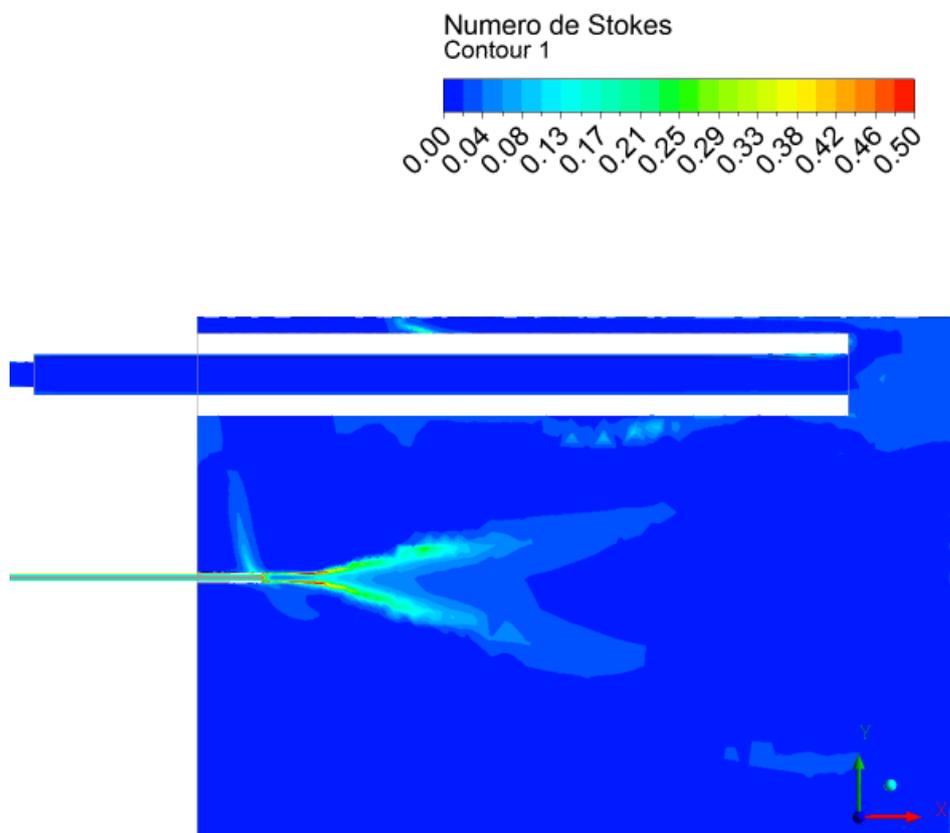


Figura 5.45: Número de Stokes em um plano de cote central da câmara de precipitação.

Um resultado inicial a respeito do diâmetro médio de partículas está disposto na Figura 5.46. Na figura em (a) aparecem as trajetórias das partículas a partir dos pontos de injeção coloridas pelo seu diâmetro médio e se percebe o padrão um tanto complexo que segue aproximadamente o mesmo padrão das linhas de corrente, saídas da mesma região e coloridas pela velocidade média das partículas, como se pode verificar Figura 5.46 (b), comparando as figuras se nota pequenas diferenças entre os padrões indicando que a estimativa inicial para o

número de Stokes feitas na seção 5.6.1 são boas. Ainda, há maior velocidade das partículas na linha central da câmara e baixa velocidade em regiões de recirculação nas laterais e próximas a tampa, indicando que possa haver nestas regiões maior tempo de residência destas partículas.

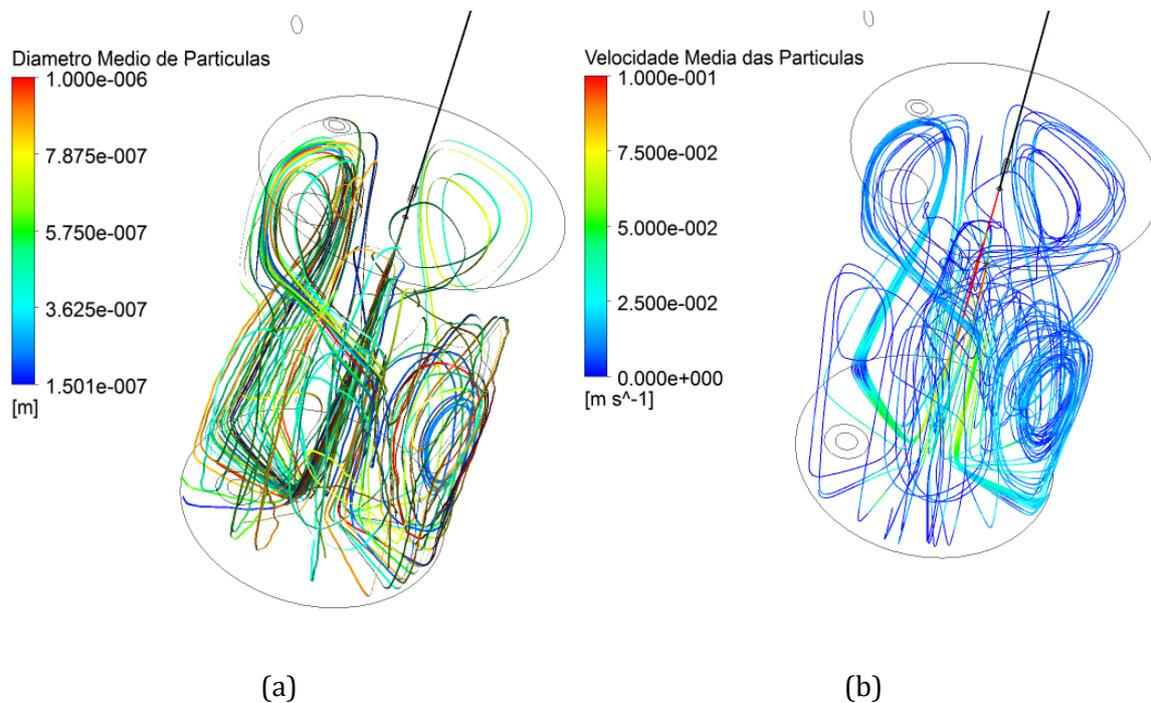


Figura 5.46: Padrões para partículas e linhas de corrente. (a) Trajetórias de partículas coloridas pelo diâmetro médio; (b) Linhas de corrente coloridas pela velocidade média das partículas.

Quanto aos tamanhos de partícula, são observados menores tamanhos em algumas regiões das paredes da câmara, como aquela do fundo como mostra a Figura 5.47 (a). Pode-se notar nesta região também um menor tempo de percursos das partículas sobre estas trajetórias como se vê na Figura 5.47 (b) sendo, assim, esta uma região com maior tendência à quebra ou aglomerados de partículas (dependendo das condições de vazão, T_0 e P_0), visto que estas chegam ao fundo da câmara ainda com alta velocidade e são arremessadas para as paredes subindo em direção à tampa sendo novamente arremessadas para o interior da câmara. Estas são as tendências sugeridas pelo presente modelo.

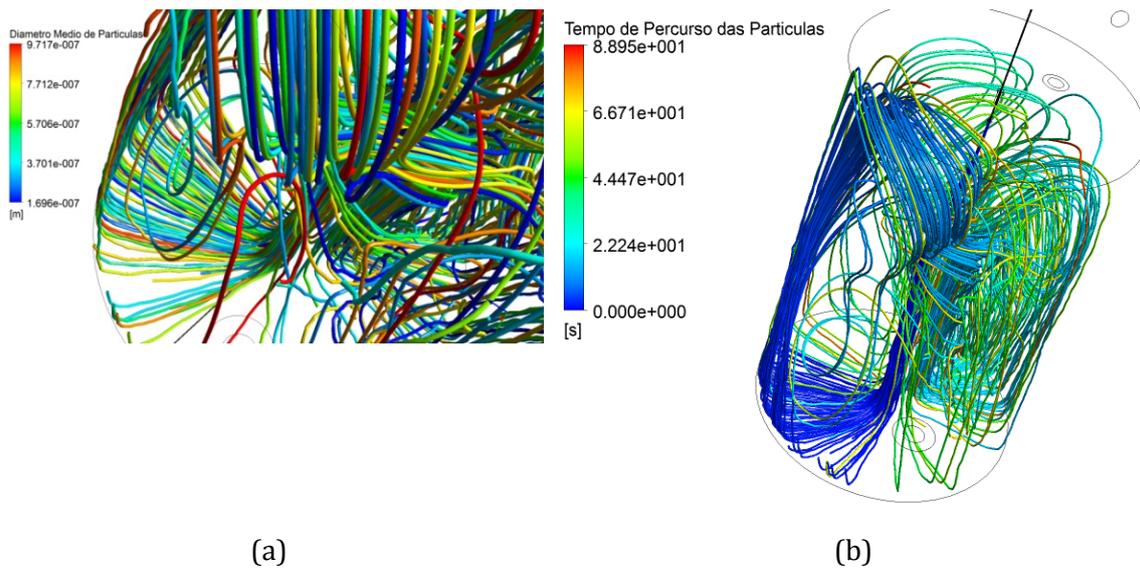


Figura 5.47: Partículas. (a) Diâmetro médio; (b) Tempo de percurso.

Os resultados mostram que o padrão de escoamento é bastante complexo e algumas partículas chegam a percorrer até 1,91 m dentro da câmara, uma vez que o comprimento da câmara é de 12 cm. Como pode ser observado na Figura 5.48.

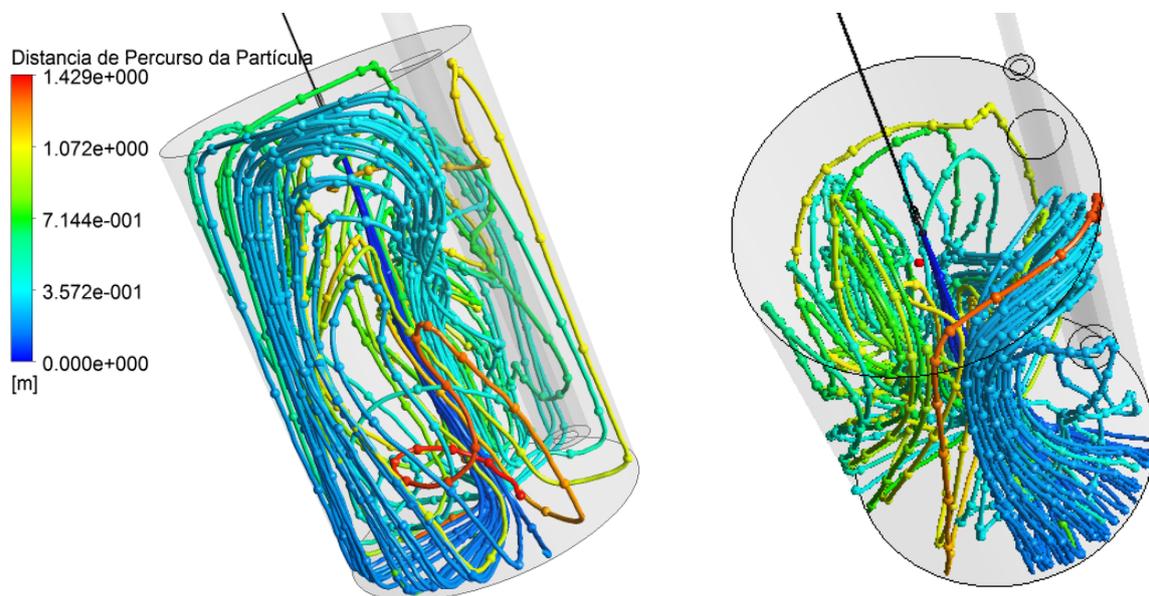


Figura 5.48: Distância de Percurso das partículas.

O modelo apresentou concordâncias quanto às conclusões a partir da abordagem bidimensional em relação ao tempo de residência e regiões de

recirculação, assim ressalta-se ser a abordagem em duas dimensões plausível quando se necessita de resultados rápidos. Porém a simulação tridimensional muito pode agregar em termos de detalhamento do escoamento, principalmente quando se trata de uma câmara que não apresenta simetria como é o caso presente.

Quanto à estabilidade numérica, o modelo apresentou convergência utilizando o procedimento acima descrito e quando se tentou resolver as equações para ambas as fases ao mesmo tempo, não foi obtida estabilidade suficiente para que fosse alcançada convergência. Esta é uma abordagem inicial para a predição dos tamanhos de partículas, servindo de base para a formulação de modelos mais completos.

5.10 Considerações Finais

Análises bidimensionais com simetria de eixo para câmaras de duas dimensões e capilares de dois comprimentos e de dois diâmetros, bem como análises tridimensionais para outras duas câmaras de dimensões e sistemas de injeção distintos foram realizadas, com o intuito de obter o impacto destes fatores sobre o escoamento.

Com relação aos casos bidimensionais, a delimitação das fronteiras do jato de solução foi bem resolvida com a malha mais fina (ver Seção 5.3). Isto é corroborado pela comparação do ângulo de abertura do jato com o valor dado pela solução analítica disponível na literatura ($\sim 12^\circ$) bem como o perfil gaussiano de velocidade.

Quanto à geometria da câmara, fixando as variáveis P_0 , T_0 e R (razão entre a vazão de solução e de CO_2), para as câmaras de volumes 62 ml e 600 ml, observa-se que a câmara de maior volume apresenta menor concentração de linhas de corrente rápidas próximas das paredes do fundo e das laterais. Este fato indica, para partículas com o número de Stokes menor que a unidade, menores taxas de colisões das partículas entre si e com as paredes, além de gradientes de velocidade mais suaves. Apesar de não haver na literatura correlações entre o campo de velocidade e a morfologia das partículas, pode-se afirmar que as constatações

acima irão impactar neste aspecto, ou por ocorrência de quebras, ou por formação de aglomerados (clusters).

Mudanças na pressão de operação (80 e 120 bar) não afetaram significativamente os campos de velocidade nem de temperatura, excetuando-se a região da saída do capilar. Há variação nos campos de densidade, porém, no interior da câmara estes se mantêm praticamente constantes com uma menor variação sob a pressão de 120 bar. Isto está de acordo com a análise do diferencial de densidade que apontou menor influência da pressão. As variáveis afetadas significativamente pelo aumento de pressão foram a fração de mistura e sua variância. Fixando a vazão de CO₂ em seu valor mais alto (40 ml/min), observa-se uma mistura mais rápida (menores valores da fração de mistura) e uma diminuição de regiões micro segregadas na saída do capilar (altos valores da variância da fração de mistura). Conforme observações experimentais, estes resultados indicam a possibilidade de obtenção de menores tamanhos de partículas.

O campo de temperatura aproximadamente constante para os casos 2D e 3D favorece a simplificação das análises, permitindo uma aproximação isotérmica sem prejuízos aos resultados, simulações preliminares bidimensionais mostraram que o termo **calor de mistura** adicionado à equação da energia altera o campo de temperatura em ~3°C (T₀=313 K, P₀=130 bar), este termo é pouco relatado na literatura mas para T₀= 323 K e P₀= 200 bar é de cerca de 7°C (HENCZKA *et al.*, 2005). Sendo necessários estudos adicionais quando à influência deste termo no campo de temperatura para outras condições de operação, bem como seu impacto nos esquemas de convergência visto que o modelo se mostrou instável ao empregá-lo para os casos tridimensionais.

O mesmo raciocínio pode ser estendido à pressão, pois ela praticamente não é afetada, praticamente não varia no interior da câmara e o uso de uma abordagem compressiva complexa e detalhada como a utilizada no trabalho não se justifica neste cenário analisado. Em uma aproximação extrema, tendo de posse a pressão e temperatura da câmara, uma abordagem incompressiva é passível de ser empregada.

Estes resultados trazem vantagens no uso da equação de estado uma vez que se pode ou fixar a pressão ou a temperatura nas subrotinas, o que facilita o desempenho do solver em relação ao tratamento do acoplamento pressão-velocidade com abordagem compressiva. Obviamente, estas assertivas devem ser bem pensadas de acordo com o caso. Mas os resultados demonstram serem viáveis dentro de certos limites.

No capilar com maior comprimento (98 mm), o escoamento apresenta maior velocidade da mistura na câmara, menores valores da variância da fração de mistura na região da saída do capilar e intensidade de turbulência 5% a maior do que a observada com o capilar de 20 mm, fatores que experimentalmente corroboram a obtenção de menores tamanhos de partículas para condições de operação similares (SIERRA-PALLARES *et al.*, 2012). E, apesar de apresentar mais zonas de recirculação próximas à tampa, observa-se que as linhas de corrente rápidas são melhor distribuídas no interior da câmara. Estas constatações sugerem que há melhor mistura quando é empregado o capilar de maior comprimento, e como uma mistura mais homogênea promove a formação de partículas de tamanhos menores, este capilar deve ser preferido. Fatores favoráveis à obtenção de menores tamanhos de partículas como maior intensidade de turbulência e menores valores da variância da fração de mistura são observados também quando utiliza-se o capilar de menor diâmetro.

Em relação aos casos tridimensionais, constata-se que apesar da simetria geométrica no plano longitudinal permitir uma simulação com simetrias de 180° – o que foi efetuado em análises prévias -, os resultados considerando o domínio completo (360°) se mostram distintos, tais como os campos de densidade e pressão. A magnitude da velocidade é ligeiramente maior no 3D com simetria. Conseqüentemente, com maiores magnitudes de velocidade, a distribuição da fração mássica de etanol também é bem distinta dada à dominância advectiva neste caso. Embora as linhas de corrente sejam muito similares. O campo de temperatura se mantém praticamente constante.

A delimitação das fronteiras do jato de solução, bem como os perfis de velocidade, também apresentaram boa aproximação com as respectivas descrições dadas

pela teoria do entranhamento de jatos com uma abertura ligeiramente maior ($\sim 15^\circ$). O perfil de etanol apresentou boa concordância quando comparado a literatura. A influência da pressão de operação não foi efetivada dado o maior custo computacional de uma simulação tridimensional. Isto deve ser levado em conta em trabalhos futuros.

Com o aumento da vazão de solução, na câmara com entradas separadas de CO_2 e de solução, foi possível visualizar o maior espalhamento do jato de solução e a maior dificuldade do CO_2 em entranhar no jato, sendo que a maior interação entre os jatos é observada na entrada da câmara. Assim, com o aumento na vazão de solução, a mistura mais homogênea ocorre nessa região. Neste caso, o perfil de supersaturação revela que as maiores taxas de nucleação ocorrem na região da entrada da câmara, próxima à tampa. Já para menor vazão de solução a região de maior taxa de nucleação fica ao centro da câmara, em torno da sua linha de centro e do lado oposto à saída de CO_2 . Então, a variação da intensidade das vazões de solvente e de antissolvente determina regiões de nucleação bastante distintas.

Na abordagem 3D Euler-Lagrange do ANSYS CFX 13.0, foi empregada a regra de mistura ideal para a densidade em regime isotérmico e ainda assim se mostrou eficaz, corroborando a constatação de que nas situações analisadas, uma modelagem termodinâmica complexa pode ser substituída por uma mais simples sem perda de generalidade do modelo.

Os resultados revelaram um complexo padrão das trajetórias das partículas. E boa concordância quanto ao tempo de trajetória e regiões de recirculação das partículas quando comparado com as simulações bidimensionais sem a consideração da injeção de partículas. Porém, ao observar a dinâmica das partículas em 3D, percebe-se o detalhamento quanto à complexidade de trajetórias, distâncias percorridas, tempo de percurso e segregação das classes de partículas nucleadas na região escolhida para sua injeção (na saída do capilar).

Em relação à convergência, as condições de operação com alta pressão constituem um obstáculo. Ainda, a alta pressão combinada com alta vazão de solvente e/ou de antissolvente, remete a uma maior dificuldade para a estabilidade

principalmente nos casos 3D devido ao aumento do número de Reynolds. Convém observar, que nos casos 3D o tratamento do acoplamento pressão-velocidade que se mostrou mais estável foi o método *acoplado* com formulação *pseudotransiente* e com falso passo de tempo de 0,01s. Ainda assim, em alguns casos (por exemplo o Caso 2 da Tabela 5.2), a convergência se mostrou bastante lenta e os resíduos estacionaram em torno do valor 1×10^{-4} para a equação da continuidade, e para as componentes radiais e axiais da velocidade, os resíduos das outras variáveis se mantiveram abaixo de 1×10^{-5} .

6

Conclusões

*As coisas tangíveis
tornam-se insensíveis
à palma da mão.
Mas as coisas findas
muito mais que lindas,
essas ficarão.*

Carlos Drummond de Andrade (1902-1987).

O processo SAS (Supercritical Antissolvent) de produção de nanopartículas foi analisado a partir do ponto de vista fluidodinâmico. Para isto, um modelo matemático do escoamento compressível que leva em conta as equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia, espécies químicas e variância de fração de mistura em regime permanente foi proposto. Dado o caráter turbulento do processo, a abordagem RANS considerando os modelos de turbulência $k-\varepsilon$ e $k-\omega$ foram empregados. Soma-se a isto a escolha adequada da equação de estado cúbica de Peng-Robinson multicomponente com regra de mistura de Van der Waals, um modelo para a viscosidade da mistura e um termo fonte para a variância da fração de mistura e termo fonte para o calor de mistura. O modelo proposto foi resolvido numericamente no simulador comercial ANSYS FLUENT 13.0 o qual permite a inserção das subrotinas desenvolvidas para a equação de estado, viscosidade e termos fonte.

Uma abordagem Euler-Lagrange com acoplamento de uma via foi considerada prescrevendo uma distribuição de diâmetros de partículas e assumindo valores dentro de faixas especificadas experimentalmente com o intuito de analisar trajetórias, zonas de recirculação e tempos de trajetória das partículas na câmara de precipitação.

Os resultados contemplaram os seguintes aspectos:

Casos 2D:

- ✓ **Desenvolvimento do Jato:** A delimitação das fronteiras é corroborada pela solução analítica por comparação do ângulo de abertura e do perfil gaussiano de velocidade.
- ✓ **Câmaras de volumes 62 ml e 600 ml :** A câmara maior apresentou menor concentração de linhas de corrente rápidas próximas das paredes do fundo e das laterais. Isto sugere menores taxas de colisões.
- ✓ **Pressão:** Houve pouca variação no interior da câmara e, P_0 (para 80 bar e 120 bar) e pouco efeito nos campos de velocidade, para $P_0 = 120$ bar houve menor variação da densidade e melhor mistura.
- ✓ **Vazão de CO₂:** Maior vazão de CO₂ implicou em uma mistura mais intensa, menores regiões micro segregadas na saída do capilar indicando condição favorável à menores tamanhos de partículas.
- ✓ **Temperatura:** Varia ~ 1 K na saída do capilar. Adicionando o termo Calor de Mistura há variação de ~ 3 K. Houve pouca variação na temperatura no interior da câmara, porém uma maior variação que a da pressão.
- ✓ **Comprimento do Capilar:** O capilar de maior comprimento apresentou maior velocidade, menores valores da variância da fração de mistura, linhas de corrente rápidas melhores distribuídas, intensidade de turbulência 5% maior que para o capilar de 2 cm.
- ✓ **Diâmetro do Capilar:** O capilar de diâmetro $D=100\mu\text{m}$ promove melhor mistura, 2x mais CO₂ na câmara e maior variação de temperatura que em relação ao $D=240\mu\text{m}$.

Casos 3D:

- ✓ **Jato:** A delimitação das fronteiras do jato apresenta boa concordância com a solução analítica.

- ✓ **Vazão de solução:** Aumentando esta variável aumentou a supersaturação ocorrendo na região da entrada da câmara. Havendo maior dificuldade de contato do CO₂ com solução fresca que entra na câmara.
- ✓ **Abordagem Euler-Lagrange:** Revelou um complexo padrão das trajetórias das partículas. Boa concordância quanto ao tempo de trajetória e regiões de recirculação quando comparado com a situação sob as mesmas condições sem injeção de partículas.

Os resultados bi e tridimensionais apresentados neste trabalho indicam que o modelo matemático proposto para simular o padrão de escoamento de uma mistura supercrítica na câmara SAS é capaz de explicar a relação entre os tamanhos de partículas e os importantes parâmetros de processo como a pressão de operação, razão entre vazões solução e antissolvente e a geometria das câmaras consideradas. Pois tais relações foram corroboradas qualitativamente por resultados experimentais da literatura, mostrando a boa fundamentação do modelo e a versatilidade deste como um método computacionalmente eficiente para selecionar condições que promovam maior controle sobre tamanho de partículas, de forma pouco exaustiva e econômica.

Diante dos resultados apresentados, uma combinação de parâmetros que consiste indicada como condições propícias à formação de nanopartículas esféricas são:

- alta pressão de operação;
- alta vazão de antissolvente;
- capilar de injeção de maior comprimento e menor diâmetro; e
- geometrias que promovam pouca recirculação de solvente na região de entrada de CO₂, permitindo que este esteja sempre em contato com a solução fresca que entra na câmara (o sistema de injeção coaxial ajuda a promoção de melhor mistura na saída do jato).

Seria o caso de propor uma câmara de formato abaolado sem quinas na tampa e no fundo, podendo resultar em menos regiões de segregação como as observadas nos cantos superiores e inferiores.

Portanto, é possível a partir do modelo de uma câmara em particular, antes da execução de uma série de experimentos no laboratório em busca de condições favoráveis à obtenção de pequenas partículas, proceder com simulações como as apresentadas neste trabalho para encontrar uma combinação de parâmetros satisfatória, e se possível, com alguma abordagem de otimização acoplada. Assim, do presente estudo resulta que a fluidodinâmica do escoamento ajuda a explicar tendências experimentais sobre a influência das condições de operação na precipitação de partículas no processo SAS.

6.1 Sujestões para Trabalhos Futuros

A partir de constatações feitas no decorrer do presente estudo, sugerem-se:

- Validação experimental e numérica mais amplas;
- Investigar especificamente a sensibilidade das propriedades da mistura como a viscosidade dinâmica, condutividade térmica e difusividade mássica, sobre o processo de precipitação;
- Estudo do modelo mais adequado para a predição do tamanho de partículas, com a adição de um modelo de nucleação adequado;
- Uso de modelos de turbulência mais avançados como SST, SAS, e LES;
- Acoplamento a rotinas de otimização multiobjetivo;
- Paralelização do código para o uso de malhas mais refinadas;
- Análises transientes.

Como consideração final, destaca-se que as condições de operação consideradas afetam fortemente os padrões do escoamento na câmara de precipitação. Isto é um indicativo da necessidade de estudos numa ampla gama de condições de operação, de forma a otimizar as faixas de operação permitindo o aumento na eficiência do processo.

7

Referências

BADENS, E., O. BOUTIN e G. CHARBIT. Laminar jet dispersion and jet atomization in pressurized carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.36, n.1, p.81-90. 2005.

BALCÃO, V. M., *et al.* Nanoencapsulation of bovine lactoferrin for food and biopharmaceutical applications. **Food Hydrocolloids**, v.32, n.2, p.425-431. 2013.

BAŁDYGA, J., *et al.* Mixing effects on particle formation in supercritical fluids. **Chemical Engineering Research and Design**, v.88, n.9, p.1131-1141. 2010.

BOSCHETTO, D. L. **Encapsulamento De Extrato de Semente de Uva, Astaxantina e Bixina Utilizando a Técnica SEDS**. 2013. (Doutor em Engenharia de Alimentos.). Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. SC, 2013.

CARDOSO, M. A. T., *et al.* CFD analysis of supercritical antisolvent (SAS) micronization of minocycline hydrochloride. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.47, n.2, p.247-258. 2008.

CENGEL, Y. C., JOHN M. **Mecânica dos Fluidos - Fundamentos e Aplicações**. MCGRAW-HILL BRASIL. 2008. 281 p.

CUSHEN, M., *et al.* Nanotechnologies in the food industry – Recent developments, risks and regulation. **Trends in Food Science & Technology**, v.24, n.1, p.30-46. 2012.

CUSHMAN-ROISIN, B. **Environmental Fluid Mechanics**. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 2013p.

CUSSLER, E. L. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. 3rd Edition. Cambridge University Press. 2009. 647 p. (Cambridge Series in Chemical Engineering)

DE MARCO, I. e E. REVERCHON. Influence of pressure, temperature and concentration on the mechanisms of particle precipitation in supercritical antisolvent micronization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.58, n.2, p.295-302. 2011.

DESCHAMPS, C. J. Modelos Algébricos e Diferenciais. In: ABCM-Associação Brasileira de ciências Mecânicas. **Escola de Primavera de Transição e Turbulência. Turbulência**. Rio de Janeiro: 2002. v. p.

ERRIGUIBLE, A., T. FADLI e P. SUBRA-PATERNAULT. A complete 3D simulation of a crystallization process induced by supercritical CO₂ to predict particle size. **Computers & Chemical Engineering**, v.52, n.0, p.1-9. 2013.

FAGES, J., *et al.* Particle generation for pharmaceutical applications using supercritical fluid technology. **Powder Technology**, v.141, n.3, p.219-226. 2004.

FLUENT, A. **ANSYS, Inc. Release Notes**. 2010p.

FOX, R. O. **Computational Models for Turbulent Reacting Flows**. United States of America: Cambridge University Press, New York. 2003a. 438 p.

_____. **Computational Models for Turbulent Reacting Flows**. United States of America: Cambridge University Press, New York. 2003bp.

FRANCESCHI, E. **Precipitação e Encapsulamento de beta-Caroteno em PHBV Empregando Tecnologia Supercrítica**.

. 2009. (Grau de Doutor). Engenharia de Alimentos., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC., 2009.

FRANCESCHI, E., *et al.* Precipitation of β -carotene and PHBV and co-precipitation from SEDS technique using supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.47, n.2, p.259-269. 2008.

HANNAY, J. B. e J. HOGARTH. On the Solubility of Solids in Gases. **Proceedings of the Royal Society of London**, v.29, n.196-199, p.324-326. 1879.

HE, W. Z., *et al.* Precipitation of ephedrine by SEDS process using a specially designed prefilming atomizer. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.31, n.1, p.101-110. 2004.

HENCZKA, M. B., JERZY. e B. Y. SHEKUNOV. Particle formation by turbulent mixing with supercritical antisolvent. **Chemical Engineering Science**, v.60, p.2193- 2201. 2005.

IMSANGUAN, P., *et al.* Supercritical antisolvent precipitation of andrographolide from *Andrographis paniculata* extracts: Effect of pressure, temperature and CO₂ flow rate. **Powder Technology**, v.200, n.3, p.246-253. 2010.

JERZY, *et al.* Fluid Dynamics, Mass Transfer, and Particle Formation in Supercritical Fluids. In: Informa Healthcare. **Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development**. 2004. v. p.

JUNG, J. e M. PERRUT. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.20, n.3, p.179-219. 2001.

LENGSFELD, C. S., *et al.* Mechanism Governing Microparticle Morphology during Precipitation by a Compressed Antisolvent: Atomization vs Nucleation and Growth. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.12, p.2725-2735. 2000.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica Dos Fluidos Computacional**. Editora LTC. 2004p.

MARRA, F., I. DE MARCO e E. REVERCHON. Numerical analysis of the characteristic times controlling supercritical antisolvent micronization. **Chemical Engineering Science**, v.71, n.0, p.39-45. 2012.

MARTÍN, A. e M. J. COCERO. Numerical modeling of jet hydrodynamics, mass transfer, and crystallization kinetics in the supercritical antisolvent (SAS) process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.32, n.1-3, p.203-219. 2004.

_____. Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.60, n.3, p.339-350. 2008.

MARTÍN, A., *et al.* Co-precipitation of carotenoids and bio-polymers with the supercritical anti-solvent process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.41, n.1, p.138-147. 2007.

MEZIANI, M., P. PATHAK e Y.-P. SUN. Supercritical Fluid Technology for Nanotechnology in Drug Delivery. In: Springer New York. **Nanotechnology in Drug Delivery**. M. Villiers, P. Aramwit e G. Kwon, 2009. v. X. p. 69-104

MULLIN, J. W. **Crystallization**

Fourth edition. University of London: Butterworth-Heinemann. 2001. 610 p.

NETO, A. S. Simulação de Grandes Escalas de Escoamentos Turbulentos. In: ABCM-Associação Brasileira de ciências Mecânicas. **Escola de Primavera de Transição e Turbulência. Turbulência**. Rio de Janeiro: 2002. v. p.

POLING, B. E., J. M. PRAUSNITZ e J. P. O'CONNELL. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill Companies. 2004p.

RANTAKYLÄ, M., *et al.* The effect of initial drop size on particle size in the supercritical antisolvent precipitation (SAS) technique. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.24, n.3, p.251-263. 2002.

REVERCHON, E., *et al.* Spherical microparticles production by supercritical antisolvent precipitation: Interpretation of results. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.47, n.1, p.70-84. 2008.

REVERCHON, E. e I. DE MARCO. Mechanisms controlling supercritical antisolvent precipitate morphology. **Chemical Engineering Journal**, v.169, n.1-3, p.358-370. 2011.

REVERCHON, E., I. DE MARCO e E. TORINO. Nanoparticles production by supercritical antisolvent precipitation: A general interpretation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.43, n.1, p.126-138. 2007.

REVERCHON, E., *et al.* Interactions of phase equilibria, jet fluid dynamics and mass transfer during supercritical antisolvent micronization. **Chemical Engineering Journal**, v.156, n.2, p.446-458. 2010.

REYNOLDS, O. An Experimental Investigation of The Circumstances Which Determine Whether The Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels. **Proceedings of the Royal Society of London** v.35, p.84-89. 1883.

REZENDE, R. V. D. P. **Modelagem Matemática e Desenvolvimento de Metodologia Computacional Para a Simulação Numérica do Escoamento Bifásico de Ar e Ferro-Gusa em Canal de Corrida d Alto-Forno**. 2008. (Dissertação de Mestrado). Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008. 286 p.

_____. **Modelo de Fechamento para o Tensor de Interface no Modelo de Dois Fluidos: Modelagem Matemática e Simulação Numérica**. 2013. Qualificação de Doutorado (Doutorado). Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina 2013. 348 p.

REZENDE, R. V. P. e H. K. OSHIRO. **Velocimetria Laser, Relatório Técnico**. In: Rede de Fluido Dinâmica Computacional-UFSC. 2010.

ROBERT, Y. L. The Role of Polymers in Cosmetics: Recent Trends. In: American Chemical Society. **Cosmetic Nanotechnology**. 2007. v. 961. p. 3-56

ROPELATO, K., *et al.* Empty Spray Sections of Vacuum Towers: Heat and Mass Transfer with a CFD Approach. **Chemical Product and Process Modeling**. 2010.

ROSSMANN, M., *et al.* Solute solubility as criterion for the appearance of amorphous particle precipitation or crystallization in the supercritical antisolvent (SAS) process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.66, n.0, p.350-358. 2012.

SANE, A. e J. LIMTRAKUL. Formation of retinyl palmitate-loaded poly(l-lactide) nanoparticles using rapid expansion of supercritical solutions into liquid solvents (RESOLV). **The Journal of Supercritical Fluids**, v.51, n.2, p.230-237. 2009.

SANGUANSRI, P. e M. A. AUGUSTIN. Nanoscale materials development – a food industry perspective. **Trends in Food Science & Technology**, v.17, n.10, p.547-556. 2006.

SATVATI, H. R. e M. N. LOTFOLLAHI. Effects of extraction temperature, extraction pressure and nozzle diameter on micronization of cholesterol by RESS process. **Powder Technology**, v.210, n.2, p.109-114. 2011.

SIERRA-PALLARES, J., *et al.* Particle diameter prediction in supercritical nanoparticle synthesis using three-dimensional CFD simulations. Validation for anatase titanium dioxide production. **Chemical Engineering Science**, v.64, n.13, p.3051-3059. 2009.

SIERRA-PALLARES, J., *et al.* A computational fluid dynamics study of supercritical antisolvent precipitation: Mixing effects on particle size. **AIChE Journal**, v.58, n.2, p.385-398. 2012.

TENNEKES, H. J. L., LUMLEY. **A First Course In Turbulence**. London, England The Massachusetts Institute of Technology. 1972p.

TÜRK, M. e D. BOLTEN. Formation of submicron poorly water-soluble drugs by rapid expansion of supercritical solution (RESS): Results for Naproxen. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.55, n.2, p.778-785. 2010.

WERLING, J. O. e P. G. DEBENEDETTI. Numerical modeling of mass transfer in the supercritical antisolvent process: miscible conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.18, n.1, p.11-24. 2000.

WILCOX, D. C. **Turbulence Modeling for CFD** La Canada, California DCW Industries. 1993. 477 p.

8

Apêndice

8.1 APÊNDICE 1

Detalhamento Matemático

Segue uma breve descrição da notação e de algumas das regras da notação indicial elementar.

8.1.1 Definições

1. Dois índices repetidos indicam uma soma para os índices. Assumindo o espaço \mathbb{R}^3 os índices variam de um a três, ou seja,

$$a_i b_i = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 \quad (\text{A1.2})$$

1. Índices repetidos podem ser trocados por qualquer outro índice, assim,

$$a_i b_i = a_j b_j = a_k b_k = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 \quad (\text{A1.2})$$

2. Não é permitido mais de dois índices repetidos em uma dada representação, pois ela é ambígua,

$$\cancel{a_i b_i c_i} \quad (\text{A1.3})$$

3. Índices repetidos são chamados de *índices mudos*; e índices não repetidos, de *índices livres*,

$$a_i b_j c_j = \sum_{i=1}^3 a_i (b_1 c_1 + b_2 c_2 + b_3 c_3) \quad (\text{A1.4})$$

4. Delta de Krönecker:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 \rightarrow i \neq j \\ 1 \rightarrow i = j \end{cases} \quad (\text{A1.7})$$

com a seguinte propriedade: $\delta_{ij} = \delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33} = 3$.

5. Operação de contração de índices:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} a_j &= \delta_{11} a_1 + \delta_{22} a_2 + \delta_{33} a_3 = a_1 + a_2 + a_3 \\ \therefore \delta_{ij} a_j &= a_i. \end{aligned} \quad (\text{A1.8})$$

Quanto ao procedimento de médias, as variáveis instantâneas podem ser escritas como uma superposição de um campo médio mais uma flutuação:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi'$$

Assim,

$$\begin{aligned} \rho &= \bar{\rho} + \rho' = \tilde{\rho} + \rho'' \\ \mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}} + \mathbf{u}' &= (\bar{u}_1 + u_1', \bar{u}_2 + u_2', \bar{u}_3 + u_3') \\ &= (\tilde{u}_1 + u_1'', \tilde{u}_2 + u_2'', \tilde{u}_3 + u_3'') \\ \mathbf{T} &= \bar{\mathbf{T}} + \mathbf{T}' = \tilde{\mathbf{T}} + \mathbf{T}'' \\ \mathbf{P} &= \bar{\mathbf{P}} + \mathbf{P}' = \tilde{\mathbf{P}} + \mathbf{P}'' \\ y_i &= \bar{y}_i + y_i' = \tilde{y}_i + y_i'' \end{aligned} \quad (\text{A1.9})$$

É relevante neste ponto assinalar algumas propriedades de interesse, usando as definições:

$$\begin{aligned} \bar{\bar{x}} &= \bar{x} \\ \bar{x} &= \overline{\bar{x} + x'} = \bar{\bar{x}} + \overline{x'} = \bar{x} + \overline{x'} = \bar{x}, \text{ pois } \overline{x'} = 0 \\ \overline{\bar{x} \bar{y}} &= \bar{\bar{x}} \bar{\bar{y}} = \bar{x} \bar{y} \\ \overline{\bar{x} y'} &= \bar{\bar{x}} \overline{y'} = \bar{x} \overline{y'} = 0, \text{ pois } \overline{y'} = 0 \\ \overline{\bar{x} y} &= \overline{(\bar{x} + x')(\bar{y} + y')} = \overline{\bar{x} \bar{y} + \bar{x} y' + x' \bar{y} + x' y'} = \bar{x} \bar{y} + \overline{x' y'}. \end{aligned} \quad (\text{A1.10})$$

Relações envolvendo média de Reynolds e Favre:

$$\overline{\rho \phi''} = 0 \text{ e } \overline{\rho \tilde{\phi}} = \bar{\rho} \tilde{\phi} = \overline{\rho \phi}, \quad \overline{\bar{\rho} \phi} = \bar{\rho} \bar{\phi} \quad (\text{A1.11})$$

$$\overline{\phi'} = 0 = \overline{\tilde{\phi}''}, \text{ mas } \overline{\phi''} \neq 0, \quad \overline{\phi'} \neq 0, \quad \overline{\tilde{\phi}} = \tilde{\phi} \quad (\text{A1.12})$$

$$\bar{\phi} = \bar{\phi}, \overline{\phi_1 \phi_2'} = 0, \overline{\phi_1 + \phi_2} = \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2. \quad (\text{A1.13})$$

Produtos entre as médias:

Produto triplo misto de médias

$$\begin{aligned} \overline{u_1 u_2 u_3} &= \overline{(\bar{u}_1 + u'_1)(\bar{u}_2 + u''_2)(\bar{u}_3 + u'''_3)} = \\ &= \overline{\bar{u}_1 \bar{u}_2 + \bar{u}_1 u''_2 + u'_1 \bar{u}_2 + u'_1 u''_2}(\bar{u}_3 + u'''_3) = \bar{u}_1 \bar{u}_2 \bar{u}_3 + \overline{u'_1 u''_2 u'''_3} \end{aligned} \quad (\text{A1.14})$$

as relações acima são obtidas observando as definições, propriedades e:

$$\overline{u_1 u''_2 \bar{u}_3} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} u_1(x, \tau) u''_2(\tau) \bar{u}_3(x) d\tau = \bar{u}_3 \overline{u_1 u''_2} = 0 \quad (\text{A1.15})$$

8.1.2 Equação média da continuidade

Usando as propriedades (A1.10) à (A1.15). E substituindo as variáveis médias na equação da continuidade:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho}'}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_i)}{\partial x_i} + \frac{\partial (\bar{\rho} u'_i)}{\partial x_i} + \frac{\partial (\bar{\rho} u''_i)}{\partial x_i} + \frac{\partial (\bar{\rho} u'''_i)}{\partial x_i} &= 0 \\ \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \bar{u}_i)}{\partial x_i} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A1.16})$$

8.1.3 Equação da Conservação do movimento

Para a equação média (de Favre) da conservação do movimento, fazemos:

$\rho = \bar{\rho} + \rho'$, $u_i = \bar{u}_i + u''_i$, $p = \bar{p} + p'$. Substituindo na equação da quantidade de movimento, tomando a média de Reynolds em ambos os lados:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} + \rho') (\bar{u}_i + u''_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} [(\bar{\rho} + \rho') (\bar{u}_i + u''_i) (\bar{u}_j + u''_j)] = \\ - \frac{\partial \bar{p}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{u}_i + u''_i) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{u}_j + u''_j) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}_k + u''_k) \delta_{ij} \right) \right] \end{aligned}$$

o primeiro termo da esquerda:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} + \rho') (\bar{u}_i + u''_i) = \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{u}_i) \quad (\text{A1.17})$$

para o segundo termo da esquerda:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} [(\bar{\rho} + \rho') (\bar{u}_i + u''_i) (\bar{u}_j + u''_j)] =$$

$$\frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho \tilde{u}_i \tilde{u}_j} + \overline{\rho \tilde{u}_i u''_j} + \overline{\rho u''_i \tilde{u}_j} + \overline{\rho u''_i u''_j} + \overline{\rho' \tilde{u}_i \tilde{u}_j} + \overline{\rho' \tilde{u}_i u''_j} + \overline{\rho' u''_i \tilde{u}_j} + \overline{\rho' u''_i u''_j}]$$

juntando os termos destacados dois a dois e como:

$$\overline{\rho \tilde{u}_i \tilde{u}_j} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \rho(x, \tau) \tilde{u}_i(x) \tilde{u}_j(x) d\tau = \tilde{u}_i(x) \tilde{u}_j(x) \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \rho(x, \tau) d\tau = \overline{\rho \tilde{u}_i \tilde{u}_j}$$

e $\overline{\rho u''_i u''_j} + \overline{\rho' u''_i u''_j} = \overline{\rho u''_i u''_j} = \overline{\rho u''_i u''_j}$, ainda $\overline{\rho \tilde{u}_i u''_j} = 0 = \overline{\rho u''_i \tilde{u}_j}$,

obtêm-se:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} [(\overline{\rho} + \overline{\rho'}) (\tilde{u}_i + u''_i) (\tilde{u}_j + u''_j)] = \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho \tilde{u}_i \tilde{u}_j} + \overline{\rho u''_i u''_j}].$$

Também,

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \overline{p} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{p} + \overline{p'}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{p}.$$

Para as demais equações médias, segue-se os mesmos argumentos.

8.1.4 Tensões tangenciais

$$\boldsymbol{\tau} = \tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A1.18})$$

$$\tau_{11} = -\frac{2}{3} \mu \nabla \mathbf{u} + 2\mu \frac{\partial u_1}{\partial x_1}$$

$$\tau_{22} = -\frac{2}{3} \mu \nabla \mathbf{u} + 2\mu \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \quad (\text{A1.19})$$

$$\tau_{33} = -\frac{2}{3} \mu \nabla \mathbf{u} + 2\mu \frac{\partial u_3}{\partial x_3}$$

Se $i \neq j \Rightarrow \tau_{ij} = \tau_{ji} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{A1.20})$

8.2 APÊNDICE 2

Subrotinas para Compilação via *User Defined Function* no Software ANSYS FLUENT

8.2.1 Equação de Estado

Retorna a densidade da mistura a partir da equação de estado cúbica de Peng-Robinson.

```
#include "udf.h"
#include "mem.h"
DEFINE_PROPERTY(cell_density, cell, thread)
{
/*definição de variáveis locais */
real ro;
real a1, b1;          /*parâmetros da EDE para etanol*/
real a2, b2;          /*parâmetros da EDE para CO2*/
real a12, b12;        /*parâmetros da regra de mistura quadrática de van der
Waals*/
real am, bm;          /*parâmetros da EDE para mistura*/
real A, B;             /*termos para os coeficientes da equação cúbica no fator de
compressibilidade*/
real alfa1, k1;        /*alfa1 é parâmetro em função de tr1 k1 é função do fator
acentrico do etanol*/
real alfa2, k2;
real pc2 = 7380000.; /*Pa*/
real tc2 = 304.2; /*K*/
real omega2 = 0.228;   /* fator acentrico CO2*/
real mw1 = 46.;        /* peso molecular do etanol kg/kmol*/
real mw2 = 44.;        /* peso molecular do CO2 kg/kmol*/
real pc1 = 6140000.; /*Pa*/
```

```
real tc1=513.9; /*K*/
real omega1=0.644; /* fator acentrico CO2*/
real Y1 = C_YI(cell, thread, 0); /* mass frac ethanol */
real r= 8314.; /* Pa.l/(mol.K) */ /* constante dos gases*/

real u = 2.0; /* escolhendo a EDE P-R*/
real w = -1.0;
real tr1;
real pr1;
real tr2;
real pr2;
real Q,R,S,T; /*constantes auxiliares para obter a raiz cúbica*/
real bb,cc,dd,rr,term1;
real discrim,q;
real z,z1,z2,z3;
real dum1, r13;
real pi = 3.14159265;
real k12 =0.0967;
real l12 = -0.000966;
real Y2 = 1.0-Y1; /* mass frac CO2 */
real p = C_P(cell, thread)+13000000.0; /*13000000.0 [Pa] pressao de
operação*/
real t = C_T(cell, thread);
Y1 = (Y1/mw1)/((Y1/mw1)+(Y2/mw2));
Y2 = 1.0 - Y1;
*propriedades reduzidas*/
tr1 = t/tc1;
pr1 = p/pc1;
tr2 = t/tc2;
```

$pr2 = p/pc2;$

/* Cálculo das constantes am e bm das equações cúbicas*/

if ((u==0. && w==0.)) /* Equação de van der Waals*/

{

am = 27.0*pow(r,2.)*pow(tc1,2.)/(64.0*pc1);

bm = r*tc1/(8.*pc1);

}

else if ((u==1. && w==0.)) /* Equação de Redlich-Kwong*/

{

am = 0.42748*pow(r,2.)*pow(tc1,2.5)/(sqrt(t)*pc1) ;

bm = 0.08664*r*tc1/(pc1);

}

else /* Equação de Peng-Robinson*/

{

k1 = 0.37464+1.54226*omega1-0.26993*pow(omega1,2.0);

alfa1 = pow(1.0 + k1*(1.0-pow(tr1,0.5)),2.0);

a1 = 0.45723553*pow(r,2.)*pow(tc1,2.)*alfa1/pc1;

b1 = 0.07779607*r*tc1/(pc1);

k2 = 0.37464+1.54226*omega2-0.26993*pow(omega2,2.0);

alfa2 = pow(1.0+k2*(1-pow(tr2,0.5)),2.0);

a2 = 0.45723553*pow(r,2.)*pow(tc2,2.)*alfa2/pc2;

b2 = 0.07779607*r*tc2/(pc2);

a12 = pow(a1*a2, 0.5)*(1.0-k12);

b12 = (b1+b2)*(1.0-l12)/2.0;

am = a1*pow(Y1,2.)+2.*Y1*Y2*a12+a2*pow(Y2,2.);

bm = b1*pow(Y1,2.)+2.*Y1*Y2*b12+b2*pow(Y2,2.);

}

A = am*p/(pow(r*t,2));

B = bm*p/(r*t);

```

dd = -A*B - w*pow(B,2.)-w*pow(B,3.);
cc = A + w*pow(B,2.) - u*B -u*pow(B,2.);
bb = -(1. + B - u*B);
q = (3.0*cc - (bb*bb))/9.0;
rr = -(27.0*dd) + bb*(9.0*cc - 2.0*(bb*bb));
rr /= 54.0;
discrim = q*q*q + rr*rr;
term1 = (bb/3.0);
if (discrim > 0)          /*uma raíz real, duas imaginarias*/
    {
        S = rr + sqrt(discrim);
        if (S < 0)
            {
                S = -pow(-S, (1.0/3.0));
            }
        else
            {
                S = pow(S, (1.0/3.0));
            } /* End if (S<0)*/
        T = rr - sqrt(discrim);
        if (T < 0)
            {
                T = -pow(-T, (1.0/3.0));
            }
        else
            {
                T = pow(T,(1.0/3.0));
            } /*End if (T<0) */
        z = -term1 + S + T;
    }

```

```
    } /* End if (discrim >0) */
else
{
    q = -q;
    dum1 = q*q*q;
    dum1 = acos(rr/sqrt(dum1));
    r13 = 2.0*sqrt(q);
    z1 = -term1 + r13*cos(dum1/3.0);
    z2 = r13*cos((dum1 + 2.0*pi)/3.0)-term1 ;
    z3 = r13*cos((dum1 + 4.0*pi)/3.0)-term1 ;
    if (z1>z2)
    {
        if (z1>z3)
            z=z1;
        else
            z=z3;
    }
else
{
    if (z2>z3)
        z=z2;
    else
        z=z3;
}
}
ro = (Y1*mw1+Y2*mw2)*p/(z*r*t);    /* g/l=kg/m^3*/
return ro;
}
```

8.2.2 Variância da Fração de Mistura

Retorna a Variância da Fração de mistura.

```
DEFINE_SOURCE(UDS_source,c,t,ds,eqn)
{
  real Dens = C_R(c,t);
  real DiffT = C_MU_T(c,t)/0.7;
  real Gradfx = C_UDSI_G(c,t,0)[0];
  real Gradfy = C_UDSI_G(c,t,0)[1];
  real Gradfz = C_UDSI_G(c,t,0)[2];
  real DissT = C_D(c,t);
  real EnerT = C_K(c,t);
  real Vari = C_UDSI(c,t,1);
  real source;
  source = 2.*DiffT*(Gradfx*Gradfx+Gradfy*Gradfy+Gradfz*Gradfz)-
2.*Dens*(DissT/EnerT)*Vari;
  ds[eqn] = -2.*Dens*(DissT/EnerT);
  return source;
}
```

8.2.3 Difusividade Turbulenta

Retorna a difusividade turbulenta.

```
DEFINE_DIFFUSIVITY(UDS_diffu,c,t,i)
{
  return C_R(c,t)*1.67e-8+C_MU_T(c,t)/0.7;
}
```

8.2.4 Viscosidade

Retorna a viscosidade dinâmica.

```
DEFINE_PROPERTY(cell_viscosity, cell, thread)
{
```

```
real mu_mix;
real mu_y1;
real mu_y2;
real mw1 = 46.;          /* peso molecular do ETANOL kg/kmol*/
real mw2 =44.;          /* peso molecular do CO2 kg/kmol*/
real Y1 = C_YI(cell, thread, 0);  /*fracao massica ETANOL*/
real Y2 = 1.0-Y1;      /*fracao massica CO2*/
mu_y2 = 0.0000621;
mu_y1 = 0.000794;
mu_mix = exp(Y2*log(mu_y2)+Y1*log(mu_y1));
return mu_mix;
}
```