

IMPORTÂNCIA DO MODELO DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DA REGIÃO BIFÁSICA DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES SALINAS

Maurício Metz - mauricio_metz@yahoo.com

Marcus V. A. Bianchi - bianchi@mecanica.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Mecânica
Cx. P. 17819 - 90035-972 - Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo. Durante a solidificação de misturas binárias, a interface sólido-líquido não é plana na maior parte das aplicações, formando uma região bifásica entre a região líquida e o material solidificado. A condutividade térmica efetiva da região bifásica, que é um parâmetro do processo, é calculada a partir de uma média ponderada das condutividades térmicas das fases que a constituem. Embora diversos modelos possam ser utilizados, o mais comum é calcular a condutividade térmica através de um modelo de resistências em paralelo. Neste trabalho são calculados os valores para a condutividade térmica efetiva da região bifásica durante a solidificação de soluções salinas em água, no intuito de criticar e orientar a escolha de um modelo mais apropriado para a simulação numérica do fenômeno. Para isto os modelos de condutividade de resistências em série e em paralelo são utilizados, buscando avaliar as diferenças entre os valores encontrados. Foram escolhidas soluções aquosas de NaCl e NH₄Cl, com diversas concentrações iniciais. A partir dos resultados, é possível avaliar a importância da modelagem da condutividade térmica efetiva da região bifásica para cada uma das soluções estudadas.

Palavras-chave: transferência de calor, solidificação de soluções salinas, região bifásica, condutividade térmica efetiva

1. INTRODUÇÃO

Há um grande interesse na modelagem da solidificação de misturas binárias em diversas áreas do conhecimento, desde metalurgia à preservação de células, uma vez que é um fenômeno importante em diversas aplicações nestas áreas (Kurz e Fisher, 1989).

A modelagem dos processos de transporte durante a solidificação de misturas binárias é uma tarefa complexa. A discontinuidade que aparece da liberação de calor latente na interface, as fronteiras móveis, e o fato de que a localização desta interface não é conhecida

a priori causam sérias dificuldades quando se pretende dar um tratamento numérico ao problema de solidificação de misturas binárias. Recentemente, um artigo escrito por Prescott e Incropera (1996) apresenta uma boa compilação da literatura em modelos matemáticos da solidificação de misturas binárias na presença de convecção. A existência de uma região bifásica, denominada *mushy region*, cria um problema adicional para a compreensão e a modelagem dos processos de transporte durante a solidificação de uma mistura binária.

Soluções aquosas de cloreto de amônia (NH_4Cl) têm sido usadas como modelo análogo a ligas metálicas em problemas de solidificação por diversos pesquisadores (Jackson, Hunt, Uhlmann e Seward, 1966; Bennon e Incropera, 1987; Lee e Chen, 1995) devido a diversas razões: bom conhecimento de suas propriedades termofísicas, intervalo de temperaturas de solidificação de fácil trato, morfologia dendrítica de seus cristais, e, mais importante, por ser transparente. Experimentos com soluções de cloreto de amônia têm sido, então, utilizados para validar simulações numéricas para prever o comportamento de ligas metálicas durante a solidificação.

A solidificação de soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) é um fenômeno muito importante no campo da bioengenharia. Preservação e armazenamento de células biológicas, tais como hemáceas, espermatozoides e outras células, acontecem com as células em suspensão numa solução de cloreto de sódio de baixa concentração (Viskanta, Bianchi, Critser e Gao, 1997). Resultados experimentais têm demonstrado que materiais criopreservados podem ser danificados durante o próprio processo de preservação. Durante o processo de congelamento de misturas binárias, a concentração no líquido se altera devido à segregação de soluto (Flemings, 1974). Quando se resfria a solução lentamente, água difunde osmoticamente da célula matando-a por desidratação.

Os processos de transporte que acontecem na região bifásica são de grande importância no crescimento da fase sólida, pois eles regulam a transferência de calor entre o líquido e a superfície fria. Considerando-se processos controlados somente por difusão, a condutividade térmica efetiva torna-se um parâmetro crítico na simulação.

No presente trabalho a condutividade térmica efetiva da região bifásica é calculada para soluções aquosas de diversas concentrações de cloreto de amônia e cloreto de sódio. Foram escolhidas soluções salinas com concentração hipoeutética (ricas em água). Calcularam-se valores da condutividade térmica efetiva a partir dos dois modelos (resistências em paralelo e em série), discutindo-se a importância da escolha do modelo ao simular a solidificação de soluções dos dois sais.

2. MODELOS MATEMÁTICOS

A condutividade térmica de meios compostos é uma média ponderada das condutividades térmicas de cada fase. Os valores mínimo e máximo para a condutividade térmica efetiva de meios compostos correspondem aos modelos de resistências em série e de resistências em paralelo, respectivamente (Brailsford e Major, 1964). A condutividade térmica efetiva máxima é determinada pelo modelo de resistências em paralelo através de

$$k_{\text{par}} = \sum_i f_i k_i = f_l k_l + f_s k_s. \quad (1)$$

Tabela 1: Constante β_i e incerteza para o cálculo da condutividade térmica da solução líquida (Zaytsev e Aseyev, 1992)

Sal	β_i	U_i (W/m.K)
NH ₄ Cl	0,2429	0,0369
NaCl	0,1536	0,0034

O valor mínimo da condutividade térmica efetiva é calculado pelo modelo de resistências em série como

$$k_{\text{ser}} = \left(\frac{\sum_i f_i}{k_i} \right)^{-1} = \left(\frac{f_l}{k_l} + \frac{f_s}{k_s} \right)^{-1}, \quad (2)$$

onde f_l é a fração volumétrica de líquido, f_s a de sólido, k_l é a condutividade térmica do líquido e k_s a do sólido.

Em estudos de solidificação de ligas, a condutividade térmica efetiva da região bifásica geralmente tem sido calculada através do modelo de resistências em paralelo (Prescott e Incropera, 1996). O uso deste modelo assume que os cristais são celulares orientados na direção do fluxo de calor. No entanto, solidificação dendrítica é muito comum para soluções salinas, de forma que há partes da região bifásica em que o modelo de resistências em série seria mais apropriado. Assim, a condutividade térmica efetiva da região bifásica tem, necessariamente, um valor intermediário entre os valores calculados através dos dois modelos.

3. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

A condutividade térmica efetiva de soluções aquosas pode ser calculada através de (Zaytsev e Aseyev, 1992)

$$k_{\text{sol}} = k_a \left[1 - \sum_i (\beta_i C_i) \right], \quad (3)$$

onde k_{sol} é a condutividade térmica da solução líquida, k_a é a condutividade térmica da água, ambas em W/m.K, β_i são os coeficientes, e C_i é a concentração em peso do sal na solução. A Tabela 1 apresenta os valores da constante β_i e a incerteza U_i para o cálculo da condutividade térmica usando a Eq. (3) para os dois sais usados no estudo.

A condutividade térmica da água pode ser calculada através da correlação polinomial

$$k_a = 0,5545 + 0,00246T - 1,184 \times 10^{-5}T^2, \quad (4)$$

onde T é a temperatura da água em °C ($0 \leq T \leq 100^\circ\text{C}$), com precisão de 0,01 W/m.K.

As temperaturas na região bifásica de misturas eutéticas têm valores entre a temperatura da transformação eutética (mínimo) e a temperatura liquidus (máxima). Para soluções aquosas de sais com concentração hipoeutética (ricas em água), a temperatura liquidus é necessariamente inferior a 0°C. Infelizmente, não foram localizados dados de condutividade térmica da solução salina para temperaturas inferiores a 0°C. Assim, a condutividade térmica da água líquida foi a calculada em 0°C, igual a 0,5545 W/m.K, em todas as situações estudadas.

Por outro lado, a partir do diagrama de fases nota-se ainda que a concentração da fase líquida na região bifásica aumenta (solução hipoeutética) durante o processo de solidificação. Desta forma, a condutividade térmica do líquido entre os cristais não é uniforme, sendo menor quanto menor for a fração de líquido. No presente estudo, a condutividade térmica do líquido é considerada uniforme e igual à da solução na concentração inicial a 0°C.

Uma vez que somente soluções hipoeutéticas são consideradas no presente estudo, o sólido formado na região bifásica é gelo puro, cuja condutividade térmica foi considerada constante e igual a 2,3 W/m.K (Washburn, 1928).

4. RESULTADOS

A fim de comparar os valores e determinar a diferença entre os dois modelos, dois parâmetros são utilizados: o erro relativo (E) e a diferença absoluta (D). A partir da subtração das Eqs. (2) e (1), é calculada a diferença absoluta entre os dois modelos. O erro relativo na escolha do modelo a ser usado é dado por

$$E = \frac{k_{\text{par}} - k_{\text{ser}}}{k_{\text{par}}}. \quad (5)$$

A fração de líquido em que ocorre a máxima diferença absoluta (D_{max}) entre os dois modelos é diferente da fração de líquido na qual ocorre a máxima diferença relativa (E_{max}). Calcula-se a derivada do erro relativo em relação à fração de líquido. Ao igualar esta derivada a zero, o valor máximo para o erro pode ser obtido, juntamente com a fração volumétrica em que este ocorre que é sempre igual a 0,5.

No entanto, a expressão da derivada da diferença absoluta em relação à fração de líquido, igualada a zero, retorna um valor de máximo que ocorre a uma fração de líquido diferente para cada solução e concentração inicial, dada por

$$f_{l,\text{max}} = \frac{(k_l k_s)^{0,5} - k_l}{k_s - k_l}. \quad (6)$$

Deve-se salientar que, para misturas eutéticas, a reação eutética acontece para uma fração de líquido fixa para cada concentração inicial da mistura (DeHoff, 1993). Esta fração de líquido é determinada pelo diagrama de fases da mistura, usando-se a regra da balança para a concentração inicial e projetando-a na temperatura eutética. Quando a reação eutética acontece, todo o líquido na concentração eutética precipita, concluindo assim o processo de solidificação. Para as ligas em que a reação eutética ocorre, a fração de líquido na qual ela acontece é o valor mínimo para a fração de líquido da região. Neste caso é possível que a máxima diferença calculada entre os modelos ocorra numa fração de líquido menor do que a da transformação eutética, ou seja, inatingível.

A resistência à condução de calor na região bifásica resulta da contribuição na condutividade térmica de toda extensão da região bifásica. Não basta, portanto, conhecer onde se dá o maior erro relativo (ou diferença absoluta) dentro da região bifásica. Assim, um parâmetro importante é o erro relativo médio em toda a extensão da região bifásica, que pode ser definido como

$$\bar{E} = \frac{1}{1 - f_{l,\text{eut}}} \int_{f_{l,\text{eut}}}^1 E(\lambda) d\lambda, \quad (7)$$

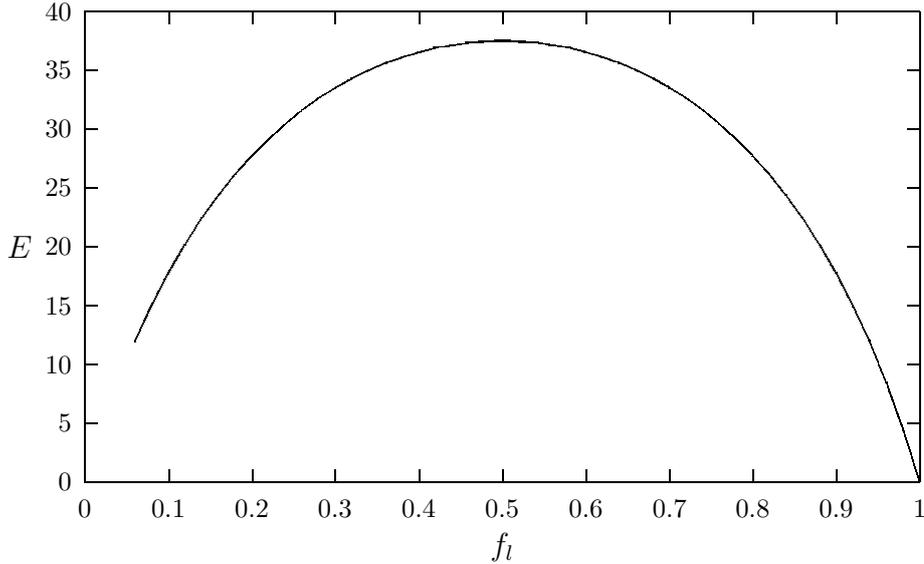


Figura 1: Erro relativo entre as condutividades térmicas efetivas calculadas a partir dos dois modelos para uma solução aquosa de cloreto de amônia a 1%.

onde $f_{l,\text{eut}}$ é a fração de líquido onde ocorre a reação eutética, λ é uma variável de integração.

4.1. Soluções de Cloreto de Amônia

O diagrama de fases para soluções de cloreto de amônia indica uma concentração eutética de $19,44 \pm 0,25\%$ em peso. A temperatura eutética correspondente é de $-15,7 \pm 0,35^\circ\text{C}$ (Cohen-Adad e Lorimer, 1991).

A Fig. 1 apresenta o comportamento do erro relativo da condutividade térmica efetiva, E , em função da fração de líquido para uma solução de cloreto de amônia a 1% em peso. Note que a fração de líquido mínima é igual a 0,05, uma vez que nesta fração de líquido ocorre a reação eutética. Ou seja, a região bifásica se estende entre frações de líquido de 0,05 e 1. O erro relativo máximo, que sempre ocorre a uma fração de líquido igual a 0,5, é igual a 37,5%.

A condutividade térmica efetiva da região bifásica, calculada a partir dos dois modelos, para uma solução a 1% de cloreto de amônia é mostrada na Fig. 2. O modelo de resistências em série sempre apresenta valores inferiores ao modelo de resistências em paralelo, como esperado. Quando a solução se encontra a uma temperatura de liquidus, ou seja, a fração de líquido é igual a 1, os dois modelos retornam o mesmo valor, que é o valor da condutividade térmica da solução salina, $0,5532 \text{ W/m.K}$. No outro extremo, porém, a condutividade térmica do gelo ($2,3 \text{ W/m.K}$) é inatingível devido à transformação eutética.

A Figura 3 apresenta o erro relativo médio calculado para concentrações iniciais entre 1 e 15% em peso. É interessante notar que este parâmetro apresenta um valor máximo na região hipoeutética estudada. Isto acontece porque para concentrações muito baixas de sal, o erro relativo é pequeno, diminuindo a média. O valor máximo do erro relativo médio entre os dois modelos para esse intervalo de concentrações é igual a 29,79% para uma concentração inicial de 6% em peso. Note, porém, que o valor máximo para o erro

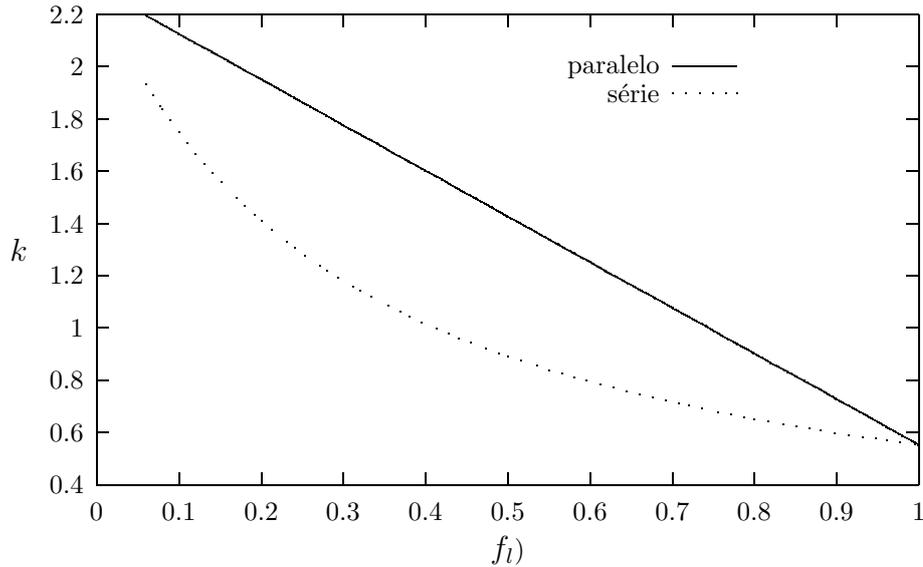


Figura 2: Condutividades térmicas efetivas calculadas através dos dois modelos para uma solução aquosa de NH_4Cl a 1%.

relativo aconteceu para uma concentração inicial de 10,2% em peso.

A diferença absoluta máxima ocorre para uma concentração de 6,8% em peso. Em trabalhos futuros, quando estes modelos serão comparados durante a simulação numérica do processo de solidificação de soluções salinas, será possível avaliar qual parâmetro é de fato mais importante.

4.2. Soluções de Cloreto de Sódio

Há apenas pequenas diferenças entre os diagramas de fase de soluções salinas de cloreto de amônia e cloreto de sódio para concentrações hipoeutéticas. Além disto, a condutividade térmica da fase líquida não se altera muito para pequenas concentrações, com valores próximos à condutividade térmica da água líquida. Assim, o comportamento da condutividade térmica efetiva da região bifásica é muito semelhante ao mostrado nos resultados para cloreto de amônia.

Para acentuar a diferença entre os valores calculados pelos dois modelos, a Fig. 4 apresenta a condutividade térmica efetiva para uma solução a 10% em peso de cloreto de sódio em água. Para esta concentração inicial a transformação eutética ocorre a uma fração de líquido igual a 0,429, de forma que somente frações de líquido entre este valor e 1 são atingíveis durante a solidificação. A máxima diferença entre os valores calculados através dos dois modelos ocorre na fração de líquido da transformação eutética.

O valor da fração de líquido onde ocorre a máxima diferença absoluta é calculado através da Eq. (6), e varia em função da concentração. A Fig. 5 apresenta os valores da diferença absoluta entre os valores da condutividade térmica efetiva calculados através dos dois modelos para uma solução de baixa concentração (1% em peso). Note que a máxima diferença absoluta ocorre para uma fração de líquido ligeiramente maior que 0,3. Os valores máximos da diferença absoluta e do erro relativo ocorrem, respectivamente, em concentrações de 7,8 e 11,8% em peso.

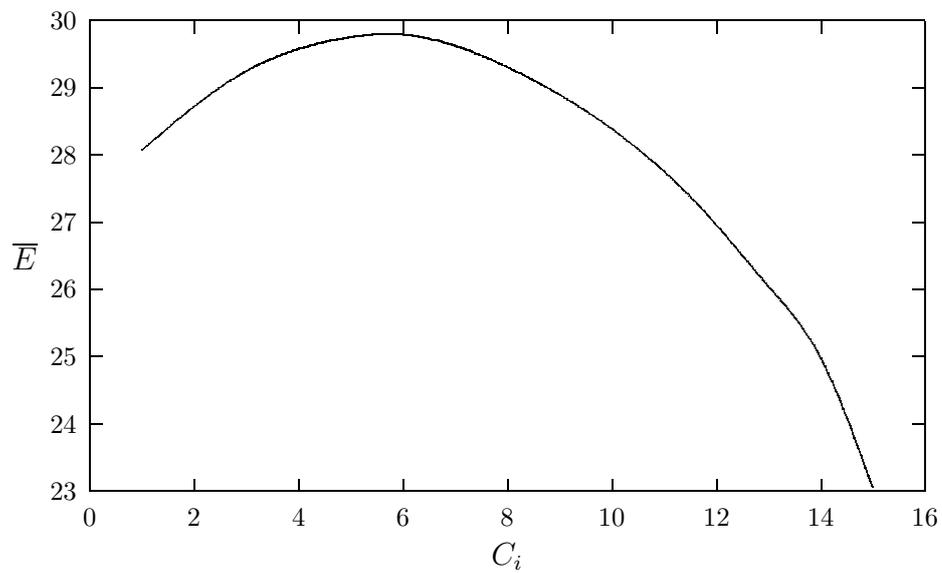


Figura 3: Médias dos erros relativos entre as condutividades térmicas efetivas calculadas para os dois modelos para soluções aquosas de NH_4Cl .

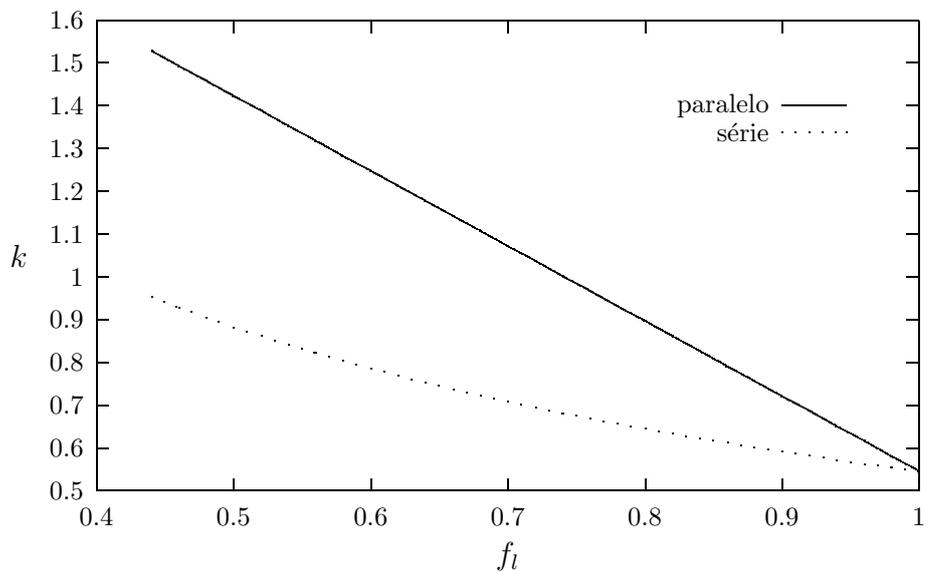


Figura 4: Condutividade térmica efetiva da região bifásica calculada através dos dois modelos para uma solução aquosa de NaCl a 10%.

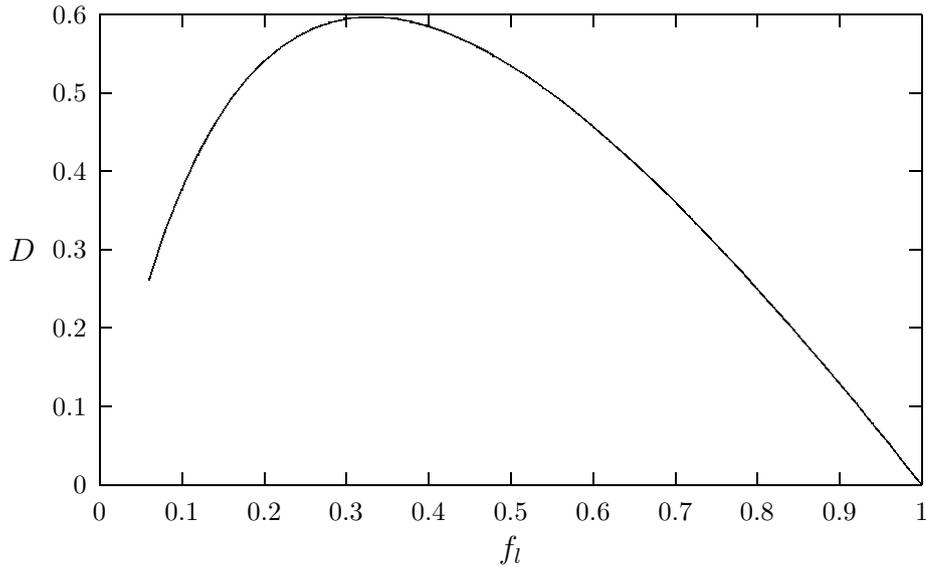


Figura 5: Diferença absoluta entre as condutividades térmicas calculadas para uma solução aquosa de NaCl a 1%.

5. CONCLUSÕES

A condutividade térmica efetiva da região bifásica, que aparece durante a solidificação de misturas binárias, foi calculada a partir de dois modelos (resistências em série e resistências em paralelo). O objetivo destes cálculos é avaliar a importância da escolha do modelo de condutividade térmica efetiva ao simular numericamente o fenômeno de solidificação de misturas binárias. Neste artigo foram estudadas soluções aquosas de dois sais (NH_4Cl e NaCl) com baixas concentrações iniciais (soluções ricas em água). A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. O erro relativo, E , e a diferença absoluta, D , são parâmetros que avaliam os desvios da condutividade térmica efetiva da região bifásica. Seus valores máximos, porém, não acontecem na mesma fração de líquido para a mesma concentração inicial do sal na solução.
2. Uma vez que a região bifásica se estende entre uma fração líquida correspondente à transformação eutética e 1, não basta avaliar a diferença entre os valores da condutividade térmica efetiva calculados a partir dos dois modelos para uma única fração de líquido. Assim, o valor médio do erro relativo, \bar{E} , foi calculado. Para soluções hipoeutéticas de cloreto de amônia, por exemplo, o máximo valor deste parâmetro acontece para uma solução a 6% em peso.
3. Independentemente do parâmetro escolhido, a escolha do modelo de condutividade térmica efetiva é mais crítica para soluções de concentração inicial intermediária, uma vez que os desvios são maiores nesta faixa. Para soluções de NaCl , por exemplo, os valores dos máximos ocorrem a 7, 8 e 11, 8% em peso, dependendo do parâmetro utilizado.

Numa análise posterior torna-se necessário conhecer a influência destes desvios nos

resultados da simulação do fenômeno através de métodos numéricos, assim como determinar qual dos parâmetros calculados, erro relativo e diferença absoluta, influi de forma mais significativa nos resultados da simulação. Além disto, a espessura da região bifásica é um fator a se considerar ao se escolher o modelo, uma vez que quanto menor for a extensão da região bifásica, menos importante é a condutividade térmica na difusão de calor durante o processo de solidificação.

Agradecimentos

M. V. A. Bianchi agradece o apoio recebido pelo CNPq - Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - para realizar estudos nesta área, através do processo n. 300063/99-7. Os dois autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul através da concessão de bolsa de iniciação científica, processo número 98/50803.9.

REFERÊNCIAS

- Bennon, W. D. e Incropera, F. P. (1987). A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems - I. model formulation, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **30**: 2161–2170.
- Brailsford, A. D. e Major, K. G. (1964). The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials, *British Journal of Applied Physics* **15**: 313–319.
- Cohen-Adad, R. e Lorimer, J. W. (eds) (1991). *IUPAC Solubility Data Series - Alkali Metal and Ammonium Chlorides in Water and Heavy Water (Binary Systems)*, Pergamon Press, New York.
- DeHoff, R. T. (1993). *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, New York.
- Flemings, M. C. (1974). *Solidification Processing*, McGraw-Hill, New York.
- Jackson, K. A., Hunt, J. D., Uhlmann, D. R. e Seward, T. P. (1966). On the origin of equiaxed zones in castings, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **236**: 149–158.
- Kurz, W. e Fisher, D. J. (1989). *Fundamentals of Solidification*, 3rd edn, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland. Chap. 1.
- Lee, Y. C. e Chen, F. (1995). Volume change effect on the salt-finger stability of directionally solidifying ammonium chloride solution, *Journal of Crystal Growth* **154**(3-4): 351–363.
- Prescott, P. J. e Incropera, F. P. (1996). Convection heat and mass transfer in alloy solidification, in D. Poulikakos (ed.), *Advances in Heat Transfer*, Academic Press, San Diego, California, pp. 231–338.
- Viskanta, R., Bianchi, M. V. A., Critser, J. K. e Gao, D. (1997). Solidification processes of solutions, *Cryobiology* **34**: 348–362.

Washburn, E. W. (ed.) (1928). *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, McGraw-Hill, New York.

Zaytsev, I. D. e Aseyev, G. G. (eds) (1992). *Properties of Aqueous Solutions of Electrolytes*, CRC Press, Boca Raton.

IMPORTANCE OF THE MUSHY REGION EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY MODEL DURING THE SOLIDIFICATION OF SALT SOLUTIONS

Abstract. *During the solidification of binary mixtures, the solid-liquid interface is not planar for most of the applications, forming a mushy region between the liquid and the completely solidified material. The effective thermal conductivity of the mushy region, which is a parameter of the model, is calculated using an average of the thermal conductivities of the constituent phases. Although many models can be used, it is usual to calculate the effective thermal conductivity through a resistances in parallel model. In the present work, the effective thermal conductivity of the mushy region is calculated for salt solutions, to investigate the choice of appropriate model for numerical simulations. Both resistances in series and in parallel are used, observing the differences between the models. Salt solutions, such as those of ammonium chloride and sodium chloride, were chosen varying the initial concentration. From the results, it is possible to evaluate the importance of the choice of thermal conductivity model when simulating solidification problems.*

Keywords: *heat conduction, salt solutions solidification, mushy region, effective thermal conductivity*