JOSÉ CARLOS GONÇALVES PERES

Análise de microrreatores usando a fluidodinâmica computacional

São Paulo

2018

JOSÉ CARLOS GONÇALVES PERES

Análise de microrreatores usando a fluidodinâmica computacional

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Ardson dos Santos
Vianna Jr.

São Paulo

2018

JOSÉ CARLOS GONÇALVES PERES

Análise de microrreatores usando a fluidodinâmica computacional

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Ardson dos Santos
Vianna Jr.

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Peres, José Carlos Gonçalves

Análise de micorreatores usando a fluidodinâmica computacional / J. C. G. Peres -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
115 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1. Fluxo laminar dos líquidos 2. Mecânica dos fluidos computacional
3. Microtubos 4. Misturadores 5. Simulação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Para os Seres de Luz da minha família que
guiam meus passos e me trazem alento nos
momentos mais difíceis e me fortalecem
para seguir em frente

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que sempre me estimulam a seguir meus sonhos e não poupam esforços para que eles se concretizem;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ardson dos Santos Vianna Jr. Com sua ajuda, enfrentamos a dificuldade de tentar fazer um trabalho pioneiro no departamento, passando por percalços sem jamais duvidar de seu êxito. A amizade e o respeito que cultivamos um pelo outro foram fundamentais para conseguirmos cumprir as metas propostas para o projeto.

À Prof^a. Dr^a. Carolina Palma Naveira Cotta e aos pós-doutorandos Chris Tostado e Douglas Garcia, do Laboratório de Nano e Microfluídica e Microsistemas (Lab-MEMS) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pela colaboração com a parte experimental em velocimetria por imagens de partículas (PIV);

Ao Prof. Dr. Ing. Guenther Carlos Krieger Filho e ao pós-doutorando Newton Kiyoshi Fukumasu, do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP, e ao Ph.D. Samuel Hellman, da Dantec Dynamics, pelo auxílio com o tratamento das imagens de PIV;

Aos Profs. Drs. Reinaldo Giudici e José Luís de Paiva, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, e José Roberto Nunhez, do Departamento de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, por terem acompanhado a evolução do trabalho e pelas valiosas sugestões e comentários no exame de qualificação, diretrizes para elevar a qualidade do trabalho;

À amiga Flávia Daylane Tavares de Luna, por dividir as alegrias, dúvidas e angústias que marcam o percurso para se alcançar o título de Doutor em Ciências;

Ao pessoal da Secretaria do Departamento de Engenharia Química, em particular a Alexandre Oliveira, Maria Elisete Alves Monteiro e Maria das Graças Alves de Sousa, pela ajuda com a documentação interna e organização para os congressos;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro ao projeto.

RESUMO

Dispositivos de reação miniaturizados tendem a ganhar espaço na indústria de processos químicos por elevarem o transporte de massa e de calor e a segurança dos processos. Para compreender o papel de cada elemento constituinte de um microrreator sobre seu campo de velocidades e fenômenos de mistura, foram simulados um conjunto de dois canais, uma junção em T, 30 canais em formato de serpentina e um *microchip* completo através da fluidodinâmica computacional. A seção transversal destes microdispositivos têm dimensões entre 100 e 300 μm , enquanto o comprimento dos canais varia de 3000 a 25190 μm . Os modelos computacionais foram discretizados por malhas hexaédricas e os campos de velocidade em estado estacionário foram calculados para vazões de alimentação entre 12,5 e 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$, considerando regime laminar. A mistura foi avaliada pela injeção de traçadores não-reativos e distribuição das respectivas frações mássicas. As simulações foram validadas usando microvelocimetria por imagens de partículas. Os campos de velocidade possuem magnitudes significativas apesar das dimensões reduzidas e baixas vazões de operação dos sistemas. As imagens experimentais do escoamento evidenciaram o formato parabólico do campo de velocidades e o deslocamento de seu ponto máximo nas regiões curvas causado pela força centrífuga, como estimado pelo modelo computacional. Tal força, em conjunto com as forças viscosas na parede, gera fluxos secundários no escoamento. A distribuição de traçadores não-reativos evidenciou a importância dos fluxos secundários para promover mistura na direção ortogonal ao escoamento principal, ocorrendo sob o regime estacionário nas vazões analisadas. O estudo aqui realizado evidencia o emprego da fluidodinâmica computacional como ferramenta para melhor compreensão da fluidodinâmica e como apoio ao projeto de microdispositivos.

Palavras-chave: Fluxo laminar dos líquidos. Mecânica dos fluidos computacional. Microtubos. Misturadores. Simulação.

ABSTRACT

Miniaturized reaction vessels are drawing attention of chemical industries because they promote better mass and heat transfer and also enhance process safety. To understand the relevance of each element of a microreactor on the velocity field of the equipment and the corresponding mixing processes, several microdevices were simulated using computational fluid dynamics: an assembly of two channels, a T-junction, 30 channels in a serpentine assembly and a full microreactor. The cross section of the devices is 100 - 300 μm wide and the length of the channels varies between 3000 and 25190 μm . Computational domains were discretized using hexahedral meshes and steady-state velocity fields were computed considering laminar flow for flow rates between 12,5 and 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$. Mixing was evaluated by injecting inert tracers and monitoring their distribution. Simulations were validated against experimental micro particle image velocimetry data. Velocities throughout the devices are relatively high despite the small dimensions of the cross sections and small flow rates. Experimental images of the flow elucidated the parabolic shape of the velocity profile and its distortion on curved segments caused by centrifugal forces, matching predictions of the computational model. Tracer maps indicated secondary flows play an important role in mixing stream perpendicular to the main flow direction. This study emphasizes the use of computational fluid dynamics as a tool for understating flow throughout microdevices and supporting their design.

Keywords: Computational fluid mechanics. Laminar flow. Microtubes. Mixers. Simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Abordagem <i>bottom-up</i> atual (dominância dos equipamentos) e perspectiva da futura visão <i>top-down</i> (dominância do processo) no desenvolvimento de processos químicos [Adaptado de Hessel, Hardt e Lowe (2004)].	24
2	Exemplos de microrreatores fabricados em (a) metal, (b) cerâmica, (c) polidimetilsiloxano (PDMS), (d) vidro e (e,f) silício. [Reproduzido de Hartman e Jensen (2009).]	29
3	Diagrama de tecnologias de fabricação para microrreatores em função das dimensões características que conseguem gerar com precisão. [Adaptado de Ehrfeld, Hessel e Lowe (2000).]	31
4	Seção transversal de um microextrator feito por camadas gravadas de silício e de vidro. [Reproduzido de Robins et al. (1997).]	32
5	(a) Fotografia e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de um microtrocaador de calor de FOTURAN® fabricado por gravação úmida. [Reproduzido de Ehrfeld, Hessel e Lowe (2000).]	33
6	(a) Arranjo experimental para fabricação de microrreatores por ablação a laser. (b) Esquema de varredura do feixe de laser ao longo do processo de ablação. O feixe se movimenta longitudinalmente, é deslocado lateralmente e faz o percurso em sentido contrário. [Reproduzido de Zhou et al. (2014).]	34

7	Microcanais fabricados por ablação a laser: (a) imagem óptica; (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura; (c) resultados de perfilometria e (d) demonstração da largura dos canais [Reproduzido de Zhou et al. (2014).]	35
8	(a) Geometria do <i>micromixer</i> analisado por Zhendong et al. (2012) e (b) efeito da vazão sobre o índice de mistura e a viscosidade turbulenta ao longo dos canais. Valores do índice de mistura próximos de 1 indicam micromistura perfeita. [Reproduzido de Zhendong et al. (2012).]	40
9	(a) Vista superior do microrreator projetado por Trachsel et al. (2005) para investigar o escoamento líquido-gás. (b) Seção transversal do dispositivo piezoelétrico de injeção do traçador acoplado ao microrreator [Reproduzido de Trachsel et al. (2005).]	43
10	Distribuições de tempos de residência observadas por Trachsel et al. (2005) para escoamento em um microrreator de PDMS e injeção de traçador em pulso em (a) escoamento apenas na fase líquida e (b) escoamento gás-líquido. As curvas (A), (B) e (C) correspondem a pontos de amostragem a 20, 149 e 1063 mm a jusante do ponto de injeção, respectivamente. [Reproduzido de Trachsel et al. (2005).]	43
11	Arranjo experimental elaborado por Hu e Hartman (2014) para investigar a deposição de asfalto em meios rochosos através de microrreatores. (a) Diagrama da aparelhagem para levantamento da distribuição de tempos de residência do microrreator. (b) Loop de 1 μL para pulso de traçador. c) Célula de fluxo construída para espectrofotometria em linha.[Reproduzido de Hu e Hartman (2014).]	44

12	Distribuição de tempos de residência do microrreator de Hu e Hartman (2014) com leito vazio (E μ PBR) e com leito poroso (μ PBR) para estudo de deposição de asfalto (a) Evolução temporal da absorbância na saída do microrreator. (b) Distribuição adimensionalizada.[Reproduzido de Hu e Hartman (2014).]	45
13	Sistema de microvelocimetria por imagens de partículas e fluorescência induzida por laser da Dantec Dynamics: (a) equipamento com laser para iluminação; (b) representação do sistema óptico de fluorescência. [Reproduzido de Dantec Dynamics (2009).]	46
14	Mapa de vorticidade de uma das configurações analisadas por Sultan et al. (2012) exibindo a dinâmica de mistura para alimentação das correntes de entrada com $Re = 300$. [Reproduzido de Sultan et al. (2012).]	47
15	Imagens de fluorescência induzida por laser para geometrias de <i>micromixers</i> estudadas por Sultan et al. (2012) e alimentação dos canais de entrada com $Re = 50$ (à esquerda) e $Re = 300$ (à direita). [Reproduzido de Sultan et al. (2012).]	48
16	Comparação entre os perfis de velocidade obtidos por velocimetria por imagens de partículas e simulações em CFD para um microrreator de teste da Dantec Dynamics e vazão de vazão de 1,05 mL – 1mmín. [Reproduzido de Silva, Leal e Semiao (2008).]	49
17	Distribuição adimensionalizada de uma solução de rodamina na configuração ótima de mistura encontrada por Hsieh, Lin e Chen (2013) para <i>micromixers</i> em Y. [Reproduzido de Hsieh, Lin e Chen (2013).]	50
18	Campos de velocidade levantados por Hsieh, Lin e Chen (2013) para diversas configurações de <i>micromixers</i> em Y. [Reproduzido de Hsieh, Lin e Chen (2013).]	51

19	Investigação de geometria ótima conduzida por An et al. (2012) para a degradação catalítica de metano: distribuições de (a) velocidades e (b) fração mássica de metano para arranjos em canais paralelos (à esquerda), em formato <i>pinhole</i> (centro) e em segmento único (à direita). [Reproduzido de An et al. (2012).]	53
20	Determinação de geometria ótima para um <i>micromixer</i> do tipo <i>split and recombine</i> conduzida por Kanaris e Mouza (2011): (a) geometria do misturador; (b) efeito do número de Reynolds sobre a mistura e (c) visualização dos fluxos secundários formados. [Reproduzido de Kanaris e Mouza (2011).]	54
21	<i>Micromixer</i> com canais de mistura antiparalelos projetado por Shamloo, Madadelahi e Akbari (2016) e vista da distribuição de um traçador inerte ao longo do equipamento, com destaque para os fluxos secundários formados. [Reproduzido de Shamloo, Madadelahi e Akbari (2016).]	55
22	(a) Características da seção transversal e (b) versão final de um <i>micromixer</i> projetado por simulação para digestão de DNA. [Reproduzido de Papadopoulos et al. (2014).]	56
23	Micromixer anular estudado por Ouyang et al. (2017) em contraposição ao desenho tradicional em T. (a) Fotografia do equipamento. (b) Representação do domínio computacional considerado. (c) Distribuição de ácido bórico produzido pela reação de Villiermaux (d) Análise das regiões de mistura efetiva para diversas razões de alimentação entre os canais interno e externo do misturador. [Reproduzido de Ouyang et al. (2017).]	58

24	Influência da densidade sobre a distribuição de óleo de <i>Jatropha curcas</i> (b) para diversos números de Reynolds no escoamento do óleo e de etanol em <i>micromixers</i> em T (a, à esquerda), em T cruzado (a, ao centro) e em duplo T (a, à direita). [Reproduzido de Santana, Silva e Taranto (2015).]	60
25	<i>Micromixer</i> com estruturas Tesla produzido por Yang et al. (2015): (a) distribuição simulada de um traçador inerte e (b) comparação com imagens experimentais do escoamento . [Reproduzido de Yang et al. (2015).]	61
26	(a) Microrreatores em canal único e em zig-zag investigados por Fazeli e Behnam (2010) para reforma a vapor de metano. (b) e (c) Mapas de distribuição de hidrogênio (por fração mássica) para as geometrias em canal único e em zig-zag, respectivamente. [Reproduzido de Fazeli e Behnam (2010).]	62
27	(a) Sistemas de microrreatores em camada única (à esquerda) e com três camadas empilhadas (à direita) projetados por Castedo et al. (2017) para a produção fotocatalítica de hidrogênio. (b) Distribuição qualitativa da fração molar de hidrogênio para o reator de uma camada. (c) Validação do modelo computacional do microrreator de 3 camadas considerando irradiância constante. [Reproduzido de Castedo et al. (2017).]	64
28	(a) Demonstração do microrreator construído por Liu et al. (2017) para síntese de nanopartículas de platina. (b) Imagem de microscopia de transmissão das nanopartículas obtidas para vazão de 300 $\mu\text{L} - 1\text{min}$ e (c) distribuição de tamanhos de partícula para esta vazão obtida através de simulação por CFD. [Reproduzido de Liu e Jensen (2013).]	65

29	Análise numérica e experimental da degradação de 1-butanol em microrreatores por Khan et al. (2015): (a) microrreator empregado e (b) sua representação computacional simplificada; (c) perfil de concentração de 1-butanol ao longo de um canal em função da espessura da camada catalítica. [Reproduzido de Khan et al. (2015).]	67
30	Comparação de geometrias multicanal e de canal único com insertos catalíticos (a) para a oxidação de propano e (c) respectivas distribuições de temperatura e de fração mássica de propano. [Reproduzido de Regatte e Kaisare (2011).]	68
31	Unidade de microrreação contínua Asia disponível no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos da Escola Politécnica da USP. Da esquerda para a direita: sistema de controle computacional, bombas de seringa, garrafas pressurizadas, controladores de pressão e temperatura, climatizador e suporte do microrreator e coletor de amostras automático.	69
32	<i>Microchip</i> de 250 μL fabricado pela Dolomite Microfluidics: (a) suporte para conexão da alimentação; (b) formato da seção transversal e (c) <i>layout</i> dos canais. [Reproduzido de Dolomite Microfluidics (2011).]	71
33	Vista isométrica dos microdispositivos investigados neste trabalho: (a) <i>micromixer</i> em T; (b) segmento de dois canais do setor de reação e (c) setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics; (d) microrreator projetado pelo IPEN para síntese de nanocristais.	73

34	Vistas de uma das malhas em corte de seções transversais (<i>a</i>) paralela e (<i>b</i>) perpendicular à direção principal de escoamento para discretizar um segmento de dois canais do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.	79
35	Análise de independência de malhas do modelo computacional de canais do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 2000 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	80
36	Vistas de uma das malhas em corte de seções transversais (<i>a</i>) paralela e (<i>b</i>) perpendicular à direção principal de escoamento para discretizar a junção em T.	81
37	Análise de independência de malhas do modelo computacional da junção em T para vazão de 2000 $\mu\text{L} - 1\text{min}$ em cada canal de entrada.	81
38	Efeito da vazão sobre o perfil de velocidades no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.	82
39	Estimativas do ponto de desenvolvimento do campo de velocidades no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.	83
40	Descrição qualitativa do campo de velocidades no plano central do trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 100 $\mu\text{L} - 1\text{min}$, em região de escoamento plenamente desenvolvido. (<i>a</i>) Simulação. (<i>b</i>) Dados experimentais de velocimetria por imagens de partículas.	84
41	Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 50 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	85

42	Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 100 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	85
43	Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 150 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	86
44	Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 200 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	86
45	Descrição qualitativa do campo de velocidades no plano central do trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 350 $\mu\text{L} - 1\text{min}$, em região de escoamento plenamente desenvolvido. (a) Simulação. (b) Dados experimentais de velocimetria por imagens de partículas.	88
46	Efeito da vazão sobre o perfil de velocidades no trecho curvo entre dois canais do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.	89
47	Validação do modelo computacional do escoamento no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 350 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	89
48	Validação do modelo computacional do escoamento no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 400 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	90
49	Validação do modelo computacional do escoamento no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 450 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	90

50	Imagem bruta do escoamento de partículas de rodamina no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 50 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	91
51	(a) Imagem bruta e (b) imagem média representativa do conjunto levantado para o escoamento de partículas de rodamina no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 250 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	93
52	(a) Imagem bruta, (b) imagem média e (c) diferença entre tais imagens representativas do conjunto levantado para o escoamento de partículas de rodamina no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 350 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	94
53	Validação do modelo computacional do escoamento em um tubo capilar de seção circular e diâmetro de 580 μm para vazões de (a) 280 e (b) 300 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	95
54	Regiões do setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics que apresentam vórtices, identificados pelo critério Q, para vazão de 250 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	96
55	Formação de fluxos secundários no trecho entre dois canais consecutivos do setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics. para vazões de alimentação de (a) 12,5; (b) 125; (c) 500 e (d) 2000 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	97
56	Adimensionais do escoamento no setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.	98
57	Distribuição do traçador na junção em T vista pelos mapas de sua fração mássica em planos (a) paralelo e (b) ortogonais à direção de escoamento principal para vazão de alimentação de 12,5 $\mu\text{L} - 1\text{min}$. . .	100

58	Distribuição do traçador na junção em T vista pelos mapas de sua fração mássica em planos <i>(a)</i> paralelo e <i>(b)</i> ortogonais à direção de escoamento principal para vazão de alimentação de 2000 $\mu\text{L} - 1\text{min}$. . .	101
59	Fluxos secundários induzidos pela junção em T para as vazões de <i>(a)</i> 12,5 e <i>(b)</i> 2000 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	102
60	Influência dos fluxos secundários na mistura no canal central da junção em T vista através da fração mássica de traçador em planos ortogonais à direção principal do escoamento na junção.	103
61	Distribuição de um traçador não-reativo injetado na terceira alimentação do microrreator proposto pelo IPEN para vazões de <i>(a)</i> 12,5 e <i>(b)</i> 250 $\mu\text{L} - 1\text{min}$	105

LISTA DE TABELAS

1	Propriedades de transporte do fluido simulado (GREEN; PERRY, 2008).	75
2	Condições de contorno e cenários para o levantamento dos campos de velocidade dos microdispositivos analisados.	75
3	Condições de contorno e cenários para o levantamento dos campos de concentração de traçadores na junção em T.	76
4	Condições de contorno e cenários para o levantamento dos campos de concentração de traçadores no microrreator projetado pelo IPEN. . . .	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAD	Projeto assistido por computador (<i>computer aided design</i>)
CESQ	Centro de Engenharia de Sistemas Químicos
CFD	Fluidodinâmica computacional (<i>computational fluid dynamics</i>)
DRIE	Gravação profunda por íons reativos (<i>deep reactive ion etching</i>)
DTR	Distribuição de tempos de residência
EDM	Usinagem por microdescargas elétricas (<i>micro electro discharge machining</i>)
FDM	Modelagem por deposição fundida (<i>fused deposition modeling</i>)
i3DP	Impressão tridimensional a jato de tinta (<i>inkjet 3D printing</i>)
LIF	Fluorescência induzida por laser (<i>laser induced fluorescence</i>)
LIGA	Processo de litografia, conformação elétrica e moldagem (<i>Lithographie, Galvanoformung, Abformung</i>)
PIV	Velocimetria por imagens de partículas (<i>particle image velocimetry</i>)
PDMS	Polidimetilsiloxano
SAR	Divisão e recombinação (<i>split and recombine</i>)
SLA	Estereolitografia (<i>stereolithography</i>)
UV	Radiação ultravioleta
2PP	Polimerização por dois fótons (<i>Two-photon polymerization</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

D_h	Diâmetro hidráulico (m)
D_i	Difusividade do i -ésimo componente no fluido ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
Dn	Número de Dean (adimensional)
j	Fluxo difusivo mássico ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
L	Comprimento de entrada (m)
p	Pressão (Pa)
Re	Número de Reynolds (adimensional)
S	Termo fonte de uma propriedade
t	Tempo (s)
u	Velocidade instantânea do fluido (m s^{-1})
x	Fração mássica de um componente (adimensional)
x_j	Coordenadas espaciais x, y, z na notação de Einstein

Símbolos gregos

μ	Viscosidade dinâmica do fluido (Pa s)
ν	Viscosidade cinemática do fluido ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
ρ	Densidade (kg m^{-3})
τ	Tempo espacial (s)

SUMÁRIO

1	Introdução	20
1.1	Objetivos	21
1.2	Motivação	22
1.3	Justificativa	24
1.4	Estrutura do documento	25
2	Revisão da literatura	27
2.1	Microrreatores e a indústria de processos	27
2.2	Fabricação de microrreatores	28
2.2.1	Gravura úmida	31
2.2.2	Ablação a laser	33
2.3	Técnicas de caracterização do escoamento em microrreatores	35
2.3.1	Análise de micromistura	37
2.3.2	Distribuição de tempos de residência	41
2.3.3	Técnicas de imageamento	45
2.4	Análise numérica de microdispositivos	52
3	Materiais e métodos	69
3.1	Contextualização do trabalho	69
3.2	Dispositivos microfluídicos analisados	72

3.3	Condições gerais das simulações	74
3.4	Construção das malhas	74
3.5	Obtenção dos campos de velocidade e de concentração de traçadores .	75
3.6	Validação das simulações do campo de velocidades	76
4	Resultados e discussões	79
4.1	Avaliação da convergência de malhas	79
4.2	Tendências do campo de velocidades e validação das simulações . . .	81
4.3	Efeitos da microfluídica	96
4.3.1	Campo de velocidades nas junções em T	98
4.3.2	Efeito combinado das curvas e dos misturadores em T	104
5	Conclusões e recomendações	106
5.1	Conclusões do trabalho	106
5.2	Recomendações para trabalhos futuros	107
	Referências	109

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de microfabricação impulsionaram mudanças na arquitetura de equipamentos da indústria de processos químicos. A miniaturização de reatores era tradicionalmente aplicada na produção de pequenos reatores de refluxo para teste de desempenho de catalisadores. Com a aplicação de técnicas de microeletrônica, surgiram reatores e misturadores com dimensões características inferiores a milímetros. Estes sistemas facilitam a integração de sistemas de controle e de métodos analíticos de grande resolução em linha, conferindo-lhes potencial para aplicações com performance superior aos sistemas macroscópicos convencionais e aumentar a produtividade da indústria de processos químicos (JENSEN, 2001).

Microrreatores são reatores fabricados com métodos de microtecnologia e engenharia de precisão cujos canais têm dimensões da ordem de micrometros, projetados para induzir e explorar os fenômenos de microfluídica. A redução das dimensões lineares dos canais aumenta o gradiente de uma dada propriedade física, como a temperatura, a densidade, a concentração ou a pressão. Dessa forma, o transporte de calor, de massa e os fluxos difusionais por unidade de volume ou de área aumentam com o uso de microrreatores. Friedrich et al. (1997), p.ex., registraram coeficientes de troca térmica na faixa de $25\,000\text{ W m}^{-2}\text{ K}^{-1}$ em microtrocaadores de calor, uma ordem de grandeza maior que os valores típicos para trocaadores de calor convencionais.

Outra consequência da diminuição da espessura da camada de fluido é o aumento da área superficial do sistema, i.e., a razão entre a área de superfície do fluido e seu

volume. Ela pode variar entre 10 000 a 50 000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, enquanto em tanques de laboratório e industriais ela não excede 1000 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ e 100 $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$, respectivamente (EHRFELD; HESSEL; LOWE, 2000). Isso torna os microcanais convenientes para processos multifásicos e catalíticos também, dentre os quais vale destacar as reações de hidrogenação, fluoração direta, sulfonação e bromação (GUNTHER; JENSEN, 2006).

O *design* de microrreatores é modular graças a seu pequeno volume, geralmente da ordem de microlitros. Para aumentar sua escala de produção, pode ser feita a paralelização das unidades. O acoplamento com sistemas de separação e de análise química em linha permite desenvolver sistemas de síntese em múltiplas etapas, como a síntese de carbamatos pelo rearranjo Curtius de azidas orgânicas realizada por Sahoo, Kralj e Jensen (2007) e a síntese de amidas a partir de álcoois e aminas realizada por Liu e Jensen (2013).

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é compreender as particularidades da fluidodinâmica de sistemas microfluídicos e aplicar a fluidodinâmica computacional (CFD) como ferramenta para simular microrreatores para aplicações de interesse. Particularmente, deseja-se:

- Otimizar o processo de discretização do domínio computacional para simulação de microrreatores através de CFD;
- Compreender a função dos elementos de *design* de microrreatores (junções em T, curvas e trechos retos);
- Caracterizar a distribuição de espécies em um dado microrreator;
- Compreender a influência dos fluxos secundários sobre o processo de mistura em microcanais;

- Validar o modelo computacional dos sistemas microfluídicos utilizando a microvelocimetria por imagens de partículas e avaliar a acurácia desta técnica.

1.2 Motivação

Em comparação com os processos em batelada, opção da maioria das indústrias farmacêuticas e de química fina, os processos contínuos reduzem o tempo de operação eliminando o tempo de carga e limpeza requeridos pelos primeiros. São também de fácil automação, permitem constância dos parâmetros de reação (temperatura, quantidade de reagentes e solventes, etc.) e reprodutibilidade (WEGNER; CEYLAN; KIRSCHNING, 2011; REMACHA, 2014). Os microrreatores foram concebidos para operar de forma contínua e, segundo Robenge et al. (2005), têm potencial para elevar a produtividade de indústrias: estudos de reações de síntese mostraram que cerca de 50% delas teria melhor rendimento em sistemas contínuos, e, para esta fração, a maioria seria beneficiada com um microrreator.

Os microdispositivos não só intensificam o transporte de calor e de massa, como também a eficiência de mistura dos fluidos. Hessel e Lowe (2005) reportam que o tempo de uma reação Aldol caiu de horas para minutos ao substituírem reatores de laboratório em batelada por microrreatores. Além disso, permitem condições de reação extremas e dificilmente suportadas por reatores convencionais e são seguros devido às pequenas quantidades manipuladas durante os processos, tornando-os interessantes para estudos de cinética e reações com espécies tóxicas ou explosivas (HASWELL et al., 2001).

A integração entre microrreatores e equipamentos de análise miniaturizados (*micro total analysis systems*) permite reunir a fabricação, operações unitárias de separação e purificação e caracterização de amostras em pequenos espaços. Os seguintes exemplos ilustram como a microtecnologia revolucionará a concepção de plantas químicas:

- Ela permite reduzir drasticamente o tamanho da planta. Krummradt, Kopp e Stoldt (2000), p.ex., trabalharam em parceria com a Merck KGaA e verificaram que um reator batelada de 6 000 L empregado para uma síntese organometálica poderia ser substituído por cinco *mixers* miniaturizados, com volume de poucos mililitros cada, melhorando a seletividade e a segurança do processo;
- A associação de diversos módulos em paralelo (ou o desligamento de unidades), como num sistema LEGO®, viabiliza rápida adaptação para variações de demanda. A flexibilidade é tamanha que permite a criação de plantas móveis e produção *on-site* de compostos como peróxido de hidrogênio e óxido de etileno (VOLOSHIN; LAWAL, 2007).

O desenvolvimento de novos processos exige experimentos em escala de bancada que são limitados pelo alto custo dos reagentes e aspectos de segurança que podem ser resolvidos por microrreatores. Como eles operam em condições já otimizadas, o tempo de desenvolvimento de um processo do laboratório até a produção comercial é otimizado e com menor produção de espécies indesejáveis (HARTMAN; JENSEN, 2009). A filosofia do desenvolvimento de processos também tende a se modificar com as novas tecnologias. A demanda por uma aplicação determina as reações de interesse e as especificações do produto desejado. A cinética do processo controla a elaboração de protótipos virtuais de microcanais cuja fluidodinâmica permita otimizar o curso da reação. Com as técnicas modernas de simulação, dentre as quais se destaca a fluidodinâmica computacional, é possível desenvolver um microrreator para validar a construção dos módulos do equipamento final. Em suma, a reação (ou o processo) se torna preponderante sobre o reator (Figura 1), simplesmente porque o reator já é concebido de maneira otimizada para permitir a melhor performance do processo (HESSEL; HARDT; LOWE, 2004).

Figura 1 – Abordagem *bottom-up* atual (dominância dos equipamentos) e perspectiva da futura visão *top-down* (dominância do processo) no desenvolvimento de processos químicos [Adaptado de Hessel, Hardt e Lowe (2004)].

Adaptado de Hessel, Hardt e Lowe (2004)

1.3 Justificativa

O volume de um microrreator é grande o suficiente para que não ocorra interação significativa com os reagentes a nível molecular. Seu impacto se deve à intensificação

dos fenômenos de transporte, de modo que os benefícios trazidos à Engenharia Química são os maiores atrativos para pesquisas na área (EHRFELD; HESSEL; LOWE, 2000).

Os equipamentos microtecnológicos devem influenciar o futuro da indústria de processos. Logo, a compreensão e a avaliação apropriada do escoamento e da mistura em microrreatores são cruciais para seu projeto e otimização. Kumar, Paraschivoiu e Nigam (2011) destacam dois pontos:

- O *design* de microrreatores depende do regime de escoamento (laminar, turbulento ou de transição), da estrutura do campo de velocidades (como a existência de fluxos secundários) e correlações de perda de carga. Todavia, há controvérsias sobre a validade das correlações;
- A mistura é outro fenômeno importante nos microrreatores. Na última década, um grande número de *designs* para microcanais foi desenvolvido, abrindo espaço para investigações sobre sua influência para aplicações de interesse.

A fluidodinâmica computacional (CFD) é uma ferramenta adequada para a análise de microrreatores. Sua vantagem é lidar com a tridimensionalidade dos balanços de quantidade de movimento, de massa e de energia e permitir avaliar a influência da geometria dos canais e dos parâmetros operacionais sobre o processo reativo apenas com protótipos virtuais.

1.4 Estrutura do documento

O Capítulo 2 apresenta a revisão da literatura. A primeira parte trata dos processos de construção de microrreatores. Em seguida, apresentam-se as principais técnicas de caracterização do escoamento e trabalhos desenvolvidos na área de simulação.

O Capítulo 3 trata da descrição dos sistemas estudados e das simulações propostas. Indicam-se os detalhes gerais do método numérico adotado, como seu critério de convergência, a forma de construção das geometrias em CAD (*computer aided design*) e das malhas, o esquema de acoplamento pressão-velocidade e do tratamento do termo de advecção. A análise fluidodinâmica dos microrreatores é proposta detalhando suas geometrias dos componentes estudados e as vazões ensaiadas.

O Capítulo 4 traz os resultados e discussão das simulações. Apresenta-se a investigação da convergência de malhas e o padrão fluidodinâmico de cada microssistema. As predições numéricas são comparadas com dados experimentais para validar o modelo computacional e fornecer os princípios básicos da fluidodinâmica em microdispositivos. Para compreender o papel de cada tipo de elemento existente num microrreator, como as curvas, as junções em T e os trechos retos, discute-se a distribuição de traçadores não-reativos em cada microssistema.

O Capítulo 5 encerra o presente trabalho com um resumo de suas principais conclusões e recomendações para sua continuação em estudos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Microrreatores e a indústria de processos

Os equipamentos microfluídicos devem influenciar o futuro da indústria de processos. A compreensão do escoamento e da mistura que neles ocorrem é fundamental para seu projeto e otimização. Há controvérsias na literatura sobre as correlações de perda de carga, de modo que a contribuição experimental de vários autores é bem-vinda (KUMAR; PARASCHIVOIU; NIGAM, 2011). O interesse despertado é tal que o número de publicações relacionadas a microdispositivos e registradas no ISI Web of Science cresceu de 119 em 2000 para 574 em 2017.

Outro desafio para a adoção de microrreatores pelas indústrias químicas é sua aceitação (HARTMAN; JENSEN, 2009). Os sistemas em batelada são tradicionalmente empregados nesse ambiente e foram empregados com sucesso em experimentos para aumento de escala para suprir demandas industriais. Por outro lado, microrreatores operam de forma contínua, emulando o *design* de muitos reatores industriais e facilitando o aumento de escala. O trabalho conjunto de cientistas e engenheiros é a chave para selecionar o melhor projeto de microrreator para cada reação de interesse. Uma vantagem é a facilidade de acoplá-los com operações unitárias contínuas, como filtração e destilação, facilitando a extração de dados cinéticos e otimização de processos. É importante observar a necessidade de manutenção para evitar entupimento dos canais e equalizar a distribuição de fluxos para evitar queda de performance de microrreatores em série (ZLOKARNIK, 2004; SABER; COMMENGE; FALK, 2010)

2.2 Fabricação de microrreatores

Os pré-requisitos de um processo de fabricação microtecnológica são a destreza em produzir dimensões pequenas, precisas e, em particular, a criação de estruturas tridimensionais. A tridimensionalidade é de importância fundamental na microfluídica, já que seus efeitos de mistura são induzidos por estruturas com elevada razão de aspecto, i.e., com uma dimensão muito maior que as demais (EHRFELD; EHRFELD, 2001). Microdispositivos podem ser fabricados com diversos tipos de materiais, como metais e ligas metálicas, vidro, cerâmica, plásticos e materiais semicondutores (como o silício). A escolha do material de construção é guiada pelas condições de operação, pelas reações a serem conduzidas e pelo custo de fabricação, influenciado pela quantidade de dispositivos a serem produzidos e pela precisão necessária.

Figura 2 – Exemplos de microrreatores fabricados em (a) metal, (b) cerâmica, (c) polidimetilsiloxano (PDMS), (d) vidro e (e,f) silício. [Reproduzido de Hartman e Jensen (2009).]

A prototipagem rápida impulsionou a adoção de polímeros na construção de microrreatores, principalmente de polidimetilsiloxano (PDMS) e SU-8, uma resina epóxi a base de bisfenol A dissolvido em um solvente orgânico e com adição de sais de triarilsulfônio/hexafluorantimonato [Figura 2(c)] . Apesar de serem dissolvidos por alguns solventes orgânicos, a adição de flúor nas cadeias tem aprimorado sua estabilidade frente a tais agentes, embora a operação a pressões elevadas seja limitada pela fraca aderência entre vidro e polímeros à base de flúor (XIA; WHITESIDES, 1998; LEE; PARK; WHITESIDES, 2003). Tais características dificultam a produção em larga escala de microrreatores de PDMS puro (WAHEED et al., 2016). O uso de microrreatores de vidro [Figura 2(d)] é difundido para reações de síntese orgânica.

Microcanais metálicos [Figura 2(a)] são indicados para reações em altas temperaturas e pressões conduzidas sem a presença de ácidos fortes (EHRFELD; HESSEL; LOWE, 2000; JAHNISCH et al., 2004). Cerâmicas [Figura 2(b)] são inertes e termicamente estáveis, mas sua construção requer cuidados devido à competição entre a expansão térmica durante a queima e a contração posterior ao resfriamento (KNITTER et al., 2001).

O silício pode ser ligado a moléculas de Pyrex aplicando corrente elétrica em placas destes materiais. O processo mantém a rigidez das placas e preserva as ranhuras superficiais (ALBAUGH; CADE; RASMUSSEN, 1988), de modo que é possível criar canais transparentes, aspecto importante para aplicações biológicas, e resistentes a elevadas temperaturas e pressões. O elevado coeficiente de troca térmica facilita o controle da temperatura. As maiores desvantagens deste material são o custo e o ataque por bases fortes (HARTMAN; JENSEN, 2009).

A fabricação de um microdispositivo normalmente envolve várias técnicas e processos auxiliares para tratamento de superfícies dependendo da precisão requerida, como mostra a Figura 3. As principais técnicas de fabricação são:

- combinação de litografia, conformação elétrica e moldagem (processo LIGA);
- gravura úmida em vidro, folhas de metal e de silício(*wet etching*);
- gravura a seco (*dry etching*) usando plasma de baixa pressão ou feixes de íons (*deep reactive ion etching*);
- ablação a laser;
- impressão tridimensional (3D);
- micromoldagem;
- fresagem, estampagem, serragem e furação adaptadas à engenharia de precisão;

- usinagem por microdescargas elétricas (*micro electro discharge machining*, EDM).

Para selecionar uma técnica, é necessário considerar os custos e o tempo de processamento, o material desejado e a precisão necessária. A capacidade de produção em massa também interfere, justificando o emprego de métodos mais caros para construir microrreatores para síntese de produtos com alto valor agregado. As seções a seguir detalham as principais técnicas de fabricação dos microrreatores investigados neste trabalho.

Figura 3 – Diagrama de tecnologias de fabricação para microrreatores em função das dimensões características que conseguem gerar com precisão. [Adaptado de Ehrfeld, Hessel e Lowe (2000).]

2.2.1 Gravura úmida

A gravação úmida de silício foi o primeiro processo viável de fabricação de componentes micromecânicos (JAMES; TERRY; BARTH, 1993). O processo é baseado na diferença de velocidade de gravura em função da direção cristalina e da substância de gravura. Ele pode ser automatizado para produção em pequena escala, porém esbarra

no custo elevado dos equipamentos e na necessidade de uma sala limpa para realizá-lo.

A Figura 4 mostra que geometrias simples como ranhuras, canais e membranas podem ser feitas por padrões de parada na gravura gerados por litografia em tecnologias de filme fino em *wafers* de silicone. Esta lógica de construção também foi empregada para produzir válvulas e mixers para aplicações analíticas em sistemas de micro análise total (*micro total analysis systems*, μ -TAS) (SHOJI; ESASHI, 1994). Microestruturas em vidro podem ser feitas por litografia tradicional ou por uma variante do processo usando *wafers* feitos de vidro fotossensível. No segundo caso, os *wafers* são expostos à radiação UV através de uma máscara de quartzo. As partes residuais cristalizadas são posteriormente removidas com aplicação de ácido fluorídrico (HF) (Figura 5).

Figura 4 – Seção transversal de um microextrator feito por camadas gravadas de silício e de vidro. [Reproduzido de Robins et al. (1997).]

A maioria dos materiais permite somente a gravação isotrópica devido ao desgaste lateral da camada de sacrifício, de modo que a profundidade dos canais é relativamente baixa frente a outras técnicas. Esta restrição é contornada pela gravação úmida anisotrópica de materiais monocristalinos como o silício, pois a velocidade de gravação depende da orientação no cristal. As principais vantagens do uso de vidro em microrreatores para aplicações químicas e bioquímicas são a resistência à temperatura, a ataques químicos e a biocompatibilidade (PHAPAL; SUNTHAR, 2013).

Figura 5 – (a) Fotografia e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de um micro-trocador de calor de FOTURAN® fabricado por gravação úmida. [Reproduzido de Ehrfeld, Hessel e Lowe (2000).]

2.2.2 Ablação a laser

As técnicas de usinagem a laser são convenientes para a produção de microestruturas tridimensionais já que, ao contrário dos processos que usam máscaras, elas permitem conformação direta na direção vertical e em materiais transparentes (SALIMINIA et al., 2006). Isto reduz o tempo de transferência de um *design* em CAD para a fabricação, caracterizando a chamada prototipagem rápida, e facilita a produção em massa de microrreatores (BERTSCH et al., 2000). Os principais parâmetros que interferem na fabricação a laser são a velocidade linear do feixe de laser, de sua potência e do número de passagens do feixe sobre o substrato. Na Figura 6 demonstra-se o processo de fabricação por ablação: os feixes são deslocados ao longo do comprimento dos canais e depois são deslocados lateralmente, fazendo uma nova passagem na direção longitudinal em sentido contrário.

(a)

(b)

Figura 6 – (a) Arranjo experimental para fabricação de microrreatores por ablação a laser. (b) Esquema de varredura do feixe de laser ao longo do processo de ablação. O feixe se movimenta longitudinalmente, é deslocado lateralmente e faz o percurso em sentido contrário. [Reproduzido de Zhou et al. (2014).]

Zhou et al. (2014) verificaram o efeito dos parâmetros de ablação sobre a construção de microcanais em folhas de cobre de 2 mm de espessura. Os autores observaram que a velocidades baixas de passagem do feixe produziram canais com mais protuberâncias e rachaduras, além da seção transversal ficar com formato de um trapézio isósceles em função da menor quantidade de passagens do laser nas bordas dos canais devido ao movimento do feixe (Figura 7). Aumentando a potência do laser, foi possível

gerar canais mais profundos e com seção transversal melhor definida.

Figura 7 – Microcanais fabricados por ablação a laser: (a) imagem óptica; (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura; (c) resultados de perfilometria e (d) demonstração da largura dos canais [Reproduzido de Zhou et al. (2014).]

2.3 Técnicas de caracterização do escoamento em microrreatores

As dimensões reduzidas dos microrreatores elevam sua superfície específica e, por consequência, reduzem as distâncias para transporte de massa e de calor. Elas também levam à operação em regime laminar para evitar perda de carga elevada (KANARIS; MOUZA, 2011), que pode causar falhas por fratura em sistemas feitos de PDMS e defeitos em bombas do tipo seringa (NGUYEN; WU, 2005). No escoamento laminar a mistura seria dependente da difusão das espécies. Para aprimorá-la são explorados fenômenos induzidos pela geometria dos canais, como os fluxos secundários, a lami-

nação de camadas de fluido e a convecção caótica (AREF, 2002; JIANG et al., 2004; MANSUR et al., 2008).

Lee et al. (2016) revistaram propostas de manipulação da geometria de micro-misturadores elaboradas nos últimos cinco anos para induzir efeitos de convecção caótica e assim melhorar a mistura em escoamentos com baixo número de Reynolds ($0 < Re < 100$). As técnicas relevantes para validação monitoram um traçador ao longo do microrreator. A principal estratégia de construção dos mostradores foi a adoção de unidades repetitivas com variação na seção transversal dos canais ao longo do percurso do fluido para provocar divisão, alongamento e quebra do escoamento (*stretching and folding*). Dentre os misturadores com padrão de escoamento bidimensional (todos os canais na mesma cota), vale destacar as seguintes geometrias:

- sistemas convergente-divergentes: induzem fluxos secundários ao causarem expansão e contração da seção transversal. Em sistemas com geometrias senoidais, canais com razão de aspecto elevadas propiciaram menor perda de carga e melhor mistura. Estudos com escoamentos pulsáteis revelaram que a interface entre os fluidos pode ser modificada pela fase entre as correntes de injeção, elevando a mistura quando as correntes são injetadas defasadas de 180° entre si;
- sistemas de divisão e recombinação (*planar split-and-recombine*, PSAR): dividem o escoamento em cada unidade através de canais em serpentina ou de estruturas cilíndricas no meio da unidade, de forma que os canais após a divisão tenham ou não a mesma largura. A curvatura induz fluxos secundários e na junção entre as unidades ocorre formação de vórtices que permitem índices de mistura acima de 0,9;
- sistemas com barreiras internas: a colocação de obstáculos dentro dos canais, como paredes transversais ou reentrâncias (“espinha de peixe”), permite a geração de vórtices em canais retos sem curvas

Para sistemas com canais em diferentes cotas, há diversas possibilidades para aprimorar a mistura. Canais em formato de espirais sobrepostas mantêm os vórtices de Dean ao longo de todo o misturador, com eficiência de mistura de até 99% num comprimento de 2400 μm . A estratégia de divisão e recombinação (SAR) combinada com mudança de cotas permite gerar turbulência com baixo Re na junção entre as unidades, que pode depois ser atenuada. As estruturas de Tesla também vêm sendo estudadas e exibiram índices de mistura de até 0,97 com vazões na faixa de 0,015 a 15 $\mu\text{L s}^{-1}$.

Dependendo de como se obtém a concentração do traçador, podemos considerar dois grupos de técnicas: as baseadas em controle de entrada/saída e as de imageamento dos microcanais. O primeiro grupo abrange as técnicas de distribuição de tempos de residência (DTR) e de quantificação da micromistura nos canais. Já o segundo inclui as técnicas de fluorescência induzida por laser (*laser induced fluorescence*, LIF) e a velocimetria por imagens de partículas (*particle image velocimetry*, PIV).

2.3.1 Análise de micromistura

A forma mais simples de caracterizar a micromistura é visualizar o escoamento de um traçador injetado num líquido e misturado a uma corrente pura do mesmo líquido puro. O aparato experimental é simples, porém exige canais transparentes e leva em conta a coloração média exibida na superfície dos mesmos, podendo mascarar escoamento de camadas não-misturadas na direção vertical (COMMENGE; FALK, 2011).

A segunda opção para quantificar a micromistura são reações químicas competitivas. A reação clássica de Villiermaux-Dushman é baseada na competição entre as seguintes reações:

A reação 2.2 é uma reação redox rápida, com escala de tempo da ordem do processo de

micromistura, porém é lenta frente à reação 2.1, que é uma neutralização. Para aplicar o método, mistura-se duas soluções:

- uma solução contendo ânions iodeto (I^-) e iodato (IO_3^-) em um meio com ácido bórico H_3BO_3 em tampão com íons $H_2BO_3^-$;
- uma solução de ácido sulfúrico para fornecer cátions H^+ às duas reações. O ácido deve ser colocado em quantidade em relação aos ânions borato (BO_3^{3-}).

Caso a mistura seja ideal, os cátions provenientes do ácido sulfúrico serão consumidos pela primeira reação e não ocorrerá a segunda reação, já que a quantidade de íons H^+ é suficiente para parear todos os ânions borato. Por outro lado, se a mistura não for eficiente, surgem regiões com concentração excessiva de H^+ sem íons borato livres. Viabiliza-se a ocorrência da reação de redução do iodeto a iodo. A formação de iodo é então uma medida do estado de segregação do sistema. Por sua vez, o iodo reage com os ânions iodeto numa reação de equilíbrio quase instantânea:

A formação dos íons triiodeto (I_3^-) é conveniente porque eles são facilmente quantificados por um espectrofotômetro na região de 353 nm (FOURNIER; FALK; VILLERMAUX, 1996).

Outra reação aplicada na caracterização do estado de agregação e muito empregada em sistemas de polimerização é a reação de Bourne (KUNOWA et al., 2007), uma competição entre a hidrólise alcalina de cloroacetato de etila ($ClCH_2COOC_2H_5$) e a neutralização entre ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH):

A reação de hidrólise [Eq. (2.4)] é lenta frente à neutralização e a quantidade de etanol (C_2H_5OH) formada é relacionada à falta de mistura no microrreator. O etanol pode ser quantificado por cromatografia gasosa.

No caso da reação de Villiermaux existe a possibilidade da reação lenta prosseguir na própria amostra e mascarar a qualidade real da micromistura no reator (EHRFELD et al., 1999b). Torna-se mais apropriado o uso de sistemas de análise em linha (FALK; COMMENGE, 2010).

Krupa et al. (2014) investigaram a micromistura em um *micromixer* em T com canais de injeção perpendiculares ao canal central e não alinhados com a sua extremidade. A largura dos canais de injeção variou entre 0,5 a 1 mm, enquanto a profundidade de todos os canais variou entre 1 e 6 mm. A vazão de alimentação dos canais de entrada foi manipulada de modo que o número de Reynolds (Re) nos canais de entrada variasse entre 300 e 3000. Os autores utilizaram um esquema de reação semelhante aos discutidos anteriormente, porém com três reações competitivas entre 1- e 2-naftol e ácido sulfanílico diazotado. Para quantificar a mistura, foram feitas leituras da absorbância de um dos produtos da reação lenta usando um espectrofotômetro acoplado em linha. O tempo de micromistura foi menor para Re crescente e para canais mais profundos. Por outro lado, a mistura fica estagnada acima de $Re = 1500$, característica da geometria ensaiada.

Zhendong et al. (2012) também analisaram um *micromixer* em T, porém fabricado em aço inox e com um canal de entrada na posição horizontal e o outro na direção vertical, como ilustrado na Figura 8(a). A caracterização da mistura foi feita através da reação de Villiermaux-Dushman com análise em linha da concentração de I_3^- e através da simulação do escoamento de água e de um traçador inerte usando a fluidodinâmica computacional (CFD). Pelas vazões ensaiadas, os autores empregaram o modelo $k - \epsilon$ já que os valores de Re eram superiores a 1500. Da mesma forma que Krupa et al. (2014), foi observado que o aumento da vazão melhora a micromistura. A Figura 8(b)

mostra o índice de mistura em função da vazão, junto com contornos da viscosidade turbulenta. No ponto de junção dos canais ocorreu aumento da viscosidade turbulenta, e a extensão desse aumento para além do ponto de mistura se prolongava para as maiores vazões, indicando a importância dos fluxos turbulentos para homogeneizar a distribuição de espécies no canal de mistura. Pela orientação dos canais de entrada, um efeito interessante ocorreu: o aumento da largura de um dos canais de entrada não causava impacto significativo sobre a mistura, o que significa que é interessante operar com canais maiores para aumentar a capacidade de processamento e diminuir a perda de carga (já que as velocidades ficam mais baixas para Re constante).

(a)

(b)

Figura 8 – (a) Geometria do *micromixer* analisado por Zhendong et al. (2012) e (b) efeito da vazão sobre o índice de mistura e a viscosidade turbulenta ao longo dos canais. Valores do índice de mistura próximos de 1 indicam micromistura perfeita. [Reproduzido de Zhendong et al. (2012).]

2.3.2 Distribuição de tempos de residência

Em equipamentos reais, é possível que o escoamento se desvie dos padrões ideais. Para levar isso em conta, tem sido adotada a distribuição dos tempos de residência (DTR) do material escoando no reator. A ideia de usar a DTR na análise da performance de reatores químicos foi proposta num artigo pioneiro de MacMullin e Weber, mas só foi organizada de forma estruturada por Danckwerts (1958). Num reator tubular ideal, todos os átomos permanecem o mesmo intervalo de tempo em seu interior; o mesmo ocorre num reator em batelada. Esse tempo é chamado de tempo de residência no reator.

Os reatores citados acima são os únicos em que todos os átomos em seu interior têm o mesmo tempo de residência. Nos outros tipos, os vários átomos alimentados ficam diferentes tempos dentro do reator, i.e., existe uma distribuição de tempos de residência do material no reator. Considere um CSTR: a alimentação introduzida em qualquer instante é considerada como completamente misturada ao material que já estava em seu interior. Assim, alguns átomos que entram num CSTR saem quase que imediatamente, pois o fluido é retirado continuamente; outros ficam lá um grande espaço de tempo. A maioria dos átomos, como esperado, deixa o reator num tempo próximo ao tempo médio de residência.

A DTR é representada pela função de distribuição $E(t)$. Ela é definida como

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (2.6)$$

sendo $C(t)$ a concentração de uma espécie (traçador, p.ex.) na saída do reator. A quantidade $E(t) dt$ é a fração de fluido saindo do reator que gastou tempo entre t e $t + dt$ em seu interior, e dessa forma, $\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$ (i.e., em algum momento todo o fluido sai do reator).

O modo mais simples de encontrar a DTR de um reator é usar um traçador não-

reativo. Ele pode ser injetado na forma de um pulso, de um degrau, de uma entrada periódica ou randomicamente. Nas injeções tipo pulso, uma quantidade fixa de traçador é injetada instantaneamente na corrente de entrada do reator. A concentração de saída é medida como uma função do tempo. Fogler (2006) recomenda que o traçador tenha a mesma densidade que o fluido principal e que não seja adsorvido.

Trachsel et al. (2005) avaliaram a DTR de um microrreator fabricado em PDMS por litografia considerando escoamento em fase líquida e um escoamento heterogêneo gás-líquido. Na etapa de construção foi criado um reservatório embutido no microrreator para armazenar o traçador, uma solução de rodamina B, visto na Figura 9(a). A injeção do traçador foi feita através de um pulso de 100 nL dado em 2 s por um atuador piezoelétrico: a cobertura do microrreator forma uma membrana que era defletida pelo atuador [Figura 9(b)]. Como o tempo de residência variou entre 60 e 100 s, o pulso pôde ser considerado próximo à função delta de Dirac. A concentração de traçador foi monitorada em três pontos, a 20, 149 e 1063 mm a jusante do ponto de injeção, utilizando microscopia de fluorescência. Tanto para escoamento homogêneo quanto para gás-líquido, as curvas de DTR da Figura 10 tiveram padrão mais próximo ao de um escoamento pistonado para a maior distância percorrida pelo traçador. Para os pontos mais próximos do ponto de injeção, observou-se assimetria da curva, indicando que a dispersão de material é inversamente proporcional ao comprimento do canal.

(a)

(b)

Figura 9 – (a) Vista superior do microrreator projetado por Trachsel et al. (2005) para investigar o escoamento líquido-gás. (b) Seção transversal do dispositivo piezoelétrico de injeção do traçador acoplado ao microrreator [Reproduzido de Trachsel et al. (2005).]

(a)

(b)

Figura 10 – Distribuições de tempos de residência observadas por Trachsel et al. (2005) para escoamento em um microrreator de PDMS e injeção de traçador em pulso em (a) escoamento apenas na fase líquida e (b) escoamento gás-líquido. As curvas (A), (B) e (C) correspondem a pontos de amostragem a 20, 149 e 1063 mm a jusante do ponto de injeção, respectivamente. [Reproduzido de Trachsel et al. (2005).]

A deposição de asfalto em poços de petróleo leva à acumulação de materiais orgânicos que reduzem o escoamento pelo reservatório. Para estudar o mecanismo de deposição emulando um meio rochoso, Hu e Hartman (2014) construíram um microrreator de leito recheado com volume total de 45 μL fazendo um *wafer* de silício e Pyrex por DRIE. O escoamento no microrreator foi caracterizado por sua DTR, obtida pela injeção de um pulso de 1 μL de uma solução de 20% em volume de acetona em *n*-heptano. Os autores construíram uma célula óptica mostrada na Figura 11(a) usando capilares de quartzo e fibra óptica adquiridas da Ocean Optics. A vazão de solvente (*n*-heptano) foi mantida em 40 $\mu\text{L min}^{-1}$ e a leitura de absorbância foi feita em 277 nm para maximizar a razão entre o sinal e o ruído. Os ensaios foram realizados com o microrreator vazio e com o reator com um leito com porosidade de ca. 40%. As curvas de DTR obtidas (Figura 12) indicam que ocorre recirculação no reator vazio, já que o pico da curva está deslocado para a direita em relação ao da curva para o leito poroso. Há também menor dispersão axial ao preencher o reator com partículas.

Figura 11 – Arranjo experimental elaborado por Hu e Hartman (2014) para investigar a deposição de asfalto em meios rochosos através de microrreatores. (a) Diagrama da aparelhagem para levantamento da distribuição de tempos de residência do microrreator. (b) Loop de 1 μL para pulso de traçador. (c) Célula de fluxo construída para espectrofotometria em linha.[Reproduzido de Hu e Hartman (2014).]

Figura 12 – Distribuição de tempos de residência do microrreator de Hu e Hartman (2014) com leito vazio ($E\mu\text{PBR}$) e com leito poroso (μPBR) para estudo de deposição de asfalto. (a) Evolução temporal da absorbância na saída do microrreator. (b) Distribuição adimensionalizada. [Reproduzido de Hu e Hartman (2014).]

2.3.3 Técnicas de imageamento

A fluorescência induzida por laser (LIF) e a velocimetria por imagens de partículas (PIV) são técnicas não-intrusivas de caracterização do escoamento em microrreatores. Partículas fluorescentes são adicionadas como traçadores. Para obter os campos de velocidade, o sistema de PIV adquire duas imagens sucessivas utilizando uma câmera CCD, separadas por um intervalo de tempo conhecido. Cada imagem é dividida em um certo número de células, chamadas de áreas de interrogação. O deslocamento médio de cada partícula é determinado a partir de uma função de autocorrelação entre as duas imagens. As principais peculiaridades do PIV para aplicações em microfluídica são as seguintes (WERELEY; GUI; MEINHART, 2002; HOFFMAN; SCHLUTER; RABIGER, 2009):

- é necessário fazer a iluminação volumétrica do microrreator, i.e., ele é iluminado por baixo e a radiação de fluorescência é detectada por um microscópio posicionado acima do microrreator devido à difração que ocorreria caso a iluminação fosse lateral;
- As partículas de traçador não podem ser menores que o comprimento de onda do laser utilizado para não invalidar a técnica de espalhamento de luz. Da mesma

forma, concentrações elevadas de partículas podem produzir ruído excessivo devido a partículas fora de foco;

- Caso as partículas tenham diâmetro inferior a $1\ \mu\text{m}$, seu movimento browniano afeta os resultados.

A Figura 13 ilustra um sistema de PIV comercial. Nos ensaios de LIF, analogamente, tratamentos de imagem por funções de autocorrelação podem quantificar o sinal de fluorescência e convertê-lo em mapas de concentração que revelam a tendência de mistura no dispositivo (SINTON, 2004).

(a)

(b)

Figura 13 – Sistema de microvelocimetria por imagens de partículas e fluorescência induzida por laser da Dantec Dynamics: (a) equipamento com laser para iluminação; (b) representação do sistema óptico de fluorescência. [Reproduzido de Dantec Dynamics (2009).]

Sultan et al. (2012) determinaram os regimes de escoamento do *micromixer* analisado por Krupa et al. (2014) através de LIF. Um dos canais de entrada foi abastecido com água e o outro com uma solução de rodamina 6G em água; a concentração do traçador era de $3,5 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$ para que a intensidade de radiação fluorescente fosse linearmente proporcional à concentração. Para $Re = 50$, não houve mistura das correntes na direção paralela ao escoamento, porém para $Re = 300$ houve mistura significativa como se nota na Figura 15. Os autores verificaram com o apoio de simulações em CFD que se forma uma dinâmica de vórtices na direção ortogonal ao escoamento. Quando a água escoar paralelamente à solução de rodamina, a mistura é dominada pela difusão molecular e pelos vórtices de escoamento secundário., sem grande influência dos mecanismos convectivos. Por outro lado, o escoamento acima de $Re = 300$ forma vórtices na interface entre as correntes de forma similar à instabilidade de Kelvin-Helmholtz e confirmadas pela simulação em CFD (Figura 14).

Figura 14 – Mapa de vorticidade de uma das configurações analisadas por Sultan et al. (2012) exibindo a dinâmica de mistura para alimentação das correntes de entrada com $Re = 300$. [Reproduzido de Sultan et al. (2012).]

Figura 15 – Imagens de fluorescência induzida por laser para geometrias de *micromixers* estudadas por Sultan et al. (2012) e alimentação dos canais de entrada com $Re = 50$ (à esquerda) e $Re = 300$ (à direita).[Reproduzido de Sultan et al. (2012).]

Para verificar o efeito da rugosidade das paredes sobre o escoamento em um microrreator, Silva, Leal e Semiao (2008) fizeram experimentos de PIV no trecho reto de um microrreator de testes da Dantec Dynamics, com canais de profundidade de $900\ \mu\text{m}$ e vazão de $1,05\ \text{mL min}^{-1}$. O campo de velocidades foi levantado a partir da injeção de uma solução de vermelho do nilo irradiada por um laser de $575\ \text{nm}$ enquanto escoava. As imagens foram tomadas com intervalo de 100 a $500\ \mu\text{s}$ entre cada uma e, para compor o resultado final, foi considerada a média de 100 imagens. Variando a profundidade do plano de análise, os autores notaram que a rugosidade da parede causava distorção no perfil comparado a simulações em CFD com parede lisa, como indicado na Figura 16. Devido à técnica de construção do microrreator, os efeitos rugosos se manifestavam até cerca de $150\ \mu\text{m}$ das paredes superior e inferior e

causaram deslocamento do ponto de velocidade máxima para posições mais próximas à parede lateral direita. Na região central do microrreator este efeito foi atenuado e as simulações concordaram com os perfis experimentais, embora contornos de velocidade obtidos por PIV revelem que, nesta região, há descontinuidades na distribuição de velocidades causadas pelas deformidades na seção transversal do reator.

Figura 16 – Comparação entre os perfis de velocidade obtidos por velocimetria por imagens de partículas e simulações em CFD para um microrreator de teste da Dantec Dynamics e vazão de vazão de $1,05 \text{ mL min}^{-1}$. [Reproduzido de Silva, Leal e Semiao (2008).]

Hsieh, Lin e Chen (2013) observaram o escoamento em *micromixers* em Y feitos de PDMS para buscar o ângulo entre os canais de entrada e o canal central que propicia a melhor mistura. A velocidade no plano central da junção para Re entre 0,03 e 0,2 foi determinada por PIV utilizando rodamina 6G e tomando imagens a cada $2 \mu\text{s}$. Como se

nota na Figura 18, a zona de contato entre as correntes de entrada cria uma zona morta na região. O apoio de imagens de LIF com rodamina B revelou que essas zonas mortas contribuem para melhorar a mistura ao longo dos canais: quanto maior a zona morta, maior o choque entre as correntes de alimentação e os vórtices tendem a quebrar a corrente de fluido em pequenos turbulhões aumentando assim a área interfacial. Outra conclusão foi que o posicionamento dos canais de entrada em formato de ponta de seta, com ângulo de 60° , propicia a melhor mistura. De forma análoga ao observado por Sultan et al. (2012) para Re baixo, as correntes de alimentação não exibiram mistura na direção paralela ao escoamento em função do choque entre elas, porém os fluxos secundários e difusivos promoveram mistura a $14500\ \mu\text{m}$ da junção entre os canais (Figura 17).

Figura 17 – Distribuição adimensionalizada de uma solução de rodamina na configuração ótima de mistura encontrada por Hsieh, Lin e Chen (2013) para *micromixers* em Y. [Reproduzido de Hsieh, Lin e Chen (2013).]

Figura 18 – Campos de velocidade levantados por Hsieh, Lin e Chen (2013) para diversas configurações de *micromixers* em Y. [Reproduzido de Hsieh, Lin e Chen (2013).]

2.4 Análise numérica de microdispositivos

An et al. (2012) investigaram oito configurações diferentes de microcanais com seção quadrada de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ para verificar qual a mais apropriada para a decomposição catalítica de metano. O escoamento foi simulado para Re entre 100 e 1500 na entrada, correspondendo a velocidades de 1 a 15 m s^{-1} . A convergência de malhas foi atingida para 5×10^5 elementos, embora os autores não explicitem o tipo de elemento adotado. A Figura 19 ilustra algumas das geometrias testadas, que foram divididas em dois grupos: canais em trecho únicos e canais segmentados. Nas geometrias de canais segmentados (como canais paralelos e com conexões oblíquas) a velocidade era maior próximo à entrada e à saída e diminuía no interior do reator, o que pode causar má distribuição de espécies. Os canais em trecho único (como o formato em serpentina) exibiram fração mássica de metano na saída de uma a duas ordens de grandeza menor que nos outros *designs* pelo escoamento uniformizar o espalhamento de espécies. A perda de carga dos canais em trecho único, porém, foi cerca de 30 vezes mais elevada. Os autores verificaram que o formato *pinhole* compensa a má distribuição causada pela segmentação do escoamento aumentando o tempo de residência e a superfície de contato com as paredes, onde a reação ocorreu. Ao ponderar a perda de carga e a performance de reação, o modelo numérico revelou que esta era a melhor geometria para a situação proposta.

Figura 19 – Investigação de geometria ótima conduzida por An et al. (2012) para a degradação catalítica de metano: distribuições de (a) velocidades e (b) fração mássica de metano para arranjos em canais paralelos (à esquerda), em formato *pinhole* (centro) e em segmento único (à direita). [Reproduzido de An et al. (2012).]

Kanaris e Mouza (2011) também lidaram com análise de *designs* de microdispositivos buscando otimizar a geometria de um *micromixer* do tipo *split and recombine* (SAR), no qual o fluxo é dividido e depois re combinado em outro ponto. Os autores consideraram um *mixer* composto de um canal circular que se divide em dois canais circulares menores como se vê na Figura 20(a). Mantendo o formato das seções transversais constante, empregaram simulações em CFD para determinar a influência dos diâmetros dos canais circulares maior e menor e de Re sobre a mistura. A qualidade da mistura foi representada pelas curvas de DTR calculadas através de uma simulação lagrangeana. As curvas de DTR revelaram que o diâmetro da região circular menor não impactava a mistura, ao passo que, quanto menor o diâmetro da região circular maior, mais baixo era o pico da DTR e, portanto, melhor a mistura. Números de Reynolds mais elevados também melhoraram a mistura, apesar da redução do tempo médio de residência, devido à formação de fluxos secundários nos trechos curvos [Figura 20(c)].

Figura 20 – Determinação de geometria ótima para um *micromixer* do tipo *split and recombine* conduzida por Kanaris e Mouza (2011): (a) geometria do misturador; (b) efeito do número de Reynolds sobre a mistura e (c) visualização dos fluxos secundários formados. [Reproduzido de Kanaris e Mouza (2011).]

Shamloo, Madadelahi e Akbari (2016) investigaram *micromixers* com alimentação em Y e canal de mistura segmentado para aplicações biológicas. Uma particularidade deste microrreator é que ele gira em torno de um eixo que passa por trás dos canais de alimentação e é ortogonal ao plano do *mixer*. Os autores verificaram sua qualidade de mistura em função do ângulo entre os canais de entrada, do formato da seção transversal e do número de segmentos do canal de mistura. Simulações foram conduzidas com uma malha hexaédrica com cerca de 610 mil elementos e um traçador não-reativo com a mesma difusividade de sangue em soluções aquosas. Houve melhora da mistura ao reduzir o comprimento do canal de junção entre dois segmentos paralelos, já que o

número de Peclet aumenta devido aos fluxos secundários. Tais fluxos também foram intensificados pelo aumento na velocidade de rotação do *micromixer*, por contribuição da aceleração de Coriolis. Apesar da semelhança de dimensões, os autores concluíram de que o ângulo entre os canais de alimentação não causa impacto na qualidade de mistura, contrariando observações de Hsieh, Lin e Chen (2013). Variando o formato de seção transversal, a melhor mistura foi obtida para seção triangular, seguida de seção transversal quadrada.

Figura 21 – *Micromixer* com canais de mistura antiparalelos projetado por Shamloo, Madadelahi e Akbari (2016) e vista da distribuição de um traçador inerte ao longo do equipamento, com destaque para os fluxos secundários formados. [Reproduzido de Shamloo, Madadelahi e Akbari (2016).]

Papadopoulos et al. (2014) empregaram simulação por CFD para projetar um *micromixer* para misturar DNA com enzimas e promover sua digestão. Os canais foram definidos com profundidade de 60 μm , e as entradas, com largura de 100 μm . O canal de mistura foi desenhado com largura de 400 μm e em formato de zig-zag. Para determinar a quantidade de segmentos em zig-zag necessária, os autores simularam o escoamento de um traçador inerte com as mesmas propriedades de transporte de uma

enzima em solução de água e DNA a 37 °C. As vazões de operação eram baixas, de 1,5 a 6 $\mu\text{L min}^{-1}$, equivalente a $0,1 < Re < 0,4$. As simulações revelaram que vazões menores implicavam menores distâncias para atingir o mesmo índice de mistura (Figura 22). Pelo fato do coeficiente de difusão em enzimas em soluções de DNA variar de 1×10^{-9} a $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, os autores concluíram que o *mixer* deveria ter 150 segmentos de zig-zag.

Figura 22 – (a) Características da seção transversal e (b) versão final de um *micromixer* projetado por simulação para digestão de DNA. [Reproduzido de Papadopoulos et al. (2014).]

Na área de micorroreatores, um dos desafios a ser superado é o de aumentar a vazão de escoamento para elevar a produção dos dispositivos. Ouyang et al. (2017) analisaram um micorroreator anular com uma região porosa no tubo interno para forçar a mistura das correntes no espaço anular, de forma semelhante a um *micromixer* em T. Para analisar a eficiência da mistura com um leito com microporos de 20 μm e porosidade de 0,46, os autores simularam a reação de Villiermaux por duas estratégias: uma distribuição estocástica de partículas de reagentes simulada de forma lagrangeana e um modelio cinético de taxa finita/dissipação de turbilhões. Como as vazões de operação foram superiores a 800 mL min^{-1} , o número de Reynolds superava $Re = 4100$ e foi adotado o modelo de turbulência $k - \epsilon$ padrão. Os autores aproveitaram a simetria do equipamento para simplificar seu modelo tridimensional e reduzir a quantidade de elementos da malha [Figura 23(b)]. Com uma malha de 720 000 elementos, observaram que a reação ocorria na interface entre as regiões porosa e anular e que ocorria um gradiente radial de cátion H^+ na região anular, levando à formação de H_3BO_3 , I_2 e I_3^- . Acompanhando a evolução do índice de segregação ao longo do comprimento dos canais para diferentes razões de vazão entre as alimentações dos canais interno e externo [Figura 23(d)], percebe-se que a reação de Villiermaux para de ocorrer após uma certa distância. isto indica que não ocorre mais mistura a partir do ponto de estagnação e que o comprimento dos canais poderia ser reduzido para otimizar a geometria.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 23 – Micromixer anular estudado por Ouyang et al. (2017) em contraposição ao desenho tradicional em T. (a) Fotografia do equipamento. (b) Representação do domínio computacional considerado. (c) Distribuição de ácido bórico produzido pela reação de Villermux (d) Análise das regiões de mistura efetiva para diversas razões de alimentação entre os canais interno e externo do misturador. [Reproduzido de Ouyang et al. (2017).]

O interesse na aplicação de microrreatores na produção de biodiesel foi abordado por Santana, Silva e Taranto (2015). Seu estudo explorou três geometrias de *micro-mixers* em T para a reação de produção de biodiesel a partir de etanol e de óleo de *Jatropha curcas*, uma planta não-comestível apontada como alternativa ao uso de soja e girassol no processo. As simulações foram realizadas em regime laminar e isotérmico por meio de malhas tetraédricas. A reação de transesterificação foi inserida no código computacional através de termos fonte, não exibindo cinética rígida. Uma das hipóteses mais fortes da modelagem foi considerar a mistura de óleo e etanol como homogênea. As geometrias exploradas estão ilustradas na Figura 24 e são um *micro-mixer* em T, uma configuração em duplo T e um T cruzado. O índice de mistura não exibiu dependência com Re para a geometria de T cruzado, ao passo que aumentou com Re crescente no *mixer* em T e diminuiu com Re crescente para o *mixer* em duplo T. A densidade dos componentes teve impacto sobre sua distribuição na seção transversal do canal de mistura: o etanol passou para as partes superior e inferior do canal, enquanto o óleo de *J. curcas* ocupou a região central conforme Re aumentava. O *mixer* em T cruzado promoveu mistura em $1/7$ da distância do *mixer* em T. A conversão de óleo em biodiesel não variou com Re e foi maior para o *design* em T cruzado. O tamanho dos *mixers* não foi suficiente para promover contato por tempo adequado devido ao baixo tempo de residência, o que explica a conversão máxima de 67% encontrada.

Figura 24 – Influência da densidade sobre a distribuição de óleo de *Jatropha curcas* (b) para diversos números de Reynolds no escoamento do óleo e de etanol em *micromixers* em T (a, à esquerda), em T cruzado (a, ao centro) e em duplo T (a, à direita). [Reproduzido de Santana, Silva e Taranto (2015).]

Seguindo tendências atuais do *design* de *micromixers*, Yang et al. (2015) elaboraram um misturador com estruturas Tesla, demonstrado na Figura 25. Os pesquisadores investigaram a mistura induzida no dispositivo para velocidades de entrada de $0,75 \times 10^{-3}$ a $0,75 \text{ m s}^{-1}$, correspondendo a Re entre 0,1 e 100. Para as simulações em CFD, foram empregadas malhas tetraédricas com arestas de $10,5 \text{ }\mu\text{m}$ e um total de 2,4 milhões de células após estudos de convergência de malha. Um ponto delicado do projeto era a abertura do canal entre uma unidade e outra do misturador, já que as velocidades não devem ser altas por ele ser feito para ensaios com células. Aberturas menores promoveram menor mistura devido à redução do efeito de estiramento e dobramento (*stretching and folding*) das camadas de fluido, fazendo com que os fluidos escoassem de forma paralela por um comprimento maior. A configuração de melhor mistura tinha abertura de canal entre as estruturas de $200 \text{ }\mu\text{m}$. Imagens do escoamento

mento comparadas com as simulações de um traçador inerte revelam que a separação da corrente principal em duas e a posterior recombinação elevam a área de contato e elevaram a qualidade da mistura, que atingiu seu máximo a 5500 μm da entrada.

(a)

(b)

Figura 25 – *Micromixer* com estruturas Tesla produzido por Yang et al. (2015): (a) distribuição simulada de um traçador inerte e (b) comparação com imagens experimentais do escoamento. [Reproduzido de Yang et al. (2015).]

A produção *in-situ* de hidrogênio é um desafio para a produção de células de combustível para veículos. Fazeli e Behnam (2010) modelaram a produção de hidrogênio (H_2) a partir de reforma de metanol por vapor d'água em microrreatores para aplicação em células de combustível. Os microrreatores ram formados por um canal para a reação de oxidação de metanol com ar e por um canal para a reforma de metanol por vapor separados por uma parede de aço, com comprimento total de 30 mm. Duas geo-

metrias foram consideradas: canais lineares e em formato de zig-zag. Foram inseridas as reações de oxidação de metanol, reforma a vapor do metanol, a reação de mudança água-gás (*water shift reaction*) e decomposição do metanol, todas com cinética rígida. Empregando malhas bidimensionais com elementos retangulares, os autores demonstraram que a geometria em zig zag promove maior produção de H_2 como mostra a Figura 26, e com menor quantidade de monóxido de carbono. Isto é decorrência dos fluxos secundários formados nas junções dos canais em zig-zag, que auxiliam a homogeneizar a temperatura neste *design*.

Figura 26 – (a) Microrreatores em canal único e em zig-zag investigados por Fazeli e Behnam (2010) para reforma a vapor de metano. (b) e (c) Mapas de distribuição de hidrogênio (por fração mássica) para as geometrias em canal único e em zig-zag, respectivamente. [Reproduzido de Fazeli e Behnam (2010).]

Outra forma de produzir hidrogênio em microrreatores foi proposta por Castedo et al. (2017). Os autores construíram um microrreator de silicone para produzir hidro-

gênio por uma reação fotocatalítica entre etanol e água. Duas geometrias, indicadas na Figura 27(a), foram testadas: um microrreator único de 9 canais de $500 \times 1000 \mu\text{m}^2$ e comprimento de 47 mm, e três microrreatores empilhados, com um total de 25 canais. Uma fina camada de Au/TiO_2 foi depositada no fundo dos canais para sediar a reação. A partir de observações experimentais, o modelo computacional considerou apenas a desidrogenação do etanol formando acetaldeído e hidrogênio, modelada a partir de termos fontes nas paredes inferiores dos microcanais. Adotou-se uma cinética de Langmuir-Hinshelwood com intensidade de luz constante. Os canais foram discretizados por malhas com elementos hexaédricos e prismáticos; a convergência de malhas foi avaliada apenas com duas malhas e resultou em 425 000 elementos. As simulações indicaram que o cabeçote promoveu boa distribuição de velocidades e o perfil encontrado foi parabólico. Embora a irradiância seja considerada constante, o modelo em CFD foi capaz de prever adequadamente a produção de H_2 , como se nota na Figura 27(c). No reator com 3 microrreatores empilhados, as velocidades das camadas inferiores é 5% menor e a produção de H_2 foi maior que a encontrada experimentalmente devido à hipótese de irradiância constante.

Figura 27 – (a) Sistemas de microrreatores em camada única (à esquerda) e com três camadas empilhadas (à direita) projetados por Castedo et al. (2017) para a produção fotocatalítica de hidrogênio. (b) Distribuição qualitativa da fração molar de hidrogênio para o reator de uma camada. (c) Validação do modelo computacional do microrreator de 3 camadas considerando irradiância constante. [Reproduzido de Castedo et al. (2017).]

Liu et al. (2017) desenvolveram um microrreator com canais em serpentina para produção de nanopartículas de platina, ilustrado na Figura 28. Os canais foram fabricados por gravação úmida em silício e cobertos por PMMA, tendo seção transversal de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ e comprimento total de 2 m. A síntese de nanopartículas foi simulada computacionalmente através da combinação da cinética de redução das partículas de platina em fase aquosa com balanços populacionais para descrever o crescimento das nanopartículas. Para lidar com a coexistência de duas fases, os autores empregaram o modelo de mistura para sistemas multifásicos. Apesar da malha bastante grosseira -

106 000 células bidimensionais com aresta de 100 μm cada -, o maior desvio entre o tamanho médio de partícula simulado e o observado experimentalmente foi de 12%. O aumento da vazão de alimentação de 100 a 300 $\mu\text{L min}^{-1}$ fez com que o tamanho médio das partículas crescesse para entre 100 e 300. Para aumentos posteriores da vazão até 500 $\mu\text{L min}^{-1}$, porém, houve redução no tamanho médio, indicando que a vazão de 300 $\mu\text{L min}^{-1}$ produziu a melhor mistura no microrreator.

Figura 28 – (a) Demonstração do microrreator construído por Liu et al. (2017) para síntese de nanopartículas de platina. (b) Imagem de microscopia de transmissão das nanopartículas obtidas para vazão de 300 $\mu\text{L min}^{-1}$ e (c) distribuição de tamanhos de partícula para esta vazão obtida através de simulação por CFD. [Reproduzido de Liu e Jensen (2013).]

Para determinar a viabilidade da degradação de 1-butanol em microssistemas, Khan et al. (2015) empregaram um microrreator formado por 14 canais em um *wafer* de duas placas cobertas com alumina (Figura 29). Os canais estão conectados por um *manifold* e têm seção de $500 \times 250 \mu\text{m}^2$. Os autores simularam a reação considerando apenas

um canal, modelado como uma região para o espaço vazio do canal e uma região para a camada de catalisador. Como a reação é heterogênea, desprezaram reações na fase gasosa e adotaram a concentração de espécies na superfície do leito catalítico como a concentração na camada gasosa adjacente. Um aspecto peculiar deste trabalho foi a solução numérica pelo método das linhas, desenvolvida em MATLAB. Verificou-se que a concentração de 1-butanol dentro da camada de catalisador decaiu rapidamente quando a espessura da camada era superior a 40 μm . Tal resultado mostra que não é possível melhorar o rendimento da reação adicionando mais catalisador. Cálculos do fator de efetividade revelaram que, para espessuras de catalisador até 25 μm , o microrreator opera em regime cinético. Os perfis de concentração para diversas espessuras de camada de catalisador foram levantados. Quanto mais profunda era a camada, menor foi a conversão porque o transporte de massa sofre maior resistência. Na simulação de reator PBR, há resistência ao transporte de massa também. Desta forma, o uso de um microrreator com camada de catalisador com 25 μm elimina os problemas de limitação por transporte de massa e torna mais indicado o uso de um microrreator do que de um reator PBR para o processo.

Figura 29 – Análise numérica e experimental da degradação de 1-butanol em microrreatores por Khan et al. (2015): (a) microrreator empregado e (b) sua representação computacional simplificada; (c) perfil de concentração de 1-butanol ao longo de um canal em função da espessura da camada catalítica. [Reproduzido de Khan et al. (2015).]

Regatte e Kaisare (2011) compararam duas geometrias para a oxidação catalítica de propano: um microrreator com múltiplos canais catalíticos e outro com insertos de catalisador distribuídos ao longo de um canal único, vistos na Figura 30. No reator de múltiplos canais, cada canal tem largura de 200 μm , ao passo que, no reator com insertos, cada inserto tem tamanho de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Simulações da reação foram conduzidas em malhas bidimensionais com simetria, 82 000 elementos para a configuração de múltiplos canais e 180 000 para a de insertos catalíticos. As paredes do reator foram consideradas expostas a uma corrente com coeficiente de convecção conhecido. Para catalisadores com baixa condutividade térmica, as conversões em ambos os re-

atores foram próximas. A temperatura na região central dos microrreatores é menor devido à condução de calor entre as paredes/insertos e à mistura com a corrente fria de entrada. Para vazões de gás acima de 4 L min^{-1} , os efeitos térmicos da reação provocaram má distribuição do escoamento, que se concentrou na região central de ambos os microrreatores; An et al. (2012) não observaram esse efeito para uma geometria semelhante.

Figura 30 – Comparação de geometrias multicanal e de canal único com insertos catalíticos (a) para a oxidação de propano e (c) respectivas distribuições de temperatura e de fração mássica de propano. [Reproduzido de Regatte e Kaisare (2011).]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Contextualização do trabalho

A diretriz deste trabalho é compreender os fenômenos de microfluídica e como eles podem ser explorados pelo *design* dos microrreatores. A referência escolhida foi o sistema Asia desenvolvido pela fabricante inglesa Syrris (Figura 31), adquirido com recursos de grupo e complementado por doação do Dr. Wagner de Rossi do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Ele é composto por bombas para dois reagentes com vazão de $1 \mu\text{L min}^{-1}$ a 10 mL min^{-1} e pressão de até 20 bar, reator tubular de teflon de 4 mL e de 16 mL, microrreatores de vidro com volumes de 62,5; 250 e 1000 μL , aquecedor e climatizador com operação de -15°C a 250°C .

Figura 31 – Unidade de microrreação contínua Asia disponível no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos da Escola Politécnica da USP. Da esquerda para a direita: sistema de controle computacional, bombas de seringa, garrafas pressurizadas, controladores de pressão e temperatura, climatizador e suporte do microrreator e coletor de amostras automático.

A Figura 32 mostra o microrreator de 250 μL fabricado pela Dolomite Microfluidics, companhia gêmea da Syrris. Ele é formado por duas placas de quartzo unidas

através de processo térmico. Há três entradas para reagentes, misturados em duas junções em T. Os canais foram gravados com aplicação de ácido fluorídrico e sua seção transversal tem formato de um retângulo ovalado, com altura de 250 μm . O fabricante divide os canais em dois trechos: o setor de mistura, com comprimento total de 532 mm, e o setor de reação, com comprimento total de 2509 mm; eles se diferenciam pela largura da seção transversal: no primeiro, ela é de 300 μm , enquanto no segundo é de 400 μm . O *layout* dos demais microrreatores da fabricante é semelhante.

O comprimento dos canais de um microrreator normalmente é muito maior que sua largura. Quando geometrias com tal razão de aspecto são simuladas utilizando a fluidodinâmica computacional (CFD), o domínio deve ser discretizado considerando a menor dimensão física como referência para o tamanho das células. Consequentemente, a quantidade de células para uma simulação tridimensional pode variar entre 10^5 e 10^6 sem que ela seja refinada o suficiente, levando muitos pesquisadores a realizar simulações de microrreatores em duas dimensões apenas para reduzir o esforço computacional. Buscar a independência de malhas, i.e., a quantidade de células a partir da qual a solução numérica não varia mais com este parâmetro, pode tomar muito tempo, embora seja fundamental para assegurar a qualidade dos resultados.

Com base no exposto acima e na Seção 1.1, este trabalho se propõe a explorar os seguintes pontos da simulação de microrreatores através de CFD:

1. Buscar estratégias que permitam discretizar o domínio computacional de forma a atingir a independência de malhas mais rapidamente;
2. Verificar a diferença entre o campo de velocidades nos trechos reto e curvo de um microrreator e buscar dados experimentais para comprovar o modelo numérico;
3. Verificar a influência do *design* dos canais sobre a dispersão de espécies em microrreatores.

Figura 32 – *Microchip* de 250 μ L fabricada pela Dolomite Microfluidics: (a) suporte para conexão da alimentação; (b) formato da seção transversal e (c) layout dos canais. [Reproduzido de Dolomite Microfluidics (2011).]

3.2 Dispositivos microfluídicos analisados

Os principais elementos constituintes de um microrreator como o da Figura 32 são as curvas, as junções em T e os trechos retos. Para verificar como afetam o processo de mistura no microrreator, eles foram analisados individualmente.

Protótipos virtuais em CAD (*computer aided design*) foram gerados para os seguintes componentes, ilustrados nas Figura 33:

- Um segmento de dois canais do setor de reação do microrreator da Dolomite (largura de 400 μm e profundidade de 250 μm);
- Junção em T com seção transversal do setor de mistura do microrreator da Dolomite (largura de 300 μm e profundidade de 250 μm), com comprimento de 1500 μm para cada canal de alimentação e 4000 μm após a junção dos canais. Tais medidas foram baseadas em critérios de projeto para evitar influência do efeito de entrada sobre a mistura das correntes (BOTHE; STEMICH; WARNECKE, 2008);
- Arranjo em serpentina de 30 canais com comprimento variando entre 5822,5 μm e 25190 μm e seção transversal de 300 x 250 μm . O volume total dos canais é de ca. 30 μL . Ele emula o setor de reação de um microchip de 250 μL da Dolomite Microfluidics;
- Microrreator projetado pelo IPEN para síntese de nanocristais. Possui 4 alimentações para reagentes, setor de mistura com um total de 40 curvas e setor de reação com 22 canais de 22 000 μm de comprimento em formato de serpentina. A seção transversal tem formato trapezoidal devido à tecnologia empregada para sua fabricação: a largura da base maior é de 200 μm , a da base menor é de 100 μm e a altura é de 150 μm .

Figura 33 – Vista isométrica dos microdispositivos investigados neste trabalho: (a) *micromixer* em T; (b) segmento de dois canais do setor de reação e (c) setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics; (d) microrreator projetado pelo IPEN para síntese de nanocristais.

3.3 Condições gerais das simulações

As simulações foram realizadas na plataforma ANSYS 16.0 (ANSYS Inc., Canonsburg, Estados Unidos). Todas as equações de transporte foram resolvidas pelo método dos volumes finitos (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). Seus termos convectivos foram discretizados pelo esquema *high resolution* (ANSYS INC., 2010). O sistema de equações algébricas resultantes pode ser escrito na forma matricial como $\mathbf{A}\phi = \mathbf{b}$, sendo $\mathbf{A}$ a matriz de coeficientes, ϕ o vetor de incógnitas e $\mathbf{b}$ o vetor de termos independentes. Ele foi resolvido através de um método *multigrid* algébrico, que emprega uma decomposição LU incompleta (ILU) para aumentar a eficiência do processo iterativo (HUTCHINSON; RATHBY, 1986; ANSYS INC., 2010). As soluções foram consideradas convergidas quando o valor máximo do resíduo normalizado (critério MAX) era de 1×10^{-4} .

3.4 Construção das malhas

A discretização do domínio computacional dos microrreatores foi realizada com malhas com elementos hexaédricos e prismáticos por reduzirem o número total de elementos em comparação com malhas tetraédricas (cf. discussão na Seção 3.1). Os protótipos virtuais foram gerados por varredura do formato da seção transversal (*sweeping*) para facilitar a geração das malhas pelo mesmo algoritmo.

A menor unidade dos microrreatores é um segmento de dois canais em serpentina [Figura 33(b)]; logo, ela foi tomada como referência para avaliar a convergência de malhas. As malhas foram geradas especificando o tamanho médio dos elementos em todo o domínio, inicialmente de $60 \mu\text{m}$. A convergência de malhas foi avaliada pela diferença de pressão entre a entrada e a saída dos canais em estado estacionário com vazão de $2000 \mu\text{L min}^{-1}$, que produz o campo de velocidades mais complexo (cf. Seção 4.2).

3.5 Obtenção dos campos de velocidade e de concentração de traçadores

O campo de velocidades dos microdispositivos foi calculado para a condição de regime permanente. O fluido de operação foi água a 25 °C, cujas propriedades de transporte estão na Tabela 1. Nesta etapa, as equações de Navier-Stokes,

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \quad (3.1)$$

foram resolvidas para cada protótipo de microdispositivo. A independência de malhas foi verificada seguindo os critérios expostos na Seção 3.4. Os cenários simulados e demais condições de contorno estão listados na Tabela 2. Para os sistemas com mais de uma alimentação, as vazões foram consideradas iguais em todas elas.

Tabela 1 – Propriedades de transporte do fluido simulado (GREEN; PERRY, 2008).

Propriedade	Valor
Densidade (kg m ⁻³)	977,0
Viscosidade dinâmica (Pa.s)	0,890
Condutividade térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0,612
Calor específico (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	4,07 × 10 ³

Tabela 2 – Condições de contorno e cenários para o levantamento dos campos de velocidade dos microdispositivos analisados.

Região do domínio	Condições de contorno
Entrada*	<ul style="list-style-type: none"> Escoamento normal ao plano de entrada Vazão de alimentação de 12,5; 25; 50; 125; 250; 500; 1000 e 2000 µL min⁻¹
Saída	<ul style="list-style-type: none"> Pressão relativa nula (descarga atmosférica) Gradiente nulo de todas as outras variáveis
Paredes	<ul style="list-style-type: none"> Sem escorregamento (<i>no slip</i>)

*Nos dispositivos com mais de uma alimentação, a condição de entrada é igual para todas elas

Para investigar como cada componente influencia a mistura num microrreator, foi simulada a injeção de traçadores não-reativos com propriedades físico-químicas seme-

lhantes às da água e difusividade $D_i = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Resolvendo numericamente suas equações de transporte,

$$\frac{\partial(\rho x_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u x_i) = -\nabla \cdot \vec{j} + S_i \quad (3.2)$$

onde x_i é a fração mássica do i -ésimo traçador, $\vec{j} = \rho D_i \nabla x_i$ é o fluxo difusivo dado pela lei de Fick e $S_i = 0$ é o termo fonte, obteve-se a distribuição estacionária dos traçadores em cada microdispositivo. As condições de contorno adotadas estão listadas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Condições de contorno e cenários para o levantamento dos campos de concentração de traçadores na junção em T.

Região do domínio	Condições de contorno
Entrada 1	<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento normal ao plano de entrada • Vazão de alimentação de 12,5; 250 e 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$; • Injeção do traçador 1 puro
Entrada 2	<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento normal ao plano de entrada • Vazão de alimentação igual à da Entrada 1; • Injeção de água apenas
Saída	<ul style="list-style-type: none"> • Pressão relativa nula (descarga atmosférica) • Gradiente nulo de todas as outras variáveis
Paredes	<ul style="list-style-type: none"> • Sem escorregamento (<i>no slip</i>)

3.6 Validação das simulações do campo de velocidades

Para validar o modelo computacional dos microdispositivos, foi levantado o campo de velocidades do microrreator de 250 μm da Dolomite empregando a microvelocimetria por imagens de partículas (μPIV). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Nano e Microfluídica e Microsistemas (LabMEMS) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), sob chefia da Prof^a. Dr^a. Carolina Palma Naveira Cotta. O microrreator da Dolomite foi o dispositivo mais viável para a análise porque é feito

Tabela 4 – Condições de contorno e cenários para o levantamento dos campos de concentração de traçadores no microrreator projetado pelo IPEN.

Região do domínio	Condições de contorno
Entrada 1	<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento normal ao plano de entrada • Vazão de alimentação de 12,5; 250 e 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$; • Injeção do traçador 1 puro
Entrada 2	<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento normal ao plano de entrada • Vazão de alimentação igual à da Entrada 1; • Injeção de água apenas
Entrada 3	<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento normal ao plano de entrada • Vazão de alimentação igual à da Entrada 1; • Injeção do traçador 2 puro
Entrada 4	<ul style="list-style-type: none"> • Escoamento normal ao plano de entrada • Vazão de alimentação igual à da Entrada 1; • Injeção do traçador 3 puro
Saída	<ul style="list-style-type: none"> • Pressão relativa nula (descarga atmosférica) • Gradiente nulo de todas as outras variáveis
Paredes	<ul style="list-style-type: none"> • Sem escorregamento (<i>no slip</i>)

de quartzo, material com propriedades ópticas mais adequadas para a técnica do que PDMS. As medições foram realizadas nos canais do setor de reação, aos quais o *case* do dispositivo fornece acesso óptico.

O sistema de μPIV do LabMEMS é fabricado pela Dantec Dynamics, idêntico ao mostrado na Figura 13. Ele possui um laser de duplo pulso Nd:YAG, focalizado no plano central dos canais do setor de reação com o auxílio de um microscópio de fluorescência invertido. As imagens foram adquiridas por uma câmera SpeedSense M110 da Dantec Dynamics, com resolução de 1280×800 pixels, sensor CMOS e tamanho de pixel de 20 μm . A iluminação do sistema foi volumétrica, i.e., o feixe de laser e o feixe emitido pelas partículas são lidos perpendicularmente ao plano dos canais, posicionando a câmera abaixo do microrreator e as objetivas do microscópio acima do mesmo. Para capturar o campo de velocidades foram usadas partículas de rodamina

B, com diâmetro médio de 1 μm e tomadas imagens a cada 1 ms. O escoamento nos trechos retos do setor de reação foi analisado com vazões entre 50 e 200 $\mu\text{L min}^{-1}$, enquanto no trecho curvo as vazões foram de 350 a 450 $\mu\text{L min}^{-1}$. 4096 imagens brutas foram adquiridas para cada experimento.

O processamento das imagens foi realizado no Laboratório de Engenharia Ambiental e Térmica do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP (LETE-PME/Poli-USP), utilizando o *software* Dynamic Studio 2016 da Dantec Dynamics. Devido às condições das imagens, discutidas detalhadamente na Seção 4.2, as imagens brutas foram processadas no modo *single frame*, sem perda de acurácia devido à quantidade de imagens disponíveis e ao pequeno intervalo de tempo entre duas imagens sucessivas. A imagem média de cada experimento foi determinada pelos algoritmos do *software* e subtraída das imagens brutas para eliminar ruídos de fundo, sempre que as condições foram favoráveis à operação. As imagens sem resíduos foram processadas pelo algoritmo de PIV adaptativo, que variou o tamanho da janela de inter-rogação entre 128 e 32 pixels para buscar a melhor correlação. Os perfis de velocidade aqui apresentados foram obtidos pela média de 300 campos obtidos pelo algoritmo do PIV adaptativo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação da convergência de malhas

Para determinar a discretização ótima do domínio computacional de microdispositivos, foram geradas malhas com elementos hexaédricos e prismáticos para o segmento de dois canais do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics. O número de elementos variou entre 100 000 e 1 800 000, alterando apenas o tamanho médio da aresta dos elementos. A Figura 34 ilustra uma das malhas construídas.

Figura 34 – Vistas de uma das malhas em corte de seções transversais (a) paralela e (b) perpendicular à direção principal de escoamento para discretizar um segmento de dois canais do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.

A avaliação da convergência de malhas foi feita reduzindo o tamanho médio dos elementos da malha até que a diferença de pressão entre entrada e saída nos canais, com alimentação de 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$, variasse menos que 1%. Como se observa na

Figura 35, a diferença de pressão entre entrada e saída não se alterou para malhas cujos elementos tinham arestas médias de 17,5 μm de comprimento ou menores, equivalente a cerca de 1,2 milhão de elementos.

Figura 35 – Análise de independência de malhas do modelo computacional de canais do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Para verificar se o comprimento médio de arestas encontrado pode ser generalizado para outros microdispositivos, foi observada a diferença de pressão entre entrada e saída na junção em T, para alimentação de 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$ em cada entrada, seguindo os mesmos procedimentos para geração da malha. A Figura 36 mostra uma seção transversal de uma das malhas elaboradas. A diferença de pressão entre entrada e saída exibiu variações menores que 1% novamente para para malhas cujos elementos tinham arestas médias de 17,5 μm de comprimento ou menores (Figura 37), indicando que este parâmetro pode ser fixado para discretizar o domínio computacional dos microrreatores estudados neste trabalho. Valor semelhante foi encontrado por Santana, Silva e Taranto (2015) e por Yang et al. (2015), que adotaram valores de 13,5 e 10,5 μm , respectivamente, na região de entrada e de saída de *micromixers* em T de dimensões semelhantes aos dispositivos aqui estudados.

Figura 36 – Vistas de uma das malhas em corte de seções transversais (a) paralela e (b) perpendicular à direção principal de escoamento para discretizar a junção em T.

Figura 37 – Análise de independência de malhas do modelo computacional da junção em T para vazão de $2000 \mu\text{L min}^{-1}$ em cada canal de entrada.

4.2 Tendências do campo de velocidades e validação das simulações

Para avaliar a capacidade preditiva do modelo computacional e compreender os mecanismos envolvidos no escoamento em microdispositivos, comparou-se o campo de velocidades simulado com o levantado experimentalmente através da microveloci-

metria por imagens de partículas (μPIV) no trecho reto e nas curvas do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics. Este dispositivo foi escolhido porque é feito de quartzo e oferece acesso óptico nas posições mencionadas, sendo mais conveniente do que dispositivos de PDMS desenvolvidos pelo IPEN para a técnica experimental.

O escoamento nos microcanais é laminar nas condições analisadas, já que o maior número de Reynolds (Re) é aproximadamente 600 nos dispositivos baseados no microrreator da Dolomite (junções em T, duplo T e setor de reação) e 850 no microrreator proposto pelo IPEN. Apesar das dimensões reduzidas e vazões baixas, a ordem de grandeza das velocidades axiais chega a quase 6 m s^{-1} no segundo sistema. Nos sistemas baseados no *design* da Dolomite, a seção transversal maior atenua as velocidades, que atingem em torno de 2 m s^{-1} para vazões mais elevadas cf. Figura 38.

Figura 38 – Efeito da vazão sobre o perfil de velocidades no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.

O comprimento total do trecho reto dos canais do setor de reação do microrreator da Dolomite é de 24 170 μm conforme medições em lupa eletrônica. O comprimento

de entrada dos canais (L) em regime laminar, i.e., a distância percorrida pelo fluido até que o perfil de velocidades esteja completamente desenvolvido, é estimado pela correlação clássica (WHITE, 2010)

$$\frac{L}{D_h} \approx 0,06Re \quad (4.1)$$

onde D_h é o diâmetro hidráulico do canal e Re é o número de Reynolds. Kockmann (2008) propõe uma correlação empírica específica para microcanais:

$$\frac{L}{D_h} = \frac{C_1}{1 + C_2 Re / C_1} + C_2 Re \quad (4.2)$$

onde as constantes C_1 e C_2 valem 1,2 e 0,224, respectivamente, para escoamento em microtubos fechados. A Figura 39 compara os comprimentos de entrada calculados pelas Eqs. (4.1) e (4.2). Nota-se que a correlação empírica de Kockmann (2008) é muito mais conservadora, mas que na metade do trecho reto o escoamento já está plenamente desenvolvido.

Figura 39 – Estimativas do ponto de desenvolvimento do campo de velocidades no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.

O perfil de velocidades desenvolvido no trecho reto do microcanal em estudo deve ser parabólico. A Figura 40 traz uma descrição qualitativa do campo de velocidades e mostra que tanto o modelo computacional quanto a técnica de μ PIV satisfazem tal expectativa, já que o escoamento é laminar.

Figura 40 – Descrição qualitativa do campo de velocidades no plano central do trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 100 $\mu\text{L min}^{-1}$, em região de escoamento plenamente desenvolvido. (a) Simulação. (b) Dados experimentais de velocimetria por imagens de partículas.

A capacidade de predição quantitativa do modelo computacional foi avaliada tomando o perfil de velocidades na parte central de uma seção transversal do trecho reto com escoamento plenamente desenvolvido e comparando-o com os valores obtidos por μ PIV para vazões de 50, 100, 150 e 200 $\mu\text{L min}^{-1}$. Os perfis obtidos estão apresentados nas Figuras 41 a 44.

O modelo computacional reproduziu adequadamente a tendência experimental. Os perfis de velocidade medidos por μ PIV apresentam características em comum em todos os casos. Há dificuldade em capturar as velocidades próximas às paredes dos canais, refletida pelo grande desvio padrão destes pontos. A porção em branco na Figura 40(b) indica também tal dificuldade. A curvatura nas laterais da seção transversal dos canais pode causar efeitos de refração que levam a medidas erradas nestas posições. Tal fato ainda não foi reportado na literatura pelo fato das investigações de microcanais

Figura 41 – Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 50 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 42 – Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 100 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 43 – Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 150 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 44 – Validação do modelo computacional do escoamento no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 200 $\mu\text{L min}^{-1}$.

por μ PIV terem lidado com canais com seção transversal quadrada (SINTON, 2004; HOFFMAN; SCHLUTER; RABIGER, 2009; ZHENDONG et al., 2012; HSIEH; LIN; CHEN, 2013).

As medições de velocidade por μ PIV apresentam o ponto de velocidade máxima deslocado do centro, exceto para a vazão de $50 \mu\text{L min}^{-1}$. Silva, Leal e Semiao (2008) observaram o mesmo efeito ao fazer medições em planos próximos às paredes do microcanal que analisaram (Figura 16). O deslocamento pode ser explicado por efeitos viscosos na parede e por sua rugosidade, já que as simulações adotaram o modelo de parede lisa. Acredita-se que o efeito viscoso seja de maior relevância neste caso devido à técnica de construção do microrreator da Dolomite. Os pontos do perfil de velocidades medido para a vazão de $100 \mu\text{L min}^{-1}$ apresentaram desvio-padrão menor que os demais devido à melhor qualidade das imagens obtidas.

A dinâmica de escoamento nas curvas do setor de reação para as vazões de 350, 400 e $450 \mu\text{L min}^{-1}$ está representada qualitativamente na Figura 45. As velocidades são levemente menores nas curvas e o formato da sua distribuição é diferente em relação ao trecho reto: o ponto de velocidade máxima está deslocado para a parte externa do canal. A combinação das forças viscosas com a força centrífuga acelea o fluido na direção da parte interna dos canais; o efeito é proporcional à vazão de escoamento como mostra a Figura 46.

Os perfis de velocidades levantados computacionalmente e experimentalmente para o trecho curvo (Figuras 47 a 49) indicam a distorção do ponto de máximo em direção à parte interna do canal e que a velocidade nas curvas é cerca de 5% menor que no trecho reto. Após o trecho curvo, o campo de velocidades se desenvolve novamente para uma parábola simétrica e as duas técnicas conseguem capturar este fenômeno. O μ PIV, contudo, novamente exibiu dificuldade em capturar pontos próximos às paredes e pontos com ajuste menor a um modelo parabólico.

(a)

(b)

Figura 45 – Descrição qualitativa do campo de velocidades no plano central do trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 350 $\mu\text{L min}^{-1}$, em região de escoamento plenamente desenvolvido. (a) Simulação. (b) Dados experimentais de velocimetria por imagens de partículas.

Figura 46 – Efeito da vazão sobre o perfil de velocidades no trecho curvo entre dois canais do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.

Figura 47 – Validação do modelo computacional do escoamento no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 350 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 48 – Validação do modelo computacional do escoamento no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 400 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 49 – Validação do modelo computacional do escoamento no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 450 $\mu\text{L min}^{-1}$.

A acurácia do μ PIV é vinculada à qualidade das imagens obtidas do escoamento. Para um processamento adequado, é necessário que a concentração de partículas de rodamina não seja elevada a ponto delas se aglomerarem nem se depositarem nas paredes do microdispositivo. O brilho das imagens, i.e., sua claridade, deve ser tal que as partículas fiquem nitidamente visíveis sem haver superexposição que faça com que elas pareçam desfocadas. A Figura 50 é um exemplo de imagem que atende a essas características: os contornos das partículas são facilmente identificados e há distância suficiente entre as partículas, sem aglutinação. Todas as imagens do escoamento no trecho reto seguem esse padrão, o que facilita o tratamento estatístico feito pelo algoritmo de processamento das imagens.

Figura 50 – Imagem bruta do escoamento de partículas de rodamina no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 50 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Nos trechos curvos, as imagens não atendem todos os critérios de qualidade desejados. Na Figura 51 está um dos registros brutos feitos para o escoamento no trecho curvo para vazão de 250 $\mu\text{L min}^{-1}$. A imagem mostra uma concentração elevada de partículas e brilho excessivo. Ao tomar a imagem média de todos os registros [51(b)],

percebe-se que há uma região brilhante em forma de arco e que se estende pela parte direita do canal à esquerda. Esta região corresponde a um erro de refração e faz com que o processamento considere-a como a região de maior velocidade, levando a um campo de velocidades sem sentido físico. Para atenuar o efeito dos ruídos das imagens, faz-se a operação *booleana* de subtração de cada imagem bruta com a imagem média. Devido ao brilho e à concentração excessiva de partículas nos experimentos realizados nas curvas, ao fazer a subtração obteve-se imagens muito escuras, semelhantes à mostrada na Figura 52, nas quais a identificação das partículas é dificultada. Não foi possível remover os ruídos das imagens dos trechos curvos, impactando nas medições de velocidade sem que isso invalide os conjuntos de dados obtidos. Outra medida necessária foi separar as imagens aplicando o modo *single frame*, para evitar que a segunda imagem de cada par afetasse o processamento por estar com pouca nitidez. Vale destacar que, pela quantidade de imagens tomadas - 4096 para cada experimento - e pelo intervalo de 1 ms entre elas, o tratamento em *single frame* não induz perda de informação.

Para reforçar a influência da qualidade das imagens brutas sobre as medições de velocidade pelo μ PIV, fez-se o levantamento do campo de velocidades de um capilar em seção transversal circular e diâmetro de 580 μm . Na Figura 53 observa-se que o μ PIV consegue calcular velocidades muito precisas e consistentes com as simulações em CFD, embora mantenha dificuldades com as vizinhanças de paredes como também observado por Silva, Leal e Semiao (2008). Por todo o conjunto de dados explorados e pelas dificuldades inerentes à técnica experimental, pode-se considerar que o modelo computacional está adequadamente validado.

(a)

(b)

Figura 51 – (a) Imagem bruta e (b) imagem média representativa do conjunto levantado para o escoamento de partículas de rodamina no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 250 $\mu\text{L min}^{-1}$.

(a)

(b)

(c)

Figura 52 – (a) Imagem bruta, (b) imagem média e (c) diferença entre tais imagens representativas do conjunto levantado para o escoamento de partículas de rodamina no trecho curvo do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics para vazão de 350 $\mu\text{L min}^{-1}$.

(a)

(b)

Figura 53 – Validação do modelo computacional do escoamento em um tubo capilar de seção circular e diâmetro de $580 \mu\text{m}$ para vazões de (a) $280 \mu\text{L min}^{-1}$ e (b) $300 \mu\text{L min}^{-1}$.

4.3 Efeitos da microfluídica

Validado o modelo, podemos verificar fenômenos de microfluídica induzidos pelo escoamento através das simulações. No setor de mistura do do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics, os perfis de velocidades são semelhante aos exibidos nas Figuras 38 e 46, exceto pelas velocidades serem cerca de 40% maiores devido à redução do tamanho da seção transversal.

Nos trechos curvos do setor de mistura e do setor de reação, ocorre a formação de vórtices. Eles foram identificados pelo critério Q e estão ilustrados na Figura 54. Os vórtices são formados pela ação da força centrífuga ao deslocar o fluido para a região externa do canal nas curvas. Ao se chocar com a parede, a resultante entre tal força e as forças viscosas causa a formação de um vórtice duplo e simétrico na seção transversal do canal, como indicado na Figura 55.

Figura 54 – Regiões do setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics que apresentam vórtices, identificados pelo critério Q , para vazão de 250 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 55 – Formação de fluxos secundários no trecho entre dois canais consecutivos do setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics. para vazões de alimentação de (a) 12,5; (b) 125; (c) 500 e (d) 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$.

A tensão de cisalhamento na parede se opõe à força centrífuga e tende a atenuar os vórtices, principalmente para as vazões mais baixas. A Figura 55(a) mostra os vórtices na curva entre o 6º e o 7º canais para a vazão de 12,5 $\mu\text{L min}^{-1}$: é nítido que o escoamento não tinha estruturas secundárias antes da curva. Tal comportamento é conhecido como escoamento de Dean e é caracterizado por dois números adimensionais, o número de Reynolds,

$$Re = \frac{\rho D_h v}{\mu} \quad (4.3)$$

e o número de Dean,

$$Dn = Re \left(\frac{D_h}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Na Figura 56 observa-se que $Dn < 140$ para vazões até 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$; nesta condição

forma-se apenas um vórtice duplo nas curvas (KOCKMANN, 2008), coerente com as observações. Os fluxos secundários contribuem com os fluxos difusivos para melhorar a mistura em microcanais, como destacado por Kanaris e Mouza (2011). Cabe destacar que, apesar dos vórtices, os fluxos secundários não são estruturas turbulentas.

Figura 56 – Adimensionais do escoamento no setor de mistura do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics.

4.3.1 Campo de velocidades nas junções em T

A injeção de traçadores não-reativos permite observar a influência do campo de velocidades sobre a dispersão de componentes nos microdispositivos. Nas Figuras 57 e 58, compara-se a distribuição do traçador na junção em T para as vazões de 12,5 e 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$. Nota-se que há uma pequena tendência de homogeneização ao final do canal de mistura para a maior vazão considerando a distribuição da espécie num plano paralelo à direção principal do escoamento. Todavia, em planos ortogonais a esta direção fica nítido que a mistura entre o traçador e a água é muito pequena para a vazão menor, mas se eleva consideravelmente com o aumento da vazão.

O campo de velocidades dos dois casos discutidos forma um parabolóide em três

dimensões, não explicando o comportamento de distribuição do traçador. A tendência de mistura na direção ortogonal pode ser atribuída então à formação de fluxos secundários devido à perturbação causada pela mistura das correntes de alimentação. Eles são estruturas típicas de sistemas microfluídicos e promovem mistura de forma análoga aos fluxos turbulentos em sistemas macroscópicos. Comparando os fluxos secundários nos dois casos (Figura 59), percebe-se que eles se intensificam à medida que a vazão aumenta: para $12,5 \mu\text{L min}^{-1}$ praticamente não há formação dos fluxos secundários, mas para $2000 \mu\text{L min}^{-1}$ fica nítida a formação de uma estrutura que se modifica ao longo do canal. A Figura 60 mostra a evolução da mistura ao longo do comprimento do canal central através de vistas de seção transversal em $z = 500 \mu\text{m}$ e $z = 300 \mu\text{m}$, evidenciando o papel dos fluxos secundários na melhor mistura verificada para a vazão de $2000 \mu\text{L min}^{-1}$. Observa-se também que, nas vazões aqui estudadas, o regime de escoamento estabelecido nos microrreatores da Dolomite é o de escoamento estacionário, sem mecanismos de *engulfment* na mistura e coerente com análises de LIF por Hsieh, Lin e Chen (2013) nas mesmas faixas de *Re*.

(a)

(b)

Figura 57 – Distribuição do traçador na junção em T vista pelos mapas de sua fração mássica em planos (a) paralelo e (b) ortogonais à direção de escoamento principal para vazão de alimentação de $12,5 \mu\text{L min}^{-1}$.

(a)

(b)

Figura 58 – Distribuição do traçador na junção em T vista pelos mapas de sua fração mássica em planos (a) paralelo e (b) ortogonais à direção de escoamento principal para vazão de alimentação de $2000 \mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 59 – Fluxos secundários induzidos pela junção em T para as vazões de (a) 12,5 e (b) 2000 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Figura 60 – Influência dos fluxos secundários na mistura no canal central da junção em T vista através da fração mássica de traçador em planos ortogonais à direção principal do escoamento na junção.

4.3.2 Efeito combinado das curvas e dos misturadores em T

O microrreator projetado pelo IPEN para síntese de nanocristais combina junções em T e curvas distribuídas em dois trechos, um com maior densidade de curvas, formando o equivalente ao setor de mistura do *design* da Dolomite Micorfluidics, e outro com canais em serpentina e trechos retos longos, emulando o setor de reação da fabricante inglesa. Os campos de velocidade e fluxos secundários são semelhantes aos descritos nas seções anteriores, sendo os segundos mais pronunciados quanto maior for a vazão de alimentação.

A distribuição de um traçador injetado na terceira entrada do *design* proposto pelo IPEN revela a importância da combinação entre a geometria dos canais e a vazão de operação. Como indicado na Figura 61, a menor vazão de alimentação faz com que o traçador escoe paralelamente às demais correntes ao longo de mais da metade do setor de mistura, havendo homogeneização após o segundo canal do setor de reação apenas. Já para a vazão de $250 \mu\text{L min}^{-1}$ ocorre rápida homogeneização tanto no setor de mistura (após a 3ª curva praticamente) quanto no setor de reação após a quarta alimentação, garantindo melhores condições de operação caso a reação de interesse seja limitada pelo contato entre os reagentes.

Figura 61 – Distribuição de um traçador não-reativo injetado na terceira alimentação do microreator proposto pelo IPEN para vazões de (a) 12,5 e (b) 250 $\mu\text{L min}^{-1}$.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 Conclusões do trabalho

- O modelo computacional do microrreator de 250 μL da Dolomite Microfluidics representou adequadamente os campos de velocidade experimentais, obtidos a partir de microvelocimetria por imagens de partículas (μPIV);
- Apesar das dimensões reduzidas, as velocidades em microdispositivos são elevadas. Seu campo de velocidade em regime laminar segue um formato parabólico, cujo ponto de máximo é deslocado em direção às partes internas nos trechos curvos devido à ação das força centrífuga. Tal força, combinada com os efeitos viscosos nas paredes, provoca a formação de fluxos secundários nas curvas;
- A técnica de μPIV é muito sensível à concentração de partículas injetada e às condições de iluminação dos ensaios. Nos experimentos realizados no trecho reto do setor de reação do microrreator de 250 μL da Dolomite, as condições foram favoráveis à obtenção de um conjunto de dados com bom ajuste ao modelo computacional parabólico. Nos ensaios do trecho curvo, porém, a elevada concentração da solução de rodamina empregada nos experimentos e o pouco brilho das imagens não permitiram eliminar os ruídos das imagens brutas. O ajuste dos pontos do trecho curvo foi prejudicado, mas captura a tendência do escoamento observada numericamente;

- Misturadores em T e curvas induzem fluxos secundários no escoamento principal, que ajudam a homogeneizar a distribuição de espécies em microrreatores nas direções ortogonais ao escoamento principal. Tal efeito também pode ser aproveitado para criar escoamentos multifásicos com distribuição equitativa entre as fases;
- Nas condições de operação analisadas, os microdispositivos estudados operam, dentro do regime laminar, no regime de escoamento estacionário. A mistura causada pelos fluxos secundários não envolve mecanismos de interpentração de uma fase em outra e é coerente com observações de microfluorescência induzida por laser feitas por outros autores;

5.2 Recomendações para trabalhos futuros

A vantagem de realizar um trabalho na área de simulação é que ele permite estabelecer cenários para avaliar fenômenos específicos do sistema estudado e propor mudanças no *design* de equipamentos. No caso de microdispositivos, os principais pontos a investigar são a mistura, as técnicas de caracterização e os processos de fabricação.

O campo de velocidades foi validado por μ PIV de forma satisfatória. Para explorar o potencial da técnica, poderiam ser repetidos os experimentos no trecho curvo corrigindo a concentração de rodamina e o brilho das imagens de forma a obter medições mais precisas como as da Figura 53. Como o sistema de μ PIV da Prof^a. Dr^a. Carolina Palma Naveira Cotta possui o acessório de μ LIF, vale à pena conduzir experimentos para avaliar a dispersão de espécies em microcanais com esta técnica, principalmente em microrreatores projetados pelo IPEN pela facilidade de acesso óptico.

O IPEN vem se aperfeiçoando na construção de microrreatores por ablação a laser no Centro de Aplicações de Lasers (CLA). Com o apoio das ferramentas de fluidodinâmica computacional, é interessante ampliar o v[inculo com este instituto levando

novos *designs* para serem fabricados. Os novos projetos podem ser focados em aplicações de Engenharia Química, como síntese de polímeros e estudos de cinética de reações enzimáticas, ou de interesse do IPEN, como a síntese de radiofármacos e testes do tipo ELISA. Isto colabora para a sinergia dentro do meio universitário e para otimizar o uso dos novos lasers de femtosegundos adquiridos pelo grupo do CLA.

Este trabalho investigou o escoamento homogêneo em fase líquida em microrreatores. Estudos posteriores podem ser conduzidos em fase gasosa e em sistemas multifásicos. A recente aquisição de uma câmera pelo grupo auxilia a tomada de imagens que ajudam a validar qualitativamente os modelos computacionais. Seria interessante também adquirir um sistema para espectrofotometria em linha, que viabiliza a realização de experimentos de distribuição de tempos de residência e o acompanhamento de reações *in-situ* por técnicas complementares à cromatografia.

REFERÊNCIAS

ALBAUGH, K. B.; CADE, P. E.; RASMUSSEN, D. H. Mechanisms of anodic bonding of silicon to pyrex glass. In: EDITOR (Ed.). *IEEE Technical Digest on Solid-State Sensor and Actuator Workshop*. [S.l.: s.n.], 1988. p. 109–110.

AN, H. et al. Computational fluid dynamics (cfd) analysis of micro-reactor performance: Effect of various configurations. *Chemical Engineering Science*, v. 75, p. 85–95, 2012.

ANSYS INC. *CFX-Solver Theory Guide*. Canonsburg, 2010. CD-ROM.

AREF, H. The development of chaotic advection. *Physics of Fluids*, v. 14, p. 1315–1325, 2002.

BERTSCH, A. et al. Rapid prototyping of small size objects. *Rapid Prototyping Journal*, v. 6, n. 4, p. 259–266, 2000.

Advanced silicon etching using high-density plasmas, v. 2639. 2639 p.

BOTHE, D.; STEMICH, C.; WARNECKE, H.-J. Computation of scales and quality of mixing in a T-shaped microreactor. *Computers & Chemical Engineering*, v. 32, p. 108–114, 2008.

CASTEDO, A. et al. Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 203, p. 210–217, 2017.

CHIA, H. N.; WU, B. M. Recent advances in 3D printing of biomaterials. *Journal of Biological Engineering*, v. 9, n. 1, p. 4, 2015.

COMMENGE, J. M.; FALK, L. Villiermaux-Dushman protocol for experimental characterization of micromixers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Elsevier B.V., v. 50, n. 10, p. 979–990, 2011.

CONNOR, J. et al. A dimensional comparison between embedded 3D-printed and silicon microchannels. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 525, p. 012009, 2014.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems - distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 1, p. 1–18, 1958.

DANTEC DYNAMICS. *Micro scale velocity measurements*. Skovlunde, 2009.

DIETRICH, T. R. et al. Fabrication technologies for microsystems utilizing fotoetchable glass. *Microeletronic Engineering*, v. 30, p. 497–504, 1996.

DOLOMITE MICROFLUIDICS. *Microfluidics Guide*. Royston, 2011.

EHRFELD, W.; EHRFELD, U. Progress and profit through micro technologies. Commercial applications of MEMS/MOEMS. *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, v. 4560, p. ix–xviii, 2001. ISSN 0277786X.

EHRFELD, W. et al. Characterization of mixing in micromixers by a test reaction: single mixing units and mixer arrays. *Industrial Engineering and Chemical Research*, v. 38, p. 1075–1082, 1999. ISSN 0888-5885.

_____. Characterization of Mixing in Micromixers by a Test Reaction: Single Mixing Units and Mixer Arrays. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 38, n. 3, p. 1075–1082, 1999.

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LOWE, H. *Microreactors - New Technology for Modern Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

EHRFELD, W.; MUNCHMEYER, D. Three-dimensional Micro fabrication using Synchrotron Radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A303, p. 523–531, 1991.

FALK, L.; COMMENGE, J. M. Performance comparison of micromixers. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 65, n. 1, p. 405–411, 2010.

FAZELI, A.; BEHNAM, M. Hydrogen production in a zigzag and straight catalytic wall coated micro channel reactor by CFD modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 17, p. 9496–9503, 2010.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Upper Saddle River: Prentice-Hall PTR, 2006.

FOURNIER, M.-C.; FALK, L.; VILLERMAUX, J. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency — experimental approach. *Chemical Engineering Science*, v. 51, p. 5053–5064, 1996.

FRIEDRICH, C. et al. High aspect ratio processing. In: RAI-CHOUDHURY, P. (Ed.). *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*. Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1997.

GANS, B. J.; DUINEVELD, P. C.; SCHUBERT, U. S. Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments. *Advanced Materials*, v. 16, n. 3, p. 203–213, 2004.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. (Ed.). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8th. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

GUNTHER, A.; JENSEN, K. F. Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab on a Chip*, v. 6, n. 12, p. 1487–1503, 2006.

HARTMAN, R. L.; JENSEN, K. F. Microchemical systems for continuous-flow synthesis. *Lab on a Chip*, v. 9, n. 17, p. 2495–2507, 2009.

HASWELL, S. J. et al. The application of micro reactors to synthetic chemistry. *Chemical Communications*, v. 5, p. 391–398, 2001.

HESSEL, V.; HARDT, S.; LOWE, H. *Chemical Micro Process Engineering - Fundamentals, Modelling and Reactions*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

HESSEL, V.; LOWE, H. Organic synthesis with microstructured reactors. *Chemical Engineering Technology*, v. 28, n. 3, p. 267–284, 2005.

HOFFMAN, M.; SCHLUTER, M.; RABIGER, N. Microscale flow visualization. In: _____. *Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2009. v. 1.

HSIEH, S. S.; LIN, J. W.; CHEN, J. H. Mixing efficiency of Y-type micromixers with different angles. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, Elsevier Inc., v. 44, p. 130–139, 2013. ISSN 0142727X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2013.05.011>>.

HU, C.; HARTMAN, R. L. High-throughput packed-bed microreactors with in-line analytics for the discovery of asphaltene deposition mechanisms. v. 60, n. 10, p. 3534–3546, 2014.

HUTCHINSON, B. R.; RAITHBY, G. D. A multigrid method based on the additive correction strategy. *Numerical Heat Transfer*, v. 9, p. 511–537, 1986.

JAHNISCH, K. et al. Chemistry in microstructured reactors. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, p. 406–446, 2004.

JAMES, J. B.; TERRY, S. C.; BARTH, P. W. Silicon micromechanical devices. *Scientific American*, v. 14, p. 248, 1993.

JARIWALA, S.; VENKATAKRISHNAN, K.; TAN, B. Single step self-enclosed fluidic channels via Two Photon Absorption (TPA) polymerization. *Optics Express*, v. 18, n. 2, p. 1630–1636, 2010.

JENSEN, K. F. Microreaction engineering - is small better? *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 2, p. 293–303, 2001.

JIANG, F. et al. Helical flows and chaotic mixing in curved micro channels. *AIChE Journal*, v. 50, p. 2297–2305, 2004.

KADIMISSETTY, K. et al. 3d-printed supercapacitor-powered electrochemiluminescent protein immunoarray. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 77, n. Supplement C, p. 188 – 193, 2016.

KALSOOM, U. et al. A 3d printable diamond polymer composite: a novel material for fabrication of low cost thermally conducting devices. *RSC Advances*, v. 6, p. 38140–38147, 2016.

KANARIS, A. G.; MOUZA, A. A. Numerical investigation of the effect of geometrical parameters on the performance of a micro-reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 5366–5373, 2011.

KAWATA, S. et al. Finer features for functional microdevices. *Nature*, v. 412, n. 6848, p. 697–698, 2001.

KHAN, Y. et al. 1-Butanol dehydration in microchannel reactor: Kinetics and reactor modeling. *Chemical Engineering Science*, v. 137, p. 740–751, 2015.

KNITTER, R. et al. Microfabrication of ceramic microreactors. *Microsystem Technologies*, v. 7, n. 3, p. 85–90, 2001.

KOCKMANN, N. *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*. Berlin: Springer-Verlag, 2008.

KRUMMRADT, H.; KOPP, U.; STOLDT, J. Experiences with the use of microreactors in organic synthesis. In: EHRFELD, W. (Ed.). *Microreaction Technology: Industrial Prospects*. Berlin: Springer-Verlag, 2000.

KRUPA, K. et al. Characterization of micromixing in T-jet mixers. *Chemical Engineering Science*, v. 111, p. 48–55, 2014.

KUMAR, V.; PARASCHIVOIU, M.; NIGAM, K. D. P. Single-phase fluid flow and mixing in microchannels. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 7, p. 1329–1373, 2011.

KUNOWA, K. et al. Characterization of mixing efficiency in polymerization reactors using competitive-parallel reactions. *Macromolecular Symposia*, v. 259, n. 1, p. 32–41, 2007.

LEE, C. Y. et al. Passive mixers in microfluidic systems: A review. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 288, p. 146–160, 2016.

LEE, J. M.; ZHANG, M.; YEONG, W. Y. Characterization and evaluation of 3D printed microfluidic chip for cell processing. *Microfluidics and Nanofluidics*, Springer Berlin Heidelberg, v. 20, n. 1, p. 1–15, 2016.

LEE, J. N.; PARK, C.; WHITESIDES, G. M. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, v. 75, n. 75, p. 6544–6554, 2003.

LIU, H. et al. Biological synthesis of Pt nanoparticles in a microfluidic chip and modeling of the formation process with PBM and CFD. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 92, n. 8, p. 2171–2177, 2017.

LIU, X.; JENSEN, K. F. Multistep synthesis of amides from alcohols and amines in continuous flow microreactor systems using oxygen and urea hydrogen peroxide as oxidants. *Green Chemistry*, v. 15, p. 1538–1541, 2013.

LOWE, H. et al. Micromixing technology. In: EDITOR (Ed.). *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction technology, IMRET 4*. [S.l.: s.n.], 2000. p. 31–47.

MANSUR, E. et al. A state-of-the-art review of mixing in microfluidic mixers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 16, p. 503–516, 2008.

- MCDONALD, J. C. et al. Prototyping of microfluidic devices in poly(dimethylsiloxane) using solid-object printing. *Analytical Chemistry*, v. 74, n. 7, p. 1537–1545, 2002.
- NGUYEN, N.-T.; WU, Z. Micromixers - a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 15, p. R1–R15, 2005.
- OUYANG, Y. et al. Flow characteristics and micromixing modeling in a microporous tube-in-tube microchannel reactor by CFD. *Chemical Engineering Journal*, v. 321, p. 533–545, 2017.
- PAPADOPOULOS, V. E. et al. A passive micromixer for enzymatic digestion of DNA. *Microelectronic Engineering*, v. 124, p. 42–46, 2014.
- PHAPAL, S. M.; SUNTHAR, P. Influence of micro-mixing on the size of liposomes self-assembled from miscible liquid phases. *Chemistry and Physics of Lipids*, Elsevier Ireland Ltd, v. 172-173, p. 20–30, 2013. ISSN 00093084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2013.04.006>>.
- REGATTE, V. R.; KAISARE, N. S. Propane combustion in non-adiabatic microreactors: 1. Comparison of channel and posted catalytic inserts. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 6, p. 1123–1131, 2011.
- REMACHA, M. J. N. *Microreactor Technology: Scale-up of multiphase continuous flow chemistries*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2014.
- ROBENGE, D. M. et al. Microreactor technology: a revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries? *Chemical Engineering Technology*, v. 28, n. 3, p. 318–323, 2005.
- ROBINS, I. et al. Solute transfer by liquid/liquid exchange without mixing in micro-contactors devices. In: EHRFELD, W. (Ed.). *Proceedings of the 1st International Conference on Microreaction Technology; IMRET 1*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1997. p. 35–46.
- RUTZ, A. L. et al. A multimaterial bioprint method for 3d printing tunable, cell-compatible hydrogels. *Advanced Materials*, v. 27, n. 9, p. 1607–1614, 2015. ISSN 1521-4095.
- SABER, M.; COMMENGE, J. M.; FALK, J. Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 372–379, 2010.
- SAHOO, H. R.; KRALJ, J. G.; JENSEN, K. F. Multistep continuous-flow microchemical synthesis involving multiple reactions and separations. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 30, p. 5704–5708, 2007.
- SALIMINIA, A. et al. Densification of silica glass induced by 0.8 and 1.5 μm intense femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 9, p. 0–5, 2006. ISSN 00218979.

- SANTANA, H. S.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Numerical simulation of mixing and reaction of *Jatropha curcas* oil and ethanol for synthesis of biodiesel in micromixers. *Chemical Engineering Science*, v. 132, p. 159–168, 2015.
- SHALLAN, A. I. et al. Cost-effective three-dimensional printing of visibly transparent microchips within minutes. *Analytical Chemistry*, v. 86, n. 6, p. 3124–3130, 2014.
- SHAMLOO, A.; MADADELAHI, M.; AKBARI, A. Numerical simulation of centrifugal serpentine micromixers and analyzing mixing quality parameters. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 104, p. 243–252, 2016.
- SHOJI, S.; ESASHI, M. Bonding and assembling methods for realising a μ TAS. In: EDITOR (Ed.). *Proceedings of the Micro Total Analysis Systems, μ TAS 94*. [S.l.: s.n.], 1994. p. 165–179.
- SILVA, G.; LEAL, N.; SEMIAO, V. Micro-PIV and CFD characterization of flows in a microchannel: Velocity profiles, surface roughness and Poiseuille numbers. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 29, n. 4, p. 1211–1220, aug 2008. ISSN 0142727X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142727X08000611>>.
- SINTON, D. Microscale flow visualization. *Microfluidics and Nanofluidics*, v. 1, n. 1, p. 2–21, 2004. ISSN 16134982.
- SULTAN, M. A. et al. Experimental study of flow regime and mixing in T-jets mixers. *Chemical Engineering Science*, v. 73, p. 388–399, 2012. ISSN 00092509.
- TRACHSEL, F. et al. Measurement of residence time distribution in microfluidic systems. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 21, p. 5729–5737, 2005.
- VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics - The Finite Volume Method*. Second edition. London: Prentice-Hall, 2007.
- VOLOSHIN, Y.; LAWAL, A. Kinetics of hydrogen peroxide synthesis by direct combination of H_2 and O_2 in a micro-reactor. *Catalysis Today*, v. 125, p. 40–47, 2007.
- WAHEED, S. et al. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers. *Lab on a Chip*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 11, p. 1993–2013, 2016.
- WALDBAUR, A. et al. Let there be chip—towards rapid prototyping of microfluidic devices: one-step manufacturing processes. *Analytical Methods*, v. 3, n. 12, p. 2681, 2011.
- WEGNER, J.; CEYLAN, S.; KIRSCHNING, A. Ten key issues in modern flow chemistry. *Chemical Communications*, v. 47, p. 4583–4592, 2011.
- WERELEY, S. T.; GUI, L.; MEINHART, C. D. Advanced Algorithms for Microscale Particle Image Velocimetry. *AIAA Journal*, v. 40, n. 6, p. 1047–1055, 2002.
- WHITE, F. M. *Mecânica dos Fluidos*. 6. ed. [S.l.]: AMGH, 2010.

XIA, Y. N.; WHITESIDES, G. M. Annual review of materials research. *journal*, v. 28, p. 153–184, 1998.

YANG, A. S. et al. A high-performance micromixer using three-dimensional Tesla structures for bio-applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 263, p. 444–451, 2015.

ZHENDONG, L. et al. Mixing characterization and scaling-up analysis of asymmetrical T-shaped micromixer: Experiment and CFD simulation. *Chemical Engineering Journal*, v. 181–182, p. 597–606, feb 2012. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015075>>.

ZHOU, W. et al. Laser micro-milling of microchannel on copper sheet as catalyst support used in microreactor for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, v. 39, n. 10, p. 4884–4894, 2014. ISSN 03603199. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.041>>.

ZING, J. F.; ZHENG, M. L.; DUAN, X. M. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3d printing technology for tissue engineering and drug delivery. *Chemical Society Reviews*, v. 44, p. 5031–5039, 2015.

ZLOKARNIK, M. Scale-up from miniplants. *Chemical Engineering & Technology*, v. 27, p. 23–27, 2004.