

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA USP**

FABIO COFFANI DOS SANTOS DE SIQUEIRA

**ESTUDO DA FLUIDODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE GOTAS EM
MICROCANAIS:**

UM ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

São Paulo

2020

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA USP**

FABIO COFFANI DOS SANTOS DE SIQUEIRA

**ESTUDO DA FLUIDODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE GOTAS EM
MICROCANAIS:**

UM ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

Versão Revisada

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

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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, 28 de junho de 2020

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

de Siqueira, Fábio Coffani dos Santos
ESTUDO DA FLUIDODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE GOTAS EM
MICROCANAIS: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL / F.
C. S. de Siqueira -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
80 p.

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

1.Fluxo multifásico 2.junção duplo T 3.Fluxo laminar
4.Modelagem Computacional 5.Microfluídica I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA DA USP**

FABIO COFFANI DOS SANTOS DE SIQUEIRA

**ESTUDO DA FLUIDODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE GOTAS EM
MICROCANAIS:**

UM ESTUDO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

Versão Revisada

Tese apresentada à escola Politécnica da
Universidade da 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

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: SIQUEIRA, Fábio Coffani dos Santos

Título: Estudo da fluidodinâmica da formação de gotas em microcanais: um estudo experimental e computacional

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

Área de Conhecimento:

Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Ardson dos Santos Vianna Jr.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ardson dos Santos Vianna Jr.

Instituição: PQI-EPUSP Assinatura: _____

Prof. Dr. Efraim Cekinski

Instituição: IMT Assinatura: _____

Prof. Dr. Jose Roberto Nunhez

Instituição: UNICAMP Assinatura: _____

Prof. Dr. Jorge Luis Baliño

Instituição: PME-EPUSP Assinatura: _____

Prof. Dr. José Luis Paiva

Instituição: PQI-EPUSP Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Ao Prof Dr. Ardson dos Santos Vianna Jr., pela paciência, atenção e apoio de definição e orientação.

À minha família, em especial aos meus pais, Marcelo e Eliane, que não pouparam esforços para que eu chegasse até aqui.

À minha avó, Ernesta, que sempre me apoiou.

À Mayara, por todo amor, carinho e compreensão.

Sumário

Lista de Tabelas	I
Lista de Figuras.....	II
Resumo	IV
Abstract	VI
1. Introdução	1
2. Estado da Arte.....	4
2.1. Microfluídica	4
2.2 Mistura.....	5
2.3. Estudos de formação de microgotas	6
2.3.1 Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels (Joshua et al., 2004).....	6
2.3.2 Micro-droplet formation in non-Newtonian fluid in a microchannel (Qiu et al. 2010)	7
2.3.3 Experimental studies on droplet formation in a flow-focusing microchannel in the presence of surfactants (Roumpea et al., 2019).....	7
2.3.4 CFD simulation of droplet splitting at microfluidic T-junctions in oil–water two-phase flow using conservative level set method (Jandir e Jana, 2019)	8
2.3.5 Numerical Study of droplet formation in the T-junction microchannel with wall velocity slip (Li et al., 2019).	9
2.3.6 Resultados experimentais do grupo	10
3. Fundamentos teóricos	17
3.1 Comportamento Multifásico em Microescala.....	17
3.1.1 Número de Reynolds: Re	17
3.1.2. Número de Capilaridade: Ca	21
3.1.3 Número de Weber (We)	23
3.2. Dinâmica dos Fluidos Computacional (<i>Computational Fluid Dynamics</i> – CFD)	23
3.3 Malha.....	25
3.4 Modelagem de sistemas multifásicos	26
3.4.1 – Abordagem Euler-Lagrange	28
3.4.2 – Abordagem Euler-Euler	28
3.4.3 VOF – Volume Of Fluid Model.....	29

4. Objetivo.....	34
5. Materiais e métodos.....	35
5.1. Substâncias	35
5.2. Sistema Syrris.....	35
5.2.1 Bombas.....	36
5.2.2 Aquecedor (<i>heater</i>).....	36
5.2.3 Microrreator e Canal de Mistura	36
5.3. Sistema ótico	37
5.4 Coleta de dados.....	39
5.5 Simulações	40
5.5.1 Malha	41
5.5.2 Modelo Matemático.....	46
6. Resultados.....	48
6.1 Resultados experimentais.....	48
6.2 Resultados Computacionais	57
6.2.1 Relação de vazão 1:1	57
6.2.2 Relação de vazão 1:10 – água:estireno.....	59
6.2.3 Relação de vazão 1:80 – água:estireno.....	62
6.2.4 Validação das simulações	65
7. Conclusões	67
7.1 Sugestões para trabalhos futuros	69
8. Referências.....	70

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Formulação Inicial Utilizada.....	11
Tabela 2 – Planejamento de experimentos.....	12
Tabela 3 – Resultados de Dg para experimentos com 1% SLS e Qd = 16,7 µL/min....	12
Tabela 4 – Resultados de Dg para experimentos com 3% SLS e Qd = 16,7 µL/min....	13
Tabela 5 – Diâmetro das gotas obtidas experimentalmente.....	16
Tabela 6 – Vazões utilizadas no modelo computacional.....	47
Tabela 7 – Relação das Vazões.....	48
Tabela 8 – 1:10 Parâmetros para distribuições on-line e off-line.....	50
Tabela 9 – 1:20: Parâmetros para distribuições on-line e off-line.....	52
Tabela 10 – 1:80: Parâmetros para distribuições on-line e off-line.....	56
Tabela 11 - Comparação dos Diâmetros.....	66

Lista de Figuras

Figura 1 - Flow pattern map of the surfactant-free solution (a) Plug flow (b) Drop flow (c) Thread flow (d) Jet flow.....	8
Figura 2 - Formação de gotas no sistema.....	9
Figura 3 – Modelo VOF aplicado para rastreamento da Interface.....	10
Figura 4 - Fotos de amostras off-line da objetiva do microscópio.....	14
Figura 5 - Demonstração de fluxo laminar em junção em “Y” micrométrica. Fonte: (Steinbacher e Mcquade, 1999).....	17
Figura 6 - a) Os peixes, representando as macromoléculas, podem nadar em qualquer direção, sem sentir as paredes; b) Estreitando o canal fez os peixes nadarem, na mesma direção, mas o canal ainda é grande o suficiente para virar (mistura turbulenta); c) Quando o canal é estreitado novamente, os peixes são forçados a nadar em apenas uma direção, sem virar (fluxo laminar).....	19
Figura 7 - Exemplo de padrão de fluxo laminar com reação de polimerização na interface.....	20
Figura 8 - Simulação de um misturador incluindo o campo de velocidades e difusão convectiva das moléculas do centro para as extremidades.....	20
Figura 9 - Instabilidade de Rayleigh-Plateau. Fonte: (Steinbacher e Mcquade, 1999).....	21
Figura 10 - Geometria do fluxo de acordo com o número de capilaridade.....	22
Figura 11 – Padrões de Fluxo Multifásico. Fonte: Kolev, 2005.....	27
Figura 12 – Microrreator Syrris Asia 120: a) Bombas tipo seringa; b) Aquecedor; c) Microchip; d) Modulo de Recipientes Pressurizados.....	35
Figura 13 – MicroChip.....	36
Figura 14 - Microrreator e detalhe do misturador estático duplo “T”.....	37
Figura 15 - Sistema ótico ThorLabs.....	38
Figura 16 – Tratamento de imagem.....	39
Figura 17 – Sistema para coleta de dados: (A) Microchip apoiado na mesa; (B) Detalhe do posicionamento da câmera; (C) Bombas Seringas.....	40
Figura 18 – Seção Transversal.....	41
Figura 19 - Elementos prismáticos próximos da parede.....	41

Figura 20 – Estudo comparativo da parede de prisma: Fração Volumétrica.....	42
Figura 21 - Estudo comparativo de parede de prismas: Vetores de velocidade.....	43
Figura 22 - Convergência de Malha: a) Malha não-convergente; b) Malha convergente.....	45
Figura 23 – Malha Tetraédrica: (a) Geometria do canal; (b) Detalhe da malha.....	46
Figura 24 - Resultados Experimentais Para QC 10 vezes maior que QD.....	51
Figura 25 - Resultados Experimentais Para QC 20 vezes maior que QD.....	53
Figura 26 - Resultados Experimentais Para QC 80 vezes maior que QD.....	55
Figura 27 - Detalhes da formação de gotas no final do ciclo da bomba.....	57
Figura 28 - Fração Volumétrica de Estireno.....	58
Figura 29 - Vetores de velocidade: Aumento da velocidade do estireno.....	59
Figura 30 - Estreitamento do fluxo de estireno: Formação de micro gotas.....	59
Figura 31 - Isosuperfície de estireno.....	60
Figura 32 - Distribuição de velocidades para relação 1:10: (A) Vista Superior; (B) Vista Lateral.....	61
Figura 33 – Micro gotas de estireno com o fluxo de água 80x o fluxo de estireno.....	62
Figura 34 – Isosuperfície de estireno: Nanogotas.....	63
Figura 35 - Isosuperfície de velocidade para relação 1:80.....	63
Figura 36 - Isosuperfície de Estireno: Fluxos Secundários.....	64
Figura 37 - Resultados no Recipiente de Saída.....	66

Resumo

Tanques com impulsores são usados para criação de emulsão e gotas, porém esse processo necessita de grande quantidade de energia e a microfluídica pode otimizar esse processo. Dispositivos microfluídicos além de reduzir o custo energético, também possuem a vantagem do controle da distribuição de diâmetros das gotas obtidas.

Um microrreator Syrris de 250 μL com misturador do tipo cruzado com canais ovais foi utilizado. Este microrreator se diferencia dos equipamentos mais utilizados na literatura, que são misturadores tipo T com linhas retas e canais cruzados. Os equipamentos tipo T possuem menor complexidade para serem construídos, por conta disto são mais utilizados. Os componentes utilizados para obtenção das gotas foram: estireno, água e emulsificante.

Foram realizados estudos para 4 relações de vazão estireno: água - QD:QC, sendo elas: 1:1, 1:10, 1:20 e 1:80. Em todos os experimentos foi usado 1% em massa de emulsificante. Para a relação de fluxos 1:1 não houve formação de gotas, o fluxo de estireno escoou no centro da tubulação, como previsto nas simulações.

Já para a relação de vazões 1:10 foi observada a formação de gotas, apresentando média de 203 μm , mediana de 201 μm e moda de 200 μm . Para a relação de vazão 1:20, a média foi de 165 μm , mediana de 164 μm e moda de 161 μm . Com fluxo contínuo 80 vezes, o fluxo disperso é possível observar que as gotas diminuíram significativamente, média de 59 μm , mediana de 53 μm e moda de 89 μm .

Foi identificada influência do ciclo da bomba no padrão de formação de gotas, sendo capturada uma foto das gotas geradas na mudança de ciclo. Estas gotas variavam em seu diâmetro, sendo algumas tendo diâmetro maior que a tubulação, gerando seu alongamento.

As simulações em CFD representaram, satisfatoriamente, os diâmetros de gotas obtidas experimentalmente para relações de vazão (QD:QC) de 1:10 e 1:80. A ferramenta utilizada foi o ANSYS FLUENT 17.0.

Com isso, é possível concluir que o sistema de microrreator é capaz de gerar gotas de diâmetro controlado, porém deve se levar em consideração o tipo de bomba a ser utilizado e as vazões a serem utilizadas no processo, já que essas variáveis afetam diretamente o desvio padrão dos valores de diâmetro obtido. O modelo de CFD apresentou baixa porcentagem de erro, mesmo não simulando a variação de velocidade devido o ciclo da bomba.

Palavras-chave: Fluxo multifásico, junção duplo T, Fluxo laminar, Modelagem Computacional, Microfluídica

Abstract

Stirred tanks are used to create emulsion and drops, but this process requires a lot of energy and microfluidics can optimize this process. Microfluidic devices, besides reducing the energy cost, also have the advantage of controlling the diameter distribution of the obtained drops.

A 250 μL Syrris micro-reactor with a double T mixer with oval channels was used. This micro-reactor differs from the most used equipment in the literature, which is T-type mixers with straight lines and crossed channels. Type T equipment has less complexity to be built, because of this they are more used. The components used to obtain the drops were: styrene, water, and emulsifier.

Studies were carried out for 4 flow rates of styrene: water - QD: QC, which are: 1:1, 1:10, 1:20, and 1:80. In all experiments, 1% of emulsifier mass was used. For the flow ratio 1:1 there was no drop formation, the flow of styrene flowed in the center of the pipe, as predicted in the simulations.

For the 1:10 flow rate, the formation of droplets was observed, with 103 droplets counting in the microreactor pipes, with an average of 203 μm , median of 201 μm , and 200 μm mode.

For the 1:20 flow rate, 79 drops were collected in the microreactor pipes, with an average of 165 μm , a median of 164 μm , and 161 μm mode.

With continuous flow 80 times the dispersed flow it is possible to observe that the drops have decreased significantly. 86 drops were counted in the microreactor tubes, with an average of 59 μm , median of 53 μm and mode of 89 μm .

The influence of the pump cycle on the pattern of droplet formation was identified, and a photo of the droplets generated in the cycle change was captured. These droplets varied in diameter, with some having a larger diameter than the pipe, generating its elongation.

The CFD simulations represented, satisfactorily, the droplet diameters obtained experimentally for flow ratios (QD: QC) of 1:10 and 1:80. The CFD tool used was the ANSYS FLUENT 17.0.

Thus, it is possible to conclude that the micro-reactor system is capable of generating drops of controlled diameter, however, the type of pump to be used and the flow rates to be used in the process must be taken into account, as these variables directly affect the deviation diameter values obtained. The CFD model presented a low percentage of error, even though it did not simulate the speed variation due to the pump cycle.

Keywords: Multiphase flow, double T joint, Laminar flow, Computational Modeling, Microfluidics

1. Introdução

O microrreator é um equipamento relacionado a dimensões micro: volume de 250 microlitros, altura 250 micrômetros e largura de 400 micrômetros, o que possibilita o desenvolvimento de uma fluidodinâmica diversa dos processos convencionais (Ehrfeld et al., 2005). Por exemplo, os microchips da Syrris apresentam volumes de 65 até 1000 microlitros, e dimensões de 85 a 1240 μm (Laurenti e Vianna Jr., 2016).

Estas dimensões definem um fluxo sempre laminar em seus canais. Além disso, como a relação área/volume é grande, prevalecem os fenômenos de superfície. Ou seja, são possíveis intensas trocas de calor e de massa. Também é possível um controle intenso de condições operacionais, como de tempo de residência em equipamentos e geração de bolhas com tamanho controlado (Steinbacher e Mcquade, 1999).

Há uma questão de nomenclatura. Os estudos relacionados com a fluidodinâmica nos microcanais, a geração de campos de velocidade, campos de pressão, mapas de densidades, efeitos de mistura, todos estão relacionados com a microfluídica. Por exemplo, a análise da mistura (Falk e Commenge, 2010) pode ser feita tanto para a macro mistura (distribuição de tempos de residência - DTR) (Trachsel et al., 2005), quanto para a micro mistura (intensidade de mistura) (Sivashankar et al., 2016).

Já os trabalhos mais relacionados com reações químicas, com condições operacionais, tempo de residência, pressão, relação de vazões, estes estão relacionados com o item microrreação. Algumas vezes inclusive se usa o termo reator de fluxo, identificando o equipamento com uma ferramenta de síntese orgânica e de fármacos.

O objetivo deste trabalho é estudar teórico e experimentalmente a formação de gotas em misturador cruzado que está em um microchip de 250 μl , que é parte um microssistema da Syrris. O sistema estudado é composto por água (fase contínua), estireno (fase dispersa) e lauril sulfato (emulsificante). Foram geradas gotículas entre 65 e 200 μm .

Esta tese está dividida em Introdução, que está sendo feita aqui. Depois, a compilação de artigos esta apresentada no Capítulo 2, a revisão bibliográfica.

Alguns conceitos mais fundamentais estão no Capítulo 3. Neste estão a teoria necessária para compreender a tese e as equações fundamentais que compõem a teoria.

No Capítulo 4 é apresentado o método a ser seguido, ou seja, as etapas que foram seguidas no desenvolvimento do trabalho experimental e das simulações. Sendo utilizado um microrreator de 250 μL acoplado a um sistema de bombeamento que utiliza duas bombas seringas que operam em ciclos, permitindo um fluxo contínuo. Neste microrreator são escoadas duas fases imiscíveis que se encontram em um misturador onde há formação de gotas, onde se deseja observar a variação do diâmetro das gotas em relação a velocidade das fases e se o sistema de bombeamento apresentará alguma influência no padrão de fluxo. Foi utilizado um sistema ótico capaz de coletar imagens *on-line* do fluxo. A fim de se obter um detalhamento dos padrões de fluxos observados, é realizada uma modelagem do sistema em CFD utilizando o software FLUENT. A modelagem parte do princípio de rastreamento de interface, sendo capaz de se observar o diâmetro das gotas e as linhas de fluxo dentro do microrreator.

Os resultados e a discussão destes estão no Capítulo 5. Primeiro são expostos os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Depois, as simulações em CFD referentes aos experimentos são retratadas. Partindo de uma análise de convergência de malha, onde se parte de uma malha menos refinada fixando uma variável, que neste caso foi a fração da fase dispersa. Após a primeira simulação, é aumentado o número de elementos e se observa se houve alguma modificação no padrão de fluxo encontrado. O aumento do número de elementos foi realizado até que não houve nenhuma modificação no padrão de fluxo encontrado dentro do microrreator.

Por se tratar de um microrreator, todas as simulações são com fluxo laminar. O modelo multifásico utilizado é o VOF – Volume of Fluid, onde se é determinada uma quantidade escalar que define a porcentagem de volume do fluido contínuo que ocupa um elemento da malha, rastreando-se a interface do

fluxo multifásico estudado. Esses dados são comparados com os obtidos experimentalmente e o modelo validado.

Finalmente, as conclusões sobre o desenvolvimento do trabalho estão no item Conclusão.

2. Estado da Arte

2.1. Microfluídica

Uma aplicação interessante de microrreatores é desenvolver sistemas multifásicos. O número de capilaridade, que relaciona a quantidade de movimento e a tensão superficial, define se o fluxo é em gotas, estratificado, *slug* ou de Taylor (Roumpea et al., 2019). Portanto, variando a velocidade ou a quantidade de emulsificante, é possível desenvolver diferentes sistemas multifásicos. Observar estas características exige um sistema ótico que possa acompanhar propriedades, como tamanho de gota em linha. Uma câmera fotográfica pode acompanhar isto, desde que esteja acoplada a um sistema ótico adequado.

Estudos nesta área têm sido realizados em geometrias diferentes das apresentadas neste trabalho, devido à dificuldade de produzir e alinhar os microcanais, sendo mais comum o uso de canais de mistura do tipo T e Y. Como no trabalho de Thorsen et al. (2001) que realizou o estudo de padrões de fluxo em canais de mistura do tipo T. Já o trabalho de Costa et al. (2017) apresentou o estudo da formação de gotas em canais do tipo T e o trabalho de Joshua et al. (2003) utilizaram um reator do tipo Y.

Os fluxos líquidos bifásicos em canais com dimensões menores que 1mm têm sido encontrados em diversas aplicações na produção de gotas (Costa et al., 2016; Purwanti et al., 2016). As gotas são geradas individualmente, permitindo controle do tamanho das mesmas e reduzindo o custo energético, devido ao uso de misturadores de alta velocidade para a redução do tamanho das gotas. Nos microcanais as gotas são geradas suavemente, se comparada com métodos tradicionais. Por conta disto, podem ser usados para encapsulamento de compostos que são sensíveis a variações de pressão e temperatura, como vitaminas e probióticos (Maan et al. 2015; Sugiura, et al. 2004).

Os fluxos de entrada das fases são, geralmente, controlados por bombas de deslocamento positivo, ou seja, a energia é fornecida periodicamente, mediante superfícies sólidas móveis, que deslocam o fluido desde a sucção até a linha de descarga. Dois líquidos diferentes são introduzidos para formar gotículas. O

regime de formação de gotículas é controlado através do ajuste da geometria do dispositivo microfluídico e taxa de fluxo das duas fases (Zhao et al. 2011).

2.2 Mistura

A agitação em reatores convencionais é limitada por heterogeneidade no campo de fluxo criado pela barra do impulsor e pelo impulsor, apresentando uma fluidodinâmica não ideal. Assim que o fluido se aproxima do agitador, uma convecção é induzida, resultando em turbulência e mistura caótica. As forças de cisalhamento que causam a convecção são significativamente reduzidas longe do agitador, e a maioria do reator possui quase nenhuma agitação. As porções não contempladas pela agitação geram heterogeneidades devido aos gradientes de concentração, fazendo com que sejam necessários tempos de reações longos, o que diminui a eficiência global do processo. Os microrreatores de fluxo contínuo permitem homogeneização rápida por conta de suas dimensões, atingindo a mistura em microssegundos, enquanto reatores clássicos atingem a mistura em segundos (Steinbacher e Mcquade, 1999).

A formação de fases dispersas está presente em diversas áreas da engenharia química, por exemplo, formação de emulsões em petroquímicas, a polimerização em emulsão e a geração de gotas em dispositivos microfluídicos (Kokal, 2005, Siqueira et al., 2019), polimerização em emulsão (Asua, 2004) e na geração de gotas em microdispositivos (Okushima et al., 2004).

No estudo da geração de gotas em microfluídica, todos os processos moleculares estão confinados no volume de uma gota, permitindo grandes reduções no volume reacional e no tempo de reação. Outra vantagem do uso de gotículas é que o contato com paredes sólidas é eliminado, o que reduz consideravelmente os problemas atribuídos à adsorção de componentes dissolvidos nas paredes do canal e aumenta a eficiência das reações químicas (Fuerstman, 2007; Prakash, 2007; Schindler et al., 2008).

Fluxos líquidos bifásicos em canais menores que 1 mm podem ser encontrados em diversas aplicações (Ge et al., 2016; Purwanti et al., 2016, Ushikubo et al., 2015). Gotas são geradas individualmente, permitindo o controle de suas dimensões. Outra vantagem é que o equipamento microfluídicos não

necessita do uso de misturadores de alta velocidade, que utilizam grandes quantidades de energia para a quebra das gotas, sendo que, em microcanais, as gotas são geradas suavemente, permitindo o encapsulamento de compostos como vitaminas e probióticos (Maan et al., 2015; Steegnamns et al., 2009; Sugiura et al., 2004; Vladisavljevic et al., 2012; Costa et al. 2017).

Como desvantagem da geração de gotas em dispositivos microfluídicos, se tem a dificuldade de produzir e alinhar microcanais, sendo os canais do tipo T e Y os mais encontrados, por terem menor complexidade de serem construídos.

A dinâmica interfacial em dispositivos microfluídicos tem sido o interesse nos anos recentes, gerando estudos investigativos, como por exemplo, formação de gotas em canais do tipo T, estudo do baixo número de Reynolds na formação de gotas e o estudo de formação de bolhas em junções do tipo T (Thorsen et al., 2001; Joshua et al., 2003; Gastercki et al., 2006).

2.3. Estudos de formação de microgotas

2.3.1 Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels (Joshua et al., 2004).

O artigo caracterizou as condições necessárias para a formação de gotas de reagentes em fluxos contínuo imiscíveis dentro de canais microfluídicos. Soluções aquosas não viscosas, de 2,0 mPa.s e viscosas de 18mPa.s, com fluxo tipo Plug foram observadas com número de capilar abaixo de 0,01. No entanto, fluxos do tipo Plug também foram observados para baixas vazões de água e números de capilaridade maiores que 0,01. Formações do tipo Plug permitem o transporte de fluidos viscosos com maior facilidade de acordo com os autores. Em todos os experimentos o número de Reynolds foi menor que 1. O artigo também apresentou que combinar fluidos viscosos e não-viscosos pode melhorar a mistura em gotas dentro de canais retos microfluídicos e que com aumento do número de capilaridade, houve a redução do tamanho das formações Plug.

2.3.2 Micro-droplet formation in non-Newtonian fluid in a microchannel (Qiu et al. 2010)

Um dispositivo microfluídicos foi investigado numericamente, sob as condições de um experimento de emulsificação em microcanais do tipo T. O processo envolve uma fase dispersa em uma fase contínua fluida que escoar em um microcanal para obtenção de emulsões com tamanhos de 0,76 – 30 μm .

As simulações demonstraram que a velocidade da fase contínua é importante para a forma e diâmetro das gotas obtidas. Foi observado dois mecanismos de formação de gotas: gotejamento e jateamento, caracterizados pelo número de capilaridade 0,3 e 0,4, respectivamente. Também foi possível observar que com o aumento da entrada do fluido disperso há o aumento do tamanho da gota, e que com a diminuição da tensão superficial, há a redução do tamanho das gotas.

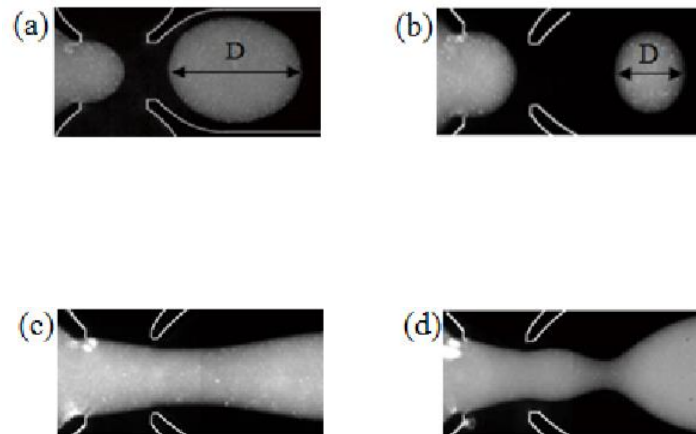
2.3.3 Experimental studies on droplet formation in a flow-focusing microchannel in the presence of surfactants (Roumpea et al., 2019)

A formação de gotas em um fluido orgânico contínuo foi estudada experimentalmente (Figura 1) dentro de um microcanal (190 μm x 195 μm : profundidade x largura) na presença de surfactante. O óleo, que possui baixa viscosidade (0,0046 Pa s), foi utilizado como fase contínua e uma mistura de 48% água e 52% glicerol foi utilizada como fase dispersa. Dois surfactantes iônicos, C12TAB e C16TAB, foram adicionadas na fase aquosa em concentrações acima da Concentração Crítica Micelar.

Foram identificados quatro regimes de formação de gotas: compressão, gotejamento, jateamento e rosqueamento, cujos limites mudaram quando o surfactante estava presente (Figura 1). Os perfis de velocidade em ambas as fases nos regimes de compressão e gotejamento foram estudados em mais detalhes usando uma técnica de Velocimetria de Imagem de Partículas. Para todas as soluções estudadas, foram identificados três estágios distintos de formação de gotas, expansão, estreitamento e *pinch-off*. As soluções carregadas de surfactantes produziram diâmetros menores.

A presente tese apresenta uma técnica capaz de controlar o diâmetro das gotas com apenas 1% de surfactante, variando a velocidade do fluxo contínuo.

Figura 1 - Flow pattern map of the surfactant-free solution (a) Plug flow (b) Drop flow (c) Thread flow (d) Jet flow.



2.3.4 CFD simulation of droplet splitting at microfluidic T-junctions in oil-water two-phase flow using conservative level set method (Jandir e Jana, 2019)

O objetivo deste trabalho foi utilizar o modelo transiente baseado em CFD para acelerar o processo de fabricação e design à medida que as gotículas fluem através de um canal e se dividem em misturadores T. O modelo de duas fases (*Two-phase conservative model*) foi usado para investigar o mecanismo de formação de gotículas e separação das gotículas no misturador T. Simulações primárias foram realizadas para investigar o mecanismo de formação de gotículas no misturador T a montante e, assim, o modelo foi validado pela comparação dos resultados simulados com os resultados relatados na literatura (Figura 2).

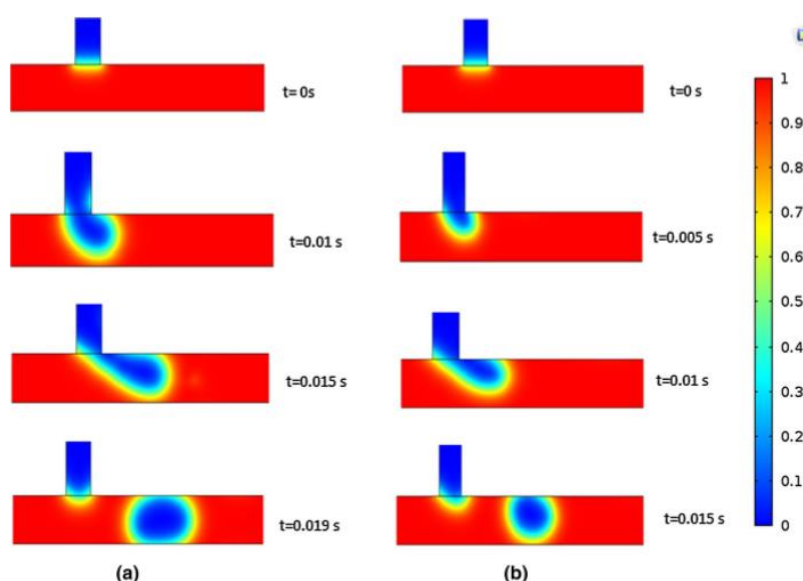
As condições de quebra de gotículas também foram determinadas usando várias vazões para um canal de bifurcação simples. O Ca variou de 0,007 a 0,13.

Diferentes padrões de fluxo e divisão de gotículas também foram observados nos canais de fluxo e ramificação para uma ampla faixa de fração de volume de água, 0,18 a 0,7, variando a velocidade da mistura de 0,0036 a 0,052

m/s. Os resultados da simulação foram comparados com os dados experimentais fornecidos na literatura e encontraram uma boa concordância.

O trabalho optou pela validação do modelo utilizando a literatura. Já a presente tese utiliza dados experimentais *on-line* para validação dos resultados computacionais, tendo uma análise dos resultados mais eficiente.

Figura 2 – Formação de gotas no sistema

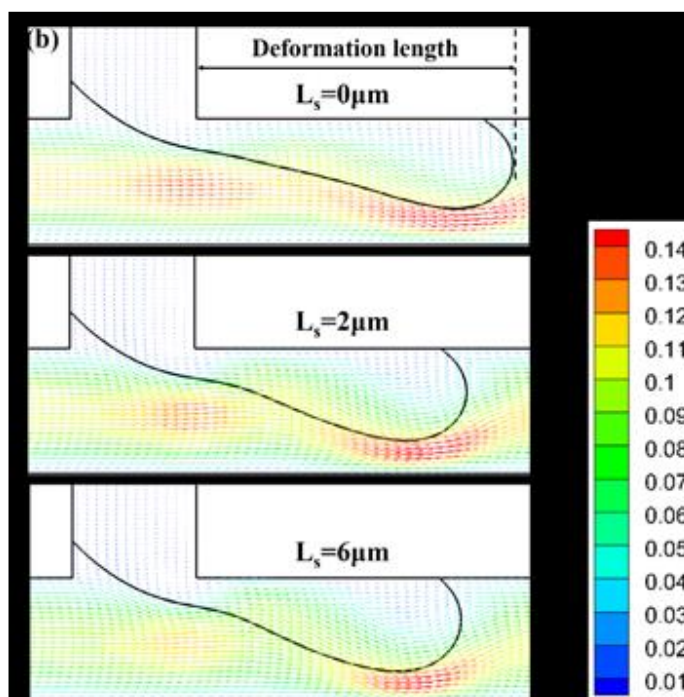


2.3.5 Numerical Study of droplet formation in the T-junction microchannel with wall velocity slip (Li et al., 2019).

Dispositivos microfluídicos sempre contêm duas ou mais fases imiscíveis e número de Reynolds baixo. São uma ferramenta eficiente para a produção de pequenas gotas de tamanho uniforme, sendo seu estudo tendo crescimento nos últimos anos. O presente trabalho teve por objetivo simular a formação de gotas em misturadores do tipo T em microcanais, onde as gotas são geradas em contato com a parede (Figura 3). Foi utilizado o método VOF para rastreamento da interface do fluxo contínuo com o fluxo disperso. A equação da continuidade e Navier-Stokes foram usados para solucionar a equação de transporte e definir o fluxo.

Este método computacional se mostrou eficiente para modelagem da formação de gotas em dispositivos microfluídicos, sendo utilizado nesta tese.

Figura 3 – Modelo VOF aplicado para rastreamento da Interface



2.3.6 Resultados experimentais do grupo

As gotículas geradas dentro de um sistema de microrreação são resultado da velocidade das correntes (quantidade de movimento), da tensão superficial desenvolvida no meio e do design do microrreator.

Uma análise bastante útil é através do número de capilaridade, que relaciona a quantidade movimento e a tensão superficial. Este número adimensional indica as condições operacionais que devem ser impostas a unidade de microrreação.

Contudo, existem diversos designs apresentados na literatura, Y_s , T_s , SBR (*split and recombine*), etc. E é óbvio que a fluidodinâmica desenvolvida em cada um destes sistemas será diferente.

Giannini (2016) desenvolveu um trabalho experimental no sistema de microrreação presente no laboratório do grupo. Seu objetivo foi encontrar as condições experimentais para gerar gotículas no sistema de microrreação da Syrris de 250 μL , que é composto por um microchip da Dolomite com um micromisturador cruzado.

O ponto de partida do trabalho foi a composição para emulsão proposta por Yadav et al. (2012). Este trabalho desenvolveu um sistema em emulsão composto por água (fase contínua), estireno (fase dispersa) e emulsificante. O reator utilizado foi um microrreator tubular contínuo, que teve com um dos objetivos primordiais evitar que a porcentagem de teor de sólidos não ultrapassasse 30%, para evitar entupimento dos canais. As composições propostas por Yadav et al. (2012) estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulação Inicial Utilizada

REAGENTES	(WT %)	(WBM %)	FLUXO
Monômero Estireno (St)	15	Base 100	2
Emulsificante (SLS)	0,15 a 0,45	1 a 3 %	1
Água Destilada	84,5	95 a 98%	1
Iniciador (Persulfato de Sódio)	0,15	1 a 2%	1

A busca realizada por Giannini (2016) foi um processo evolucionário. Foram testadas diversas relações entre vazões de água e estireno, com o objetivo de formar gotículas. A estratégia foi manter constante a vazão de estireno, fase dispersa Q_d , e variar a vazão de água, fase contínua, Q_c . Também foram avaliadas duas concentrações de emulsificante, 1 e 3% de persulfato de sódio.

As gotículas observadas na saída do sistema ficaram na faixa de 100 a 300 μm faixa que pode ser caracterizada por microscópio ótico. Este foi um microscópio ótico, marca Olympus CH-2 binocular, com revólver porta-objetiva giratório quádruplo com iluminação com lâmpada de halogênio e controles de focalização. As lentes objetivas do microscópio: 4x, 10x, 40x e 100x. As imagens têm uma

régua com escala de 0 a 100 para medir as dimensões das partículas. Para a objetiva 10 X, a escala 0 a 100 é equivalente a 1 mm (ou 1.000 μm).

O planejamento de experimentos considerou as seguintes condições operacionais, Tabela 2:

Tabela 2 – Planejamento de experimentos

Qd [$\mu\text{L}/\text{min}$]	Qc [$\mu\text{L}/\text{min}$]	CV (%)
16,7	16,7 a 2500	1% e 3%

Onde CV é o coeficiente de variação calculado.

Tabela 3 – Resultados de Dg para experimentos com 1% SLS e Qd = 16,7 $\mu\text{L}/\text{min}$

1%SLS	Qc	Proporção	Amostra – Dg (μm)					Dg médio	Desvio Padrão	CV
Exp. 1	16,7	1:1	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp. 2	83,5	1:5	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp. 3	167	1:10	296	245	247	247	244	255,8	12,71	0,050
Exp. 4	250	1:15	219	219	221	228	223	222,0	19,17	0,086
Exp. 5	334	1:20	204	209	197	209	208	205,4	23,09	0,115
Exp. 6	667	1:40	172	163	163	167	196	172,2	27,25	0,158
Exp. 7	1333	1:80	92	92	91	86	126	97,4	32,87	0,337
Exp. 8	1670	1:100	57	57	68	82	86	70,6	29,24	0,414
Exp. 9	2500	1:150	62	62	71	68	83	69,2	30,46	0,440

A Tabela 3 apresenta os resultados dos experimentos com 1% de surfactante e mostra a variação do tamanho da gota de monômero formada com a variação da vazão da fase contínua (Q_c), mantendo constante a vazão da fase dispersa $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$.

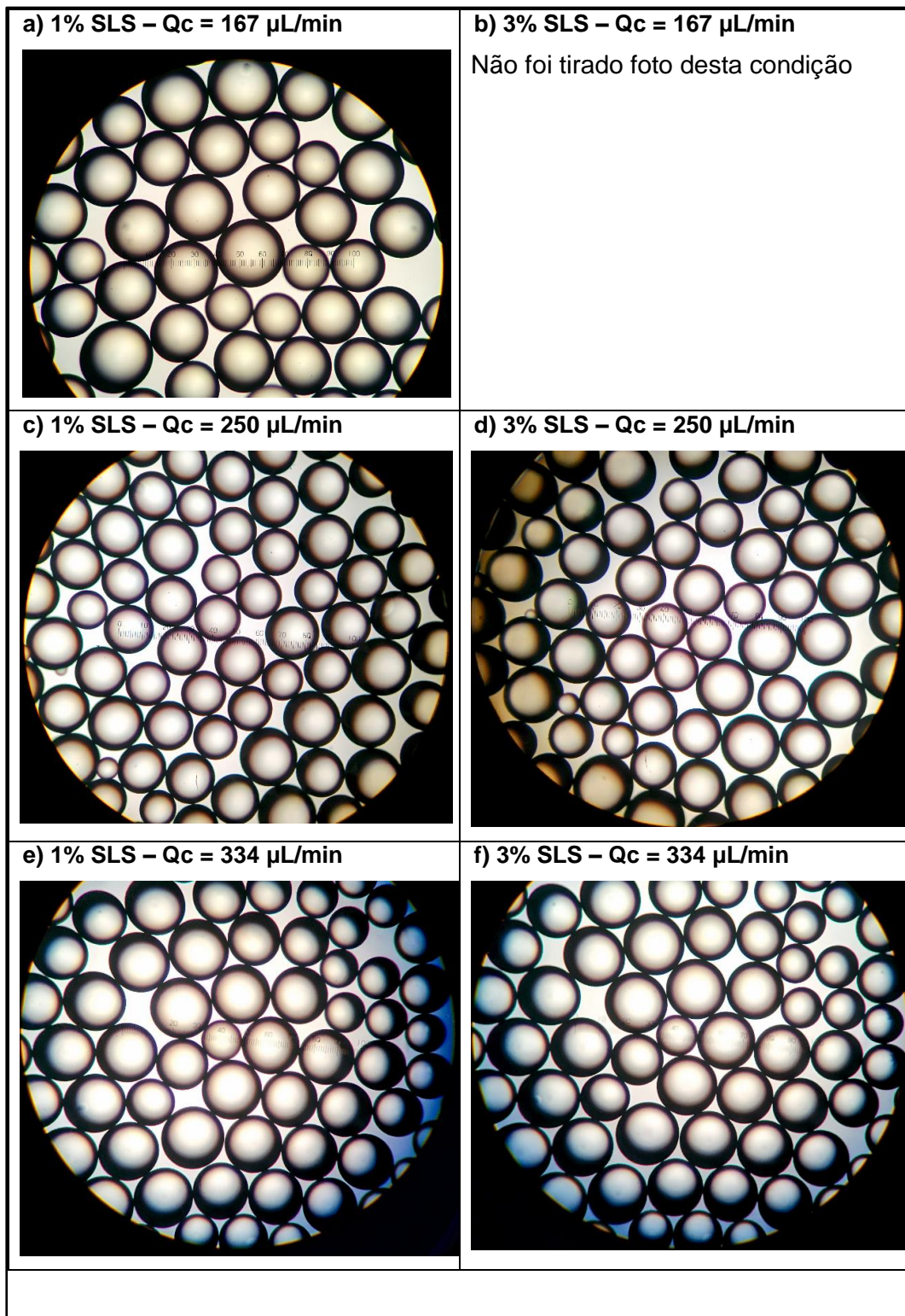
A Tabela 4 apresenta os resultados dos experimentos com 3% de surfactante mantidas as condições operacionais citadas.

Tabela 4 – Resultados de D_g para experimentos com 3% SLS e $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$

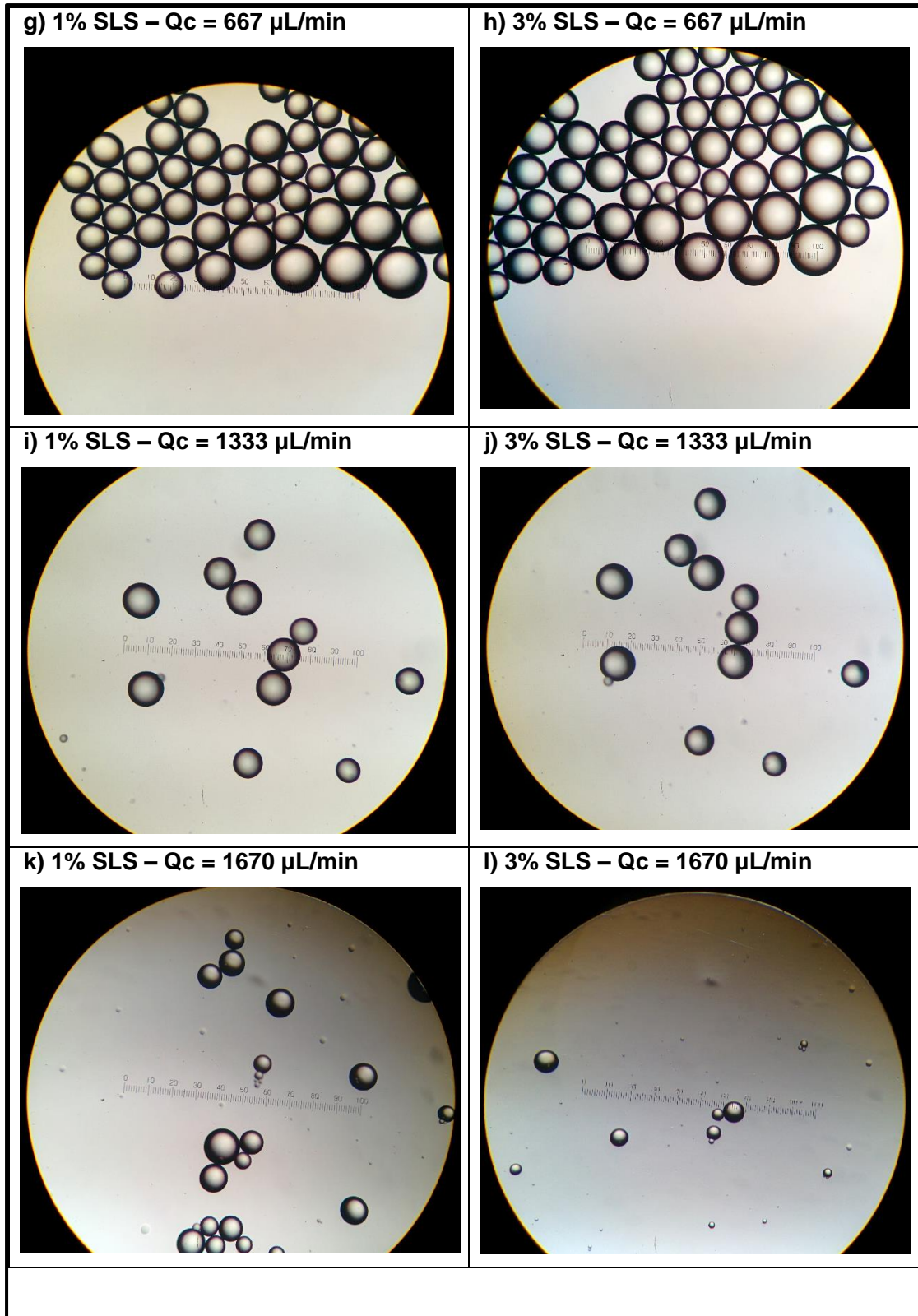
3%SLS	Q_c $\mu\text{L}/\text{min}$	Proporção Q_d/Q_c	Amostra – D_g (μm)					D_g μm	Desvio Padrão μm	CV
			1	2	3	4	5			
Exp. 10	16,7	1:1	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp. 11	83,5	1:5	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp. 12	167	1:10	243	235	248	239	255	224,0	34,57	0,142
Exp. 13	250	1:15	223	205	204	221	210	212,6	23,44	0,110
Exp. 14	334	1:20	193	204	194	224	200	203,0	29,90	0,147
Exp. 15	667	1:40	151	144	133	164	162	150,8	25,43	0,169
Exp. 16	1333	1:80	109	127	97	78	81	98,4	31,43	0,319
Exp. 17	1670	1:100	77	62	90	73	90	78,4	34,86	0,445
Exp. 18	2500	1:150	61	57	45	52	46	52,2	24,10	0,462

Também foram tiradas fotos do recipiente de coleta, ou seja, amostras *off-line*, com o microscópio ótico. As imagens estão apresentadas na Figura 4 conforme segue:

Figura 4 – Fotos de amostras off-line da objetiva do microscópio



Continua



Em todas as condições operacionais utilizadas, o fluxo foi laminar, já que os números de Reynolds ficaram na faixa de $1,4 < Re < 210$. Nos experimentos

com menor vazão da fase aquosa, ou seja, os experimentos 1, 2, 10 e 11 não houve formações de gotas. Na coleta da amostra na saída do microrreator, foi verificado que as fases ainda se mantinham separadas, indicando que o sistema final era estável.

Os experimentos realizados com vazões de água maiores que 83,5 $\mu\text{L}/\text{min}$, fase contínua, Q_c , apresentaram formação de gotas de monômero para as concentrações de 1 e 3 % de emulsificante. Também foi observado que quanto maior a vazão da fase aquosa, menor o diâmetro das gotas (D_g). A Tabela 5 apresenta os diâmetros das gotas para as vazões da fase contínua, Q_c , nas concentrações de 1 e 3% de SLS.

Tabela 5 – Diâmetro das gotas obtidas experimentalmente

Q_c ($\mu\text{L}/\text{min}$)	1% SLS	3% SLS
	D_g (μm)	D_g (μm)
167	255,8	244,0
250	222,0	212,6
334	205,4	203,0
667	172,2	150,8
1333	97,4	98,4
1670	70,6	78,4
2500	69,2	52,2

3. Fundamentos teóricos

3.1 Comportamento Multifásico em Microescala

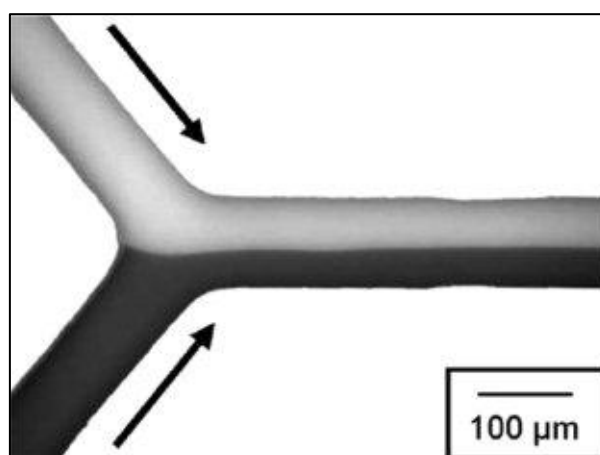
O comportamento de fluidos em microescala não corresponde à intuição cotidiana. A Figura 5 ilustra essa afirmativa, já que apresenta dois fluidos que escoam em uma junção em “Y”. Nesse caso particular, o pequeno diâmetro do canal gera o regime laminar, o que leva a mistura por difusão.

Uma forma simples de avaliar o fluxo contínuo em microcanais é utilizar números adimensionais, por exemplo, o número de Reynolds, Re , e o número de capilaridade, Ca (Steinbacher e Mcquade, 1999).

Outros números podem fazer parte de uma análise simples (Laurenti e Vianna Jr., 2016). O número de Fourier (Fo), por exemplo, é dado pela relação entre o tempo de reação e o tempo de mistura. O número de Peclet relaciona o termo viscoso e o termo de difusão molecular dentro do equipamento. Para fluxos multifásicos, podem ser usados o número de Bond ou o número de Web.

Figura 5 – Demonstração de fluxo laminar em junção em “Y” micrométrica.

Fonte: (Steinbacher e Mcquade, 1999)



3.1.1 Número de Reynolds: Re

As reações em tanques agitados apresentam como principal característica a mistura turbulenta e caótica. No entanto, quando se fala sobre canais com diâmetros na ordem de nanômetros ou milímetros, não ocorre a mistura caótica e

turbulenta. Esta mudança ocorre porque os efeitos viscosos começam a prevalecer sobre os efeitos inerciais. Representando a relação entre os efeitos inerciais e viscosos, Re , é definido como:

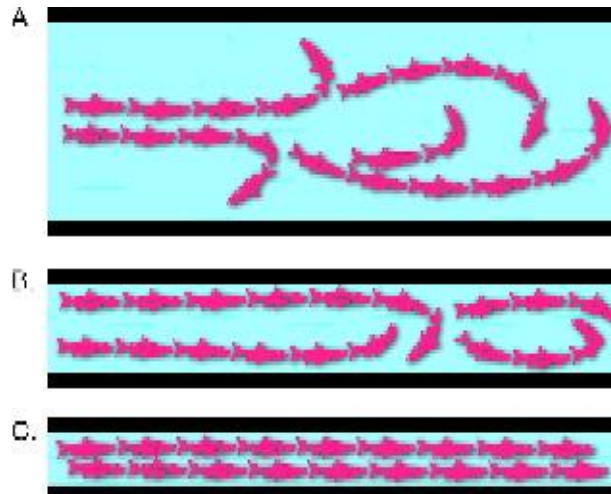
$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (1)$$

Sendo, ρ a densidade, v a velocidade média, l o comprimento característico e η a viscosidade dinâmica.

O ponto exato de transição depende da geometria do canal em que o fluido escoar, mas fluidos com $Re \sim 2000$ escoam sem turbulência. Steinbacher e Mcquade. (1999), exemplificam como a distância entre as paredes do tubo afetam a turbulência, os autores relacionam as macromoléculas como uma série de peixes se movendo em uma corrente.

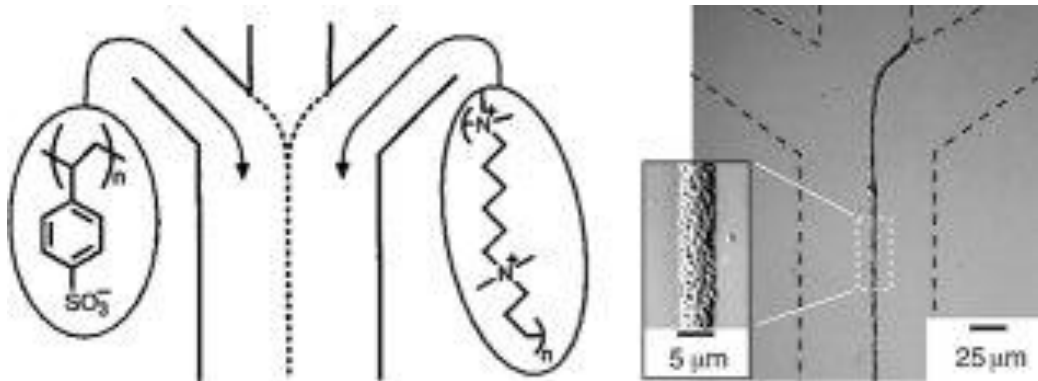
A Figura 6a apresenta os peixes se movendo em um canal largo, onde macromoléculas podem fluir em qualquer direção, sem sentir efeito da parede. Estreitando os canais, as macromoléculas começam a fluir na mesma direção (Figura 6b), porém o canal ainda é largo o suficiente para se moverem em outras direções (mistura turbulenta). Deixando o canal menor, a turbulência é retirada e o fluido escoar com linhas de fluxo paralelas (Figura 6c).

Figura 6: a) Os peixes, representando as macromoléculas, podem nadar em qualquer direção, sem sentir as paredes; b) Estreitando o canal fez os peixes nadarem, na mesma direção, mas o canal ainda é grande o suficiente para virar (mistura turbulenta); c) Quando o canal é estreitado novamente, os peixes são forçados a nadar em apenas uma direção, sem virar (fluxo laminar).



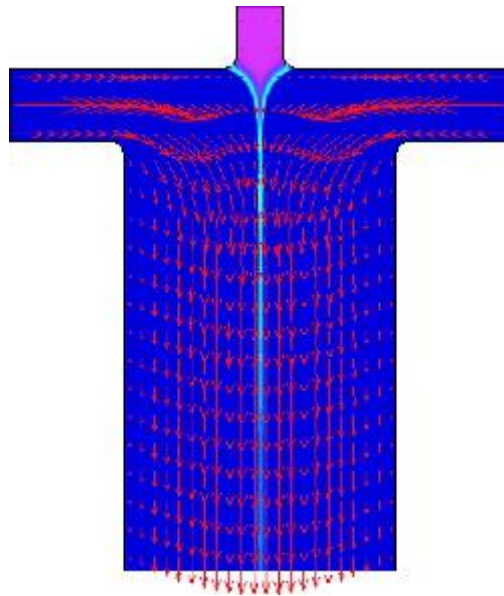
O fluxo laminar permite criar uma interface onde ocorre a polimerização. A Figura 7 apresenta um exemplo onde o polímero é depositado na interface entre os dois fluidos para criar uma membrana permeável. Microrreatores são projetados de forma que a interface dos dois fluidos acaba tendo contato com a superfície do canal, e quando a polimerização ocorre, o polímero adere a parede. Essa questão é resolvida com sistemas axissimétricos e coaxiais, impedindo que a fase tenha contato com a parede (Steinbacher e Mcquade, 1999)

Figura 7 – Exemplo de padrão de fluxo laminar com reação de polimerização na interface



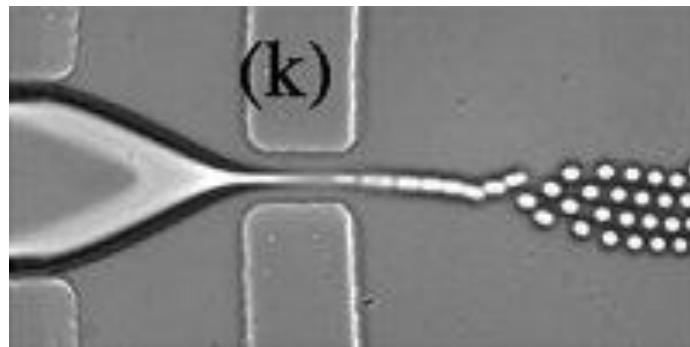
A interface entre os líquidos possui atributos únicos. Um jato de fluido, como o apresentado na Figura 8, cria um campo de escoamento no qual grandes moléculas podem ser alinhadas. Se os dois fluidos que escoam através do outro se movem com velocidade diferente, a força de cisalhamento gerada na interface é capaz de alinhar as moléculas.

Figura 8 – Simulação de um misturador incluindo o campo de velocidades e difusão convectiva das moléculas do centro para as extremidades.



De acordo com os parâmetros do escoamento é possível determinar o perfil do escoamento, mudando de uma fina camada a um líquido em gotas, como demonstrado na Figura 9. Quando o fluxo chamado de instabilidade de Rayleigh-Plateau, surge com o jato se tornando instável a perturbações maiores do que a sua circunferência, dividindo-se em gotas. As gotas são tipicamente monodispersas e podem ser organizadas ao longo do fluxo. Com a diminuição da interface, o número de Capilaridade prevalece em comparação ao número de Reynolds.

Figura 9 – Instabilidade de Rayleigh-Plateau. Fonte: Steinbacher e Mcquade., 1999



3.1.2. Número de Capilaridade: Ca

Uma tensão superficial existe na interface entre dois fluidos. Em um fluxo bifásico, o balanço entre a tensão superficial e as forças viscosas dentro do fluido domina a estrutura do fluxo. Por conta disso, Ca é definido como:

$$Ca = \frac{v \eta}{\gamma} \quad (2)$$

Sendo v a velocidade média, η a viscosidade dinâmica e γ a tensão superficial na interface.

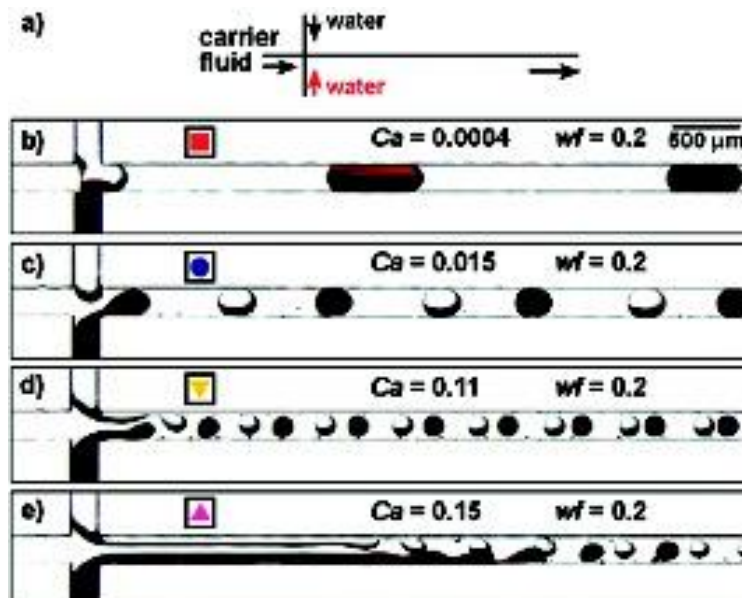
Ismagilov et al. (2004) apresentaram as variações do perfil de fluxo de acordo com o número de capilaridade (Figura 10). O experimento consistiu em escoar água e solvente em um misturador para uma progressão de velocidades.

Para a velocidade mais baixa, o número de Capilaridade, Ca , é também o mais baixo, Figura 10b. É observado o fluxo de Taylor, onde cápsulas (gotículas estendidas) de mesmo tamanho se alternam. Logo, a tensão superficial ainda não permite que a cápsula seja totalmente destruída pela força viscosa, associada à quantidade de movimento.

Aumentando a vazão, ou a velocidade, é observado na Figura 10c, um novo equilíbrio entre as forças viscosas e a tensão superficial. O resultado são ainda cápsulas, mas com tamanho menor.

Na Figura 10d, a velocidade foi incrementada em quase uma ordem de grandeza. Com isso, foi possível gerar gotas com tamanho característico próximo ao diâmetro do canal.

Figura 10 – Geometria do fluxo de acordo com o número de capilaridade.



A partir dessas informações é possível compreender que com pequenas variações nas propriedades do fluido e do fluxo podem criar diferentes emulsões monodispersas de diversos tamanhos. Estas emulsões permitem criar grânulos monodispersos ou cápsulas mais facilmente do que aperfeiçoar uma polimerização em emulsão realizada em reatores convencionais. (Steinbacher e Mcquade, 1999)

3.1.3 Número de Weber (We)

O número de Weber poder ser importante nos problemas onde existe uma interface entre dois fluidos. Nesta situação, a tensão superficial pode representar um papel importante no fenômeno. O número We pode ser interpretado como um indicador da relação entre forças de inércia e a tensão superficial que atua no elemento fluido. Os escoamentos de líquidos em filmes finos ou bolhas são bons exemplos onde este adimensional pode ser importante. (White, 2018)

A importância dos efeitos da tensão superficial é determinada baseada no número de Capilaridade, Ca (Equação 2) para $Re \ll 1$ ou no número de Weber (Equação 3) para $Re \gg 1$.

$$We = \frac{\rho L U^2}{\sigma} \quad (3)$$

Sendo U, a velocidade da corrente livre, ou seja, a velocidade distante de qualquer objeto ou contorno que cause perturbação ao fluxo. A tensão superficial pode ser desconsiderada se $Ca \gg 1$ ou $We \gg 1$ (Hirt e Nichols, 1979; Brackbill et al., 1992; Wörner et al., 2004).

3.2. Dinâmica dos Fluidos Computacional (*Computational Fluid Dynamics – CFD*)

A Dinâmica dos Fluidos Computacional ou Fluidodinâmica Computacional (CFD) estuda os fenômenos relacionados com a movimentação de fluidos e suas propriedades. O ponto de partida são as equações básicas de fenômenos de transporte, ou seja, a equação da continuidade, os balanços de quantidade de

movimento e de energia. Vários fenômenos são regidos por estes balanços, por exemplo, transferências de fluidos (bombas, ventiladores, compressores), retirada ou concessão de calor, transferência de massa, mudanças de fases, reações, movimentos mecânicos, e deformações de sólidos (Vianna Jr. et al., 2014).

O balanço para a quantidade de movimento é dado pela equação 4:

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} - \nabla p \quad (4)$$

Onde t é o tempo, ρ é a densidade do fluido, \vec{v} é o vetor velocidade, ∇ é o operador Nabla, μ a viscosidade e \vec{g} é a gravidade.

Considerando a densidade e a viscosidade constante e fluido newtoniano, chega-se à Equação de Navier-Stokes.

O sistema de Equações Diferenciais Parciais (EDPs) resultante apresenta solução analítica para um número bastante limitado de situações físicas. Portanto, este sistema é resolvido por métodos numéricos. As abordagens que podem ser usadas são diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos. O software utilizado neste trabalho aplica a técnica de volumes finitos.

A ideia central de volumes finitos é manter o fluxo de propriedade entre volumes adjacentes. O método é composto por quatro etapas. Na primeira, divide-se o volume em um número finito de elementos de volume. Esta discretização é feita através da geração de malha ou *mesh*. A malha pode ser estruturada ou não estruturada.

A próxima etapa é considerar o balanço de propriedade para a propriedade dentro deste elemento de volume. Com isso, o operador diferencial é reduzido em uma ordem. Aqui, ainda aparecem operadores diferenciais, que são reduzidos a operadores diferença por diferenças finitas.

Neste ponto, há um sistema de equações algébricas a ser resolvido. A solução deste sistema gera um conjunto finito de pontos. Como este conjunto é muito grande, existem ferramentas apropriadas para expor estes resultados.

Esta é uma forma simplificada de apresentar o método dos volumes finitos. O termo advectivo é resolvido por a uma fórmula de diferença, centrada, *upwind* ou suas associações, como híbrido e *Power Law*. O termo transiente pode ser resolvido pelos métodos tradicionais de Euler explícito, semi-implícito e implícito, cada um com suas vantagens e desvantagens. O termo fonte é um forte potencial de não linearidade. Por conta disso, este termo sempre é linearizado ($S_{\Phi} = S_U + S_P \Phi_P$) de forma a se encontrar um sistema de equações lineares.

A resolução por volumes finitos envolve uma série de outros problemas que não foram discutidos, como condições de contorno, difusão numérica, acoplamento pressão-velocidade, número de Courant, mas os pontos essenciais foram abordados (Vianna Jr. et al., 2014).

3.3 Malha

Um conceito básico em CFD é dividir o elemento de volume percorrido pelo fluxo em várias subdivisões, chamadas de elementos ou células. O conjunto de células compõe a malha, com suas diversas linhas e pontos de interseção, chamados de nós. A escolha da malha a ser implementada é um dos fatores decisivos na solução das equações diferenciais. Para problemas com geometria assimétrica ou com pontos críticos, é necessário inserir um número maior de pontos nestas regiões. A geração de malha pode ser feita em programas específicos para isto como o ICEM e o GAMBIT14 da ANSYS ou opções open sources como o OpenMesh. As várias formas para as malhas fizeram com que se tornasse necessário classificar as malhas de acordo com: forma, ortogonalidade, estrutura, blocos, posição da variável e movimento das malhas. As células podem ser triangulares ou quadriláteras. Caso todas as linhas formem 90° , diz-se que a malha é ortogonal, caso contrário ela é não ortogonal. Cabe ressaltar que as malhas não ortogonais terão de ser resolvidas em sistemas de coordenadas não ortogonais. Uma malha é dita estruturada se todos os pontos que formam uma célula são circundados pelo mesmo número de células em toda a malha (Vianna Jr. et al., 2014).

3.4 Modelagem de sistemas multifásicos

O escoamento multifásico está presente em uma série de fenômenos e sistemas que, de acordo com o nível de precisão exigido e as características específicas de cada aplicação, devem ser abordados de maneira distinta.

Uma fase pode ser definida como um meio contínuo e homogêneo separado por fronteiras bem definidas. Um escoamento multifásico é caracterizado por apresentar mais de uma fase, separadas por uma ou mais interfaces, como pode ser visto na Figura 11, onde são apresentados diferentes padrões de fluxos multifásicos. Desta forma, ele pode ser considerado como um escoamento de várias regiões monofásicas separadas por suas interfaces. Sendo válida a hipótese do contínuo, essas regiões podem ser consideradas como meios contínuos onde as equações de conservação são válidas no domínio e a transferência de propriedades são dadas pelas interfaces, sendo representadas como uma condição de contorno. Em teoria, essas equações podem ser formuladas em cada instante de tempo para cada posição do domínio em que a fase exista (Kolev, 2005).

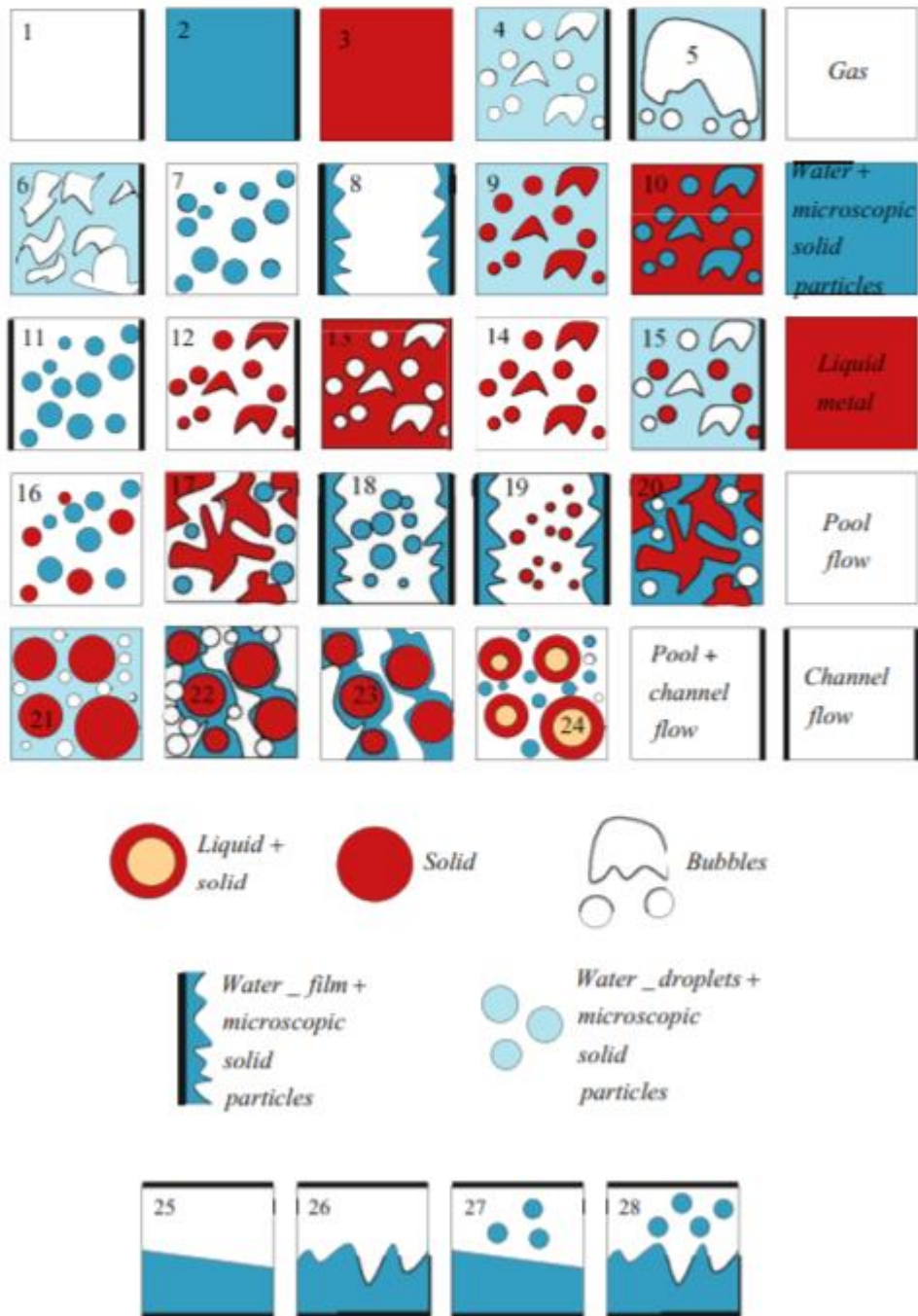


Figura 11– Padrões de Fluxo Multifásico. Fonte: Kolev, 2005

Os métodos para resolução de um modelo de escoamento multifásico são:

a) *interface-tracking*: possui um elevado custo computacional, sendo baseado em malhas (discretizações), que se ajustam em função da deformação da interface;

b) *particle-tracking*: utiliza uma malha fixa para o fluido e a fase dispersa (geralmente com dimensão menor que o tamanho da discretização), que é acompanhada segundo um referencial Lagrangiano;

c) *multi-fluid* (ou método do *continuum*): mais indicado para escoamento em dutos. Todas as fases envolvidas (partículas, gotas, bolhas, líquidos e gases) são consideradas fluidos interpenetrantes. Por essa abordagem, sistemas complexos podem ser avaliados, porém com grande desafio em termos de modelagem. Esse desafio envolve: compreender o comportamento de cada fase, definir um modelo matemático bem-posto, encontrar relações de fechamento e utilizar métodos numéricos robustos e precisos para solução do modelo.

3.4.1 – Abordagem Euler-Lagrange

Nesta abordagem, a fase fluida é tratada como contínua por solução das equações de Navier-Stokes na média de tempo, enquanto a fase dispersa é resolvida por rastreamento de muitas partículas, bolhas ou gotas através do cálculo do campo de fluxo. A fase dispersa pode trocar quantidade de movimento, massa e energia com a fase fluida.

No modelo é considerado que a segunda fase dispersa ocupa uma pequena fração de volume. A trajetória das partículas é computada individualmente em intervalos específicos durante o cálculo da fase líquida. Isso permite a modelagem apropriada para *Spray Dryers*, combustão de combustíveis sólidos ou líquidos e alguns fluxos com carregamento de partículas. Mas é inapropriado para modelagem de misturas líquido-líquido, leitos fluidizados ou qualquer outra modelagem onde a fração volumétrica da segunda fase não pode ser desconsiderada (Zhang e Chen, 2007).

3.4.2 – Abordagem Euler-Euler

Na abordagem Euler-Euler, as diferentes fases são tratadas matematicamente como interpenetrantes, desde que o volume da fase não pode ser ocupado por outras fases. As frações volumétricas são assumidas contínuas no espaço e tempo e sua soma é igual a um. As equações de conservação para cada fase são derivadas para obter uma quantidade de equações, que possuem estrutura simular para cada fase. Essas equações são fechadas através de

relações constitutivas que são obtidas de dados empíricos, ou, no caso de fluxos granulares, pela aplicação da teoria cinética (Zhang e Chen, 2007).

No FLUENT, há três modelos multifásicos diferentes com abordagem Euler-Euler, sendo estes: VOF Model– Volume of Fluid Model, Mixture Model e Eulerian Model.

3.4.3 VOF – Volume Of Fluid Model

O modelo VOF é uma técnica de rastreamento de interfaces aplicada a uma malha Euleriana fixa. Ele é aplicável para dois ou mais fluidos imiscíveis onde a localização da interface é de interesse (Ghidersa et al., 2004). Este modelo possui como conceito básico a definição de uma quantidade escalar não-dimensional, que representa a fração do volume das células de malha ocupada pela fase contínua, que é a fase líquida. Assim, quando essa quantidade for igual a um, significa que a célula da malha está preenchida pela fase líquida, enquanto para uma quantidade igual a zero, a célula está preenchida com a fase dispersa. Se o valor estiver entre zero e um, as duas fases coexistem na mesma célula, criando uma interface (Hirt e Nichols, 1979; Wörner et al., 2004).

Equação da fração volumétrica: O rastreamento da interface entre as fases é acoplado à solução da equação da continuidade para a fração volumétrica de uma ou mais fases. Para uma fase “q”, a Equação 5 possui o seguinte formato.

$$\frac{\partial \alpha_q}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \alpha_q = \frac{S_{\alpha_q}}{\rho_q} \quad (5)$$

Sendo α_q , a fração volumétrica da fase; t o tempo; \vec{v} a velocidade, e S_{α_q}/ρ_q o termo fonte para transferência de massa. No FLUENT o valor para o termo fonte é 0,

porém, pode se especificar uma constante ou uma definição para a transferência de massa para cada fase.

A equação para a fração volumétrica (Equação 6) não é resolvida para a fase primária, esta será baseada na seguinte relação (Hirt e Nichols, 1979; Wörner et al., 2004):

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad (6)$$

Propriedades: As propriedades utilizadas na equação de transporte são determinadas pela presença do componente da fase em cada volume de controle. Tomando por exemplo um sistema bifásico, se as fases forem representadas pelo subscrito 1 e 2, e se a fração volumétrica da segunda fase está sendo rastreada, a densidade em cada célula é (Equação 7):

$$\rho = \alpha_2 \rho_2 + (1 - \alpha_2) \rho_1 \quad (7)$$

No geral, para um sistema de n fases, a densidade média tem o seguinte formato (Equação 8):

$$\rho = \sum \alpha_q \rho_q \quad (8)$$

Todas as outras propriedades, como por exemplo, a viscosidade, são computadas dessa maneira (Hirt e Nichols, 1979; Wörner et al., 2004).

Equação da quantidade de movimento: Uma única equação de movimento é solucionada no domínio, e o campo de velocidades resultante é compartilhado entre as fases.

Interpolação próxima da interface: A formulação do controle de volume do FLUENT requer que os fluxos de convecção e difusão através das faces dos volumes sejam computados e balanceados com termos fontes dentro do próprio volume de controle. Existem quatro esquemas no FLUENT para o cálculo do fluxo na face do volume para o modelo VOF, sendo esses: Geometric Reconstruction, Donor Acceptor, Euler implícito e explícito.

Nos métodos Geometric Reconstruction e Donor Acceptor, FLUENT aplica uma interpolação espacial nas células que estão próximas a interface entre as duas fases.

Os Euler explícito e implícito tratam essas células igual as células que estão completamente preenchidas com uma das fases, ao invés de aplicar um tratamento especial (Hirt e Nichols, 1979).

Tensão superficial e adesão na parede: A tensão superficial surge como o resultado da atração das forças entre as moléculas no fluido. Considerando uma bolha de ar na água, por exemplo, dentro da bolha, a força resultante em uma molécula devido a seus vizinhos é zero. Na superfície, no entanto, a força resultante é na direção radial e sentido para dentro, e o efeito combinado das forças radiais ao redor da superfície esférica da bolha causam o efeito da contração da superfície, aumentando assim a pressão no lado côncavo da superfície.

A tensão superficial gera uma força, que atua apenas na superfície, que é necessária para manter o equilíbrio em tais casos. Esta atua para equilibrar a força intermolecular atrativa interna radial com a força radial do gradiente de pressão ao longo da superfície externa (Hirt e Nichols, 1979; Ansys, 2013). Nas regiões em que dois fluidos são separados, mas um deles não está sob a forma de bolhas esféricas, a tensão de superfície atua de modo a minimizar a energia livre através da diminuição da área da interface (Hirt e Nichols, 1979).

O modelo para tensão superficial no FLUENT é o *Continuum Surface Force*, ou simplesmente CSF, modelo proposto por Brackbill et al. (1992). Neste modelo, a adição da tensão superficial no cálculo do VOF resulta em um termo fonte na equação de quantidade de movimento. Para o entendimento da origem deste termo fonte, considera-se o caso especial onde a tensão superficial é constante ao longo da superfície e apenas as forças normais à interface são consideradas. Isso pode demonstrar que a queda de pressão ao longo da superfície depende do coeficiente de tensão superficial, σ , e da curvatura da superfície, como medido por dois raios em direções ortogonais, R_1 e R_2 (Equação 9) (Hirt e Nichols, 1979).

$$p_2 - p_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (9)$$

Onde p_1 e p_2 são as pressões em cada lado da interface.

No FLUENT, a formulação é usada onde a curvatura da superfície é computada por gradientes locais na superfície normal a interface. Sendo β normal a superfície, definido como o gradiente de α_q , a fração volumétrica da fase (Equação 10) (Hirt e Nichols, 1979; Brackbill et al. 1992; Wörner et al., 2004).

$$\beta = \nabla \alpha_q \quad (10)$$

A curvatura (Equação 11.a), δ , é definida em termos da divergência do normal unitário, $\hat{\beta}$ (Equação 11.b) (Brackbill et al., 1992).

$$\delta = \nabla \cdot \hat{\beta} \quad (11.a)$$

$$\hat{\beta} = \frac{\beta}{|\beta|} \quad (11.b)$$

A tensão superficial pode ser escrita em termos de saltos de pressão ao longo da superfície. A força na superfície pode ser expressa como uma força de volume, utilizando o teorema da divergência. Ou seja, essa força de volume é o termo fonte que é adicionado ao balanço de quantidade de movimento.

3.5 Estatística Descritiva

Média, mediana e moda são medidas alternativas de tendência central e propõe, cada uma delas, um valor para descrever um conjunto de dados, identificando a posição central desse conjunto de dados. Desta forma, as medidas de tendência central são por vezes designadas de medidas de localização central. São também chamadas de estatísticas sumárias e fazem parte da estatística descritiva, por ajudarem a descrever um conjunto de dados.

A média reflete cada valor observado na distribuição e é influenciada por valores extremos. Já a mediana é menos sensível a valores extremos e a moda apresenta a maior concentração de valores. Comparando estes três valores é possível dizer se a distribuição é simétrica, assimétrica negativa ou assimétrica positiva, de acordo com:

Média = Mediana = Moda; simétrica

Média < Mediana < Moda; Assimétrica Negativa

Média > Mediana > Moda; Assimétrica Positiva

Conhecer o tipo e intensidade da assimetria de um conjunto de dados pode trazer informações úteis. Por exemplo, caso a distribuição tenha uma forte assimetria positiva, sabe-se que apesar da alta concentração de dados em valores mais baixos, a média sofrerá influência da cauda à direita deslocando-se em sua

direção. Nesse caso, haverá mais observações abaixo da média do que acima dela. O inverso acontece se a assimetria for negativa. (Gupta e Gutmann; 2017)

4. Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo compreender o fenômeno da formação de microgotas em microcanais e modelar matematicamente a fluidodinâmica com o auxílio do software de CFD ANSYS FLUENT 17.0.

Para isto, duas vertentes devem ser desenvolvidas: a experimental e a modelagem e simulação.

Para a melhor compreensão da construção de gotas na unidade experimental, uma técnica de análise *on-line* deve ser implementada. Com isso, deve ser possível avaliar os diversos parâmetros da distribuição de tamanho de gotas como média, mediana, moda e desvio-padrão.

Já a modelagem e simulação deve possibilitar a compreensão dos processos de formação de gotícula. Focando o estudo na técnica utilizada em microrreatores e como é a fluidodinâmica multifásica em microcanais, sendo a geometria e a tensão superficial na superfície dos fluidos as características principais para prever o perfil de escoamento. Sendo utilizado um microrreator de bancada a fim de validar os dados obtidos computacionalmente.

5. Materiais e métodos

5.1. Substâncias

Não foram comprados reagentes com grau de pureza especial. Além da água destilada, os reagentes utilizados foram os seguintes:

- a). Estireno (St), usado como monômero na reação de polimerização, líquido, grau de pureza industrial, fornecedor Vetec.
- b). Lauril Sulfato de Sódio - SLS ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$), usado como emulsificante, surfactante. Fornecido em pó pela Vetec.

5.2. Sistema Syrris

O Sistema Syrris utilizado neste trabalho é composto por vários módulos oferecendo recursos conforme segue (Figura 12):

Figura 12 – Microrreator Syrris Asia 120: a) Bombas tipo seringa; b) Aquecedor; c) Microchip; d) Modulo de Recipientes Pressurizados.



5.2.1 Bombas

O módulo de bombas presente no sistema possui duas bombas do tipo seringa, projetadas especialmente para química de fluxo, com faixa de operação de vazão de 10,0 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 2,5 mL/min . As seringas trabalham alternadamente permitindo um fluxo contínuo sem limitação, podendo a unidade trabalhar 24h por dia, 7 dias na semana.

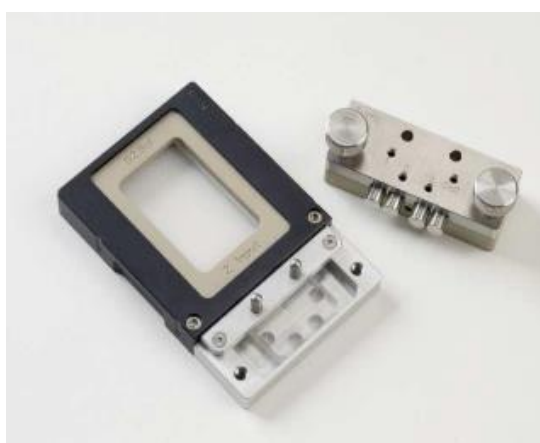
5.2.2 Aquecedor (*heater*)

O sistema de aquecimento permite que seja inserido um valor de temperaturas de ambiente até $250^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ para o microchip. A temperatura é mantida constante, independente se a reação é fortemente exotérmica ou endotérmica.

5.2.3 Microrreator e Canal de Mistura

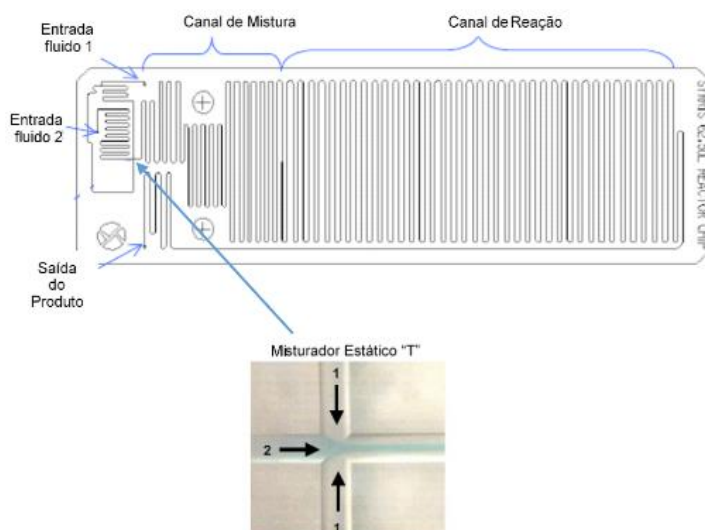
O Microchip é um reator de fluxo contínuo e oferece uma mistura extremamente rápida. O chip é de vidro com um suporte que permite benefícios como rápida conexão dos tubos do fluido, via cabeçote do chip conforme Figura 13.

Figura 13 – Microchip



O microchip foi fabricado pelo Dolomite e é composto por três regiões, ver Figura 14. A primeira região contém as entradas e o misturador estático junção duplo “T” (*double T mixing junction*), onde as correntes independentes são pré-misturadas. Depois, o fluxo passa pela região de mistura, composta por um canal de menor diâmetro, 300 μm , várias curvas e comprimento total de 532 mm. Finalmente, a corrente atravessa o canal de reação que possui comprimento total de 2.509 mm e diâmetro de 400 μm . Esta região é composta por vários trechos retos e curvas. Estas curvas são fundamentais para que ocorra mistura. O fluxo é sempre laminar, mas as linhas de corrente se cruzam nas curvas devido a fluxos secundários (Peres et al., 2019).

Figura 14 – Microrreator e detalhe do misturador estático duplo “T”.



A corrente com estireno foi alimentada no canal 2 e as correntes de água foram alimentadas nos canais 1 e 3.

5.3. Sistema ótico

Foi utilizado um sistema ótico simples da THORLABS (Figura 15) para observação em linha das gotículas formadas no microrreator. Este sistema é composto por: Adaptador 1.33X Tubo de extensão para Lentes com Zoom de 6.5X e 12X; Lente fotográfica com zoom de 12X, foco fino de 12 mm Acoplador C-Mount para tubos de extensão de lentes zoom 6,5X e 12X.

Figura 15 – Sistema ótico ThorLabs.



Fonte: www.thorlabs.com/

O sistema disponibiliza um software gratuito que é capaz de capturar as imagens em uma janela de tempo pré-determinada ou instantâneas. No presente estudo as imagens foram capturadas em todo microrreator, após ele estar completamente preenchido por gotas. Ou seja, foi tirada uma foto em um dado tempo que captou todas as gotas que estavam presentes na parte visível do microrreator (ver Figura 13).

Os diâmetros foram obtidos tendo como referência a distância entre as paredes do microrreator, que possui valor conhecido ($300\ \mu\text{m}$). A técnica utilizada para obtenção dos diâmetros está exemplificada na Figura 16.

Figura 16 – Tratamento de imagem



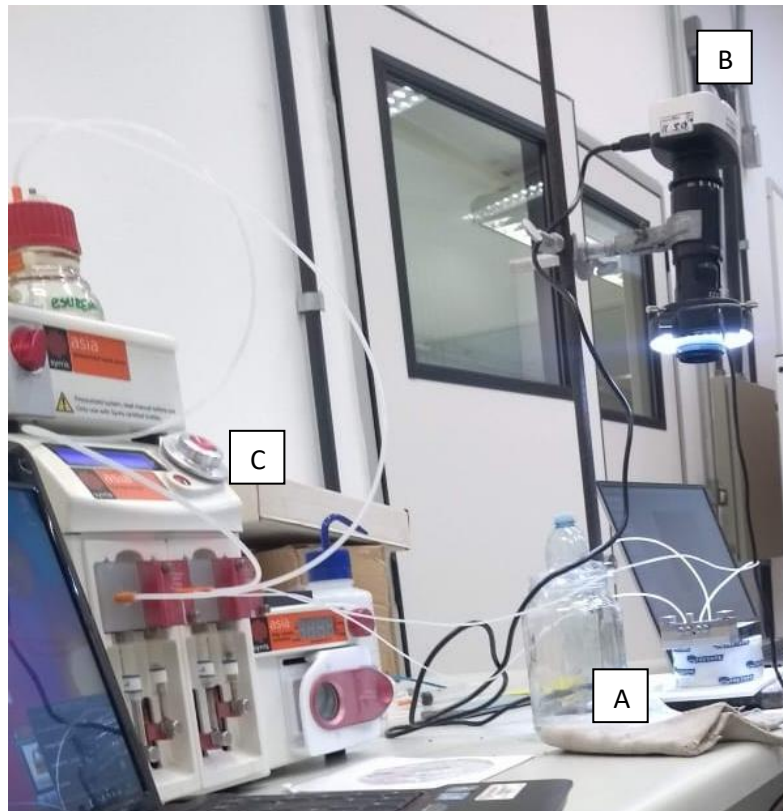
5.4 Coleta de dados

Para a coleta dos dados foi necessário retirar o microchip do sistema de aquecimento, de acordo com a Figura 17. O reator ficou apoiado sobre uma superfície reta, evitando qualquer efeito devido a angulação do sistema.

Com a configuração do microchip, não foi possível posicionar a câmera no canal de mistura junção duplo “T”, pois este fica atrás de uma placa de aço inox da carcaça do sistema (Figuras 13 e 17). A câmera, junto com o sistema óptico, foi posicionada em uma garra utilizada para segurar frascos de compostos químicos e seu foco foi ajustado. Para iluminação do microrreator foi utilizado um sistema LED de luz branca, acoplado a última lente.

Sendo assim, foram coletadas fotos do canal de reação após este estar completamente preenchido por gotas. Foram observadas três diferentes vazões do fluxo contínuo a fim de se observar a variação do diâmetro e estabilidade das gotas obtidas no sistema.

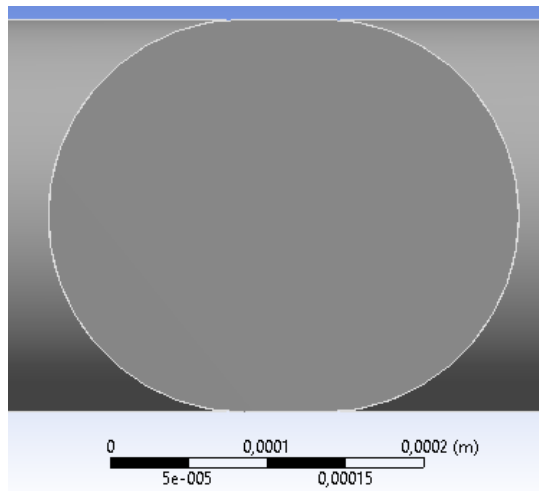
Figura 17 – Sistema para coleta de dados: (A) Microchip apoiado na mesa; (B) Detalhe do posicionamento da câmera; (C) Bombas Seringas



5.5 Simulações

As simulações tiveram os tratamentos estacionário e transiente. Foram conduzidas no misturador estático cruzado, com o objetivo de visualizar a formação de emulsões e obter o seu tamanho de acordo com a vazão utilizada. Os canais possuem altura de $250\ \mu\text{m}$ e largura de $300\ \mu\text{m}$, sendo a parte achatada tendo $50\ \mu\text{m}$ (Figura 18).

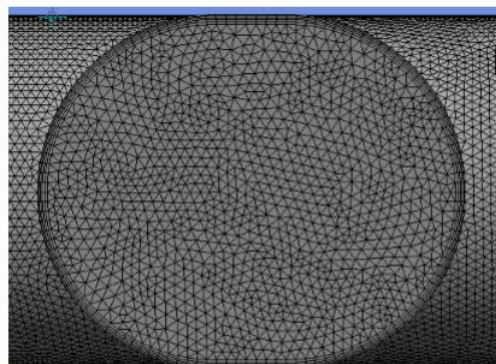
Figura 18 – Seção Transversal



5.5.1 Malha

A etapa da definição da malha é fundamental para a solução eficiente do problema. Antes de avaliar a convergência de malha, é necessário avaliar a necessidade do refinamento da malha junto a parede. É amplamente difundido que para tubulações, quando é utilizado malhas tetraédricas, é recomendado o uso de elementos prismáticos adjacentes a parede (Figura 19), para que os cálculos dos efeitos viscosos que ocorrem na região próxima da parede sejam corretos. Portanto, foi realizado um teste para determinar a influência da camada de prismas. A malha com camada de prismas apresentou 8.584.374 elementos, um aumento de 26% de elementos em relação a malha sem a camada de prismas.

Figura 19 – Elementos prismáticos próximos da parede



O teste consistiu em simular a fração volumétrica de estireno (Figura 20) e os vetores para as duas malhas (Figura 21). Não foram observadas diferenças significativas entre os dois resultados. Em ambos os casos o estireno (coloração vermelha) se manteve no centro da tubulação (Figura 20).

Para os vetores de velocidade, também não houve diferença nos resultados da modelagem. A velocidade é 0 na parede, atendendo a condição de *no-slip* e na região de estreitamento do fluxo de estireno, tem-se os maiores vetores. Não foi observado fluxo secundário ou com sentido inverso.

Figura 20 – Estudo comparativo da parede de prisma: Fração Volumétrica

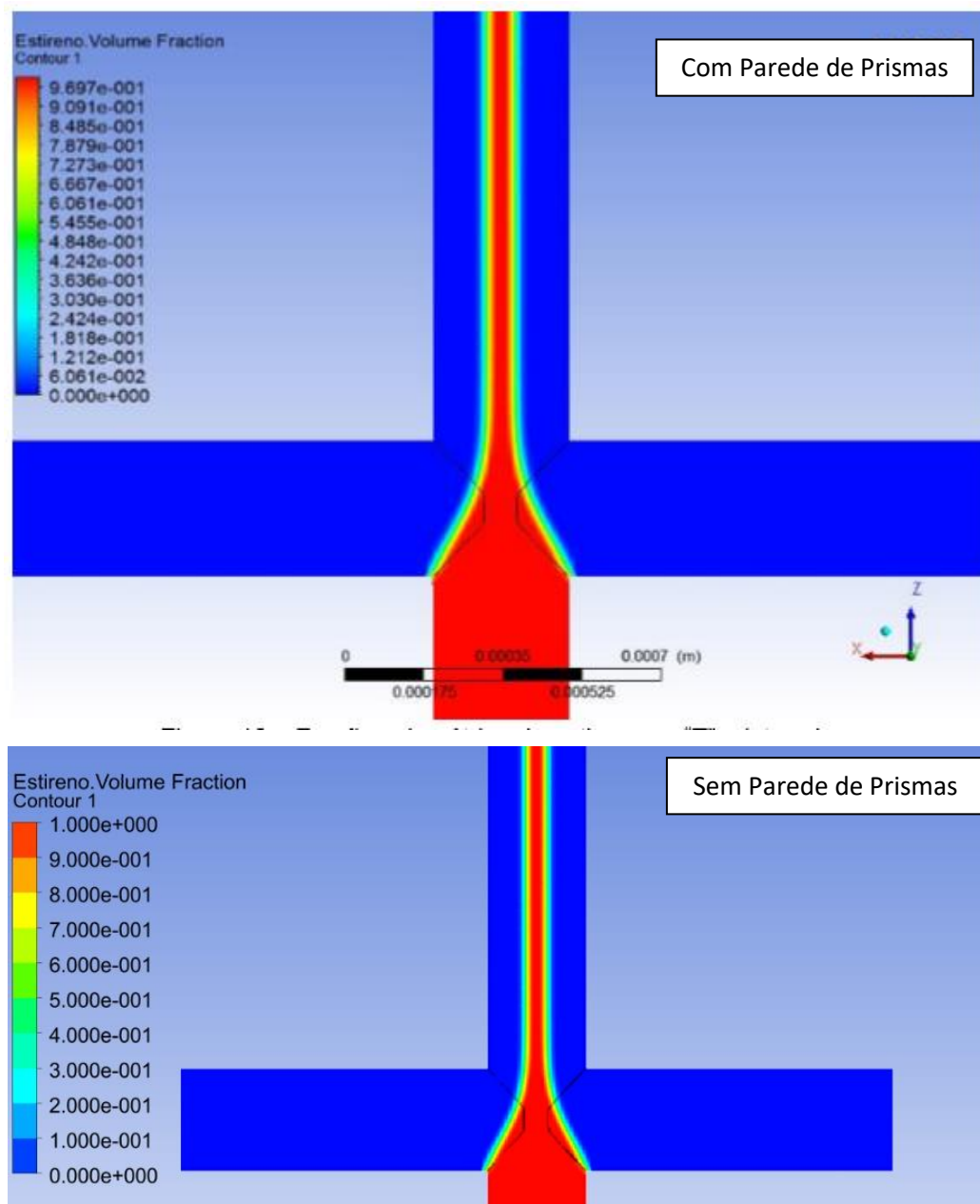
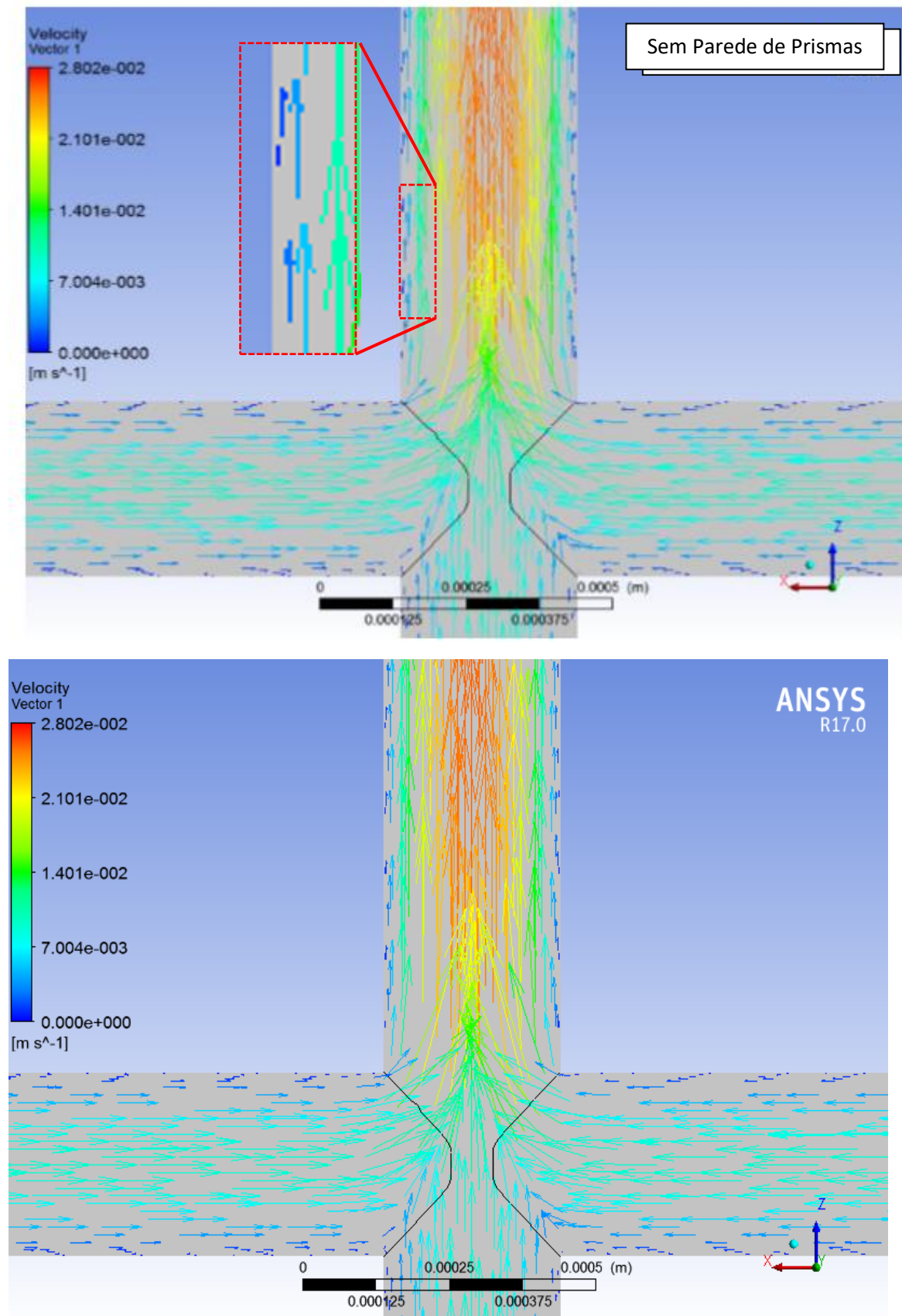


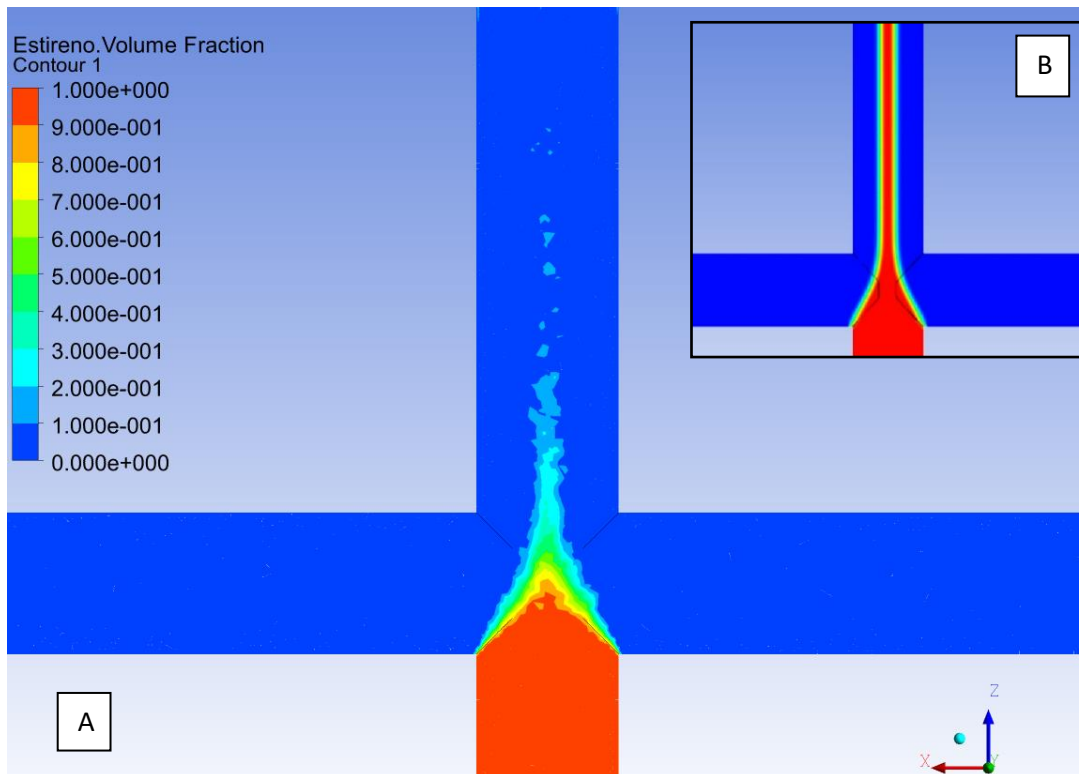
Figura 21 – Estudo comparativo de parede de prismas: Vetores de velocidade



Para este caso, onde não há superfícies de parede complexas, o resultado não utilizando camadas de prisma foi semelhante ao obtido com o uso delas. Como o aumento do número de elementos e nós leva ao aumento do tempo computacional, não foi utilizado a parede de prismas para as simulações deste trabalho, assim como no estudo de Silva et al. (2015), que observou o mesmo efeito em tanques.

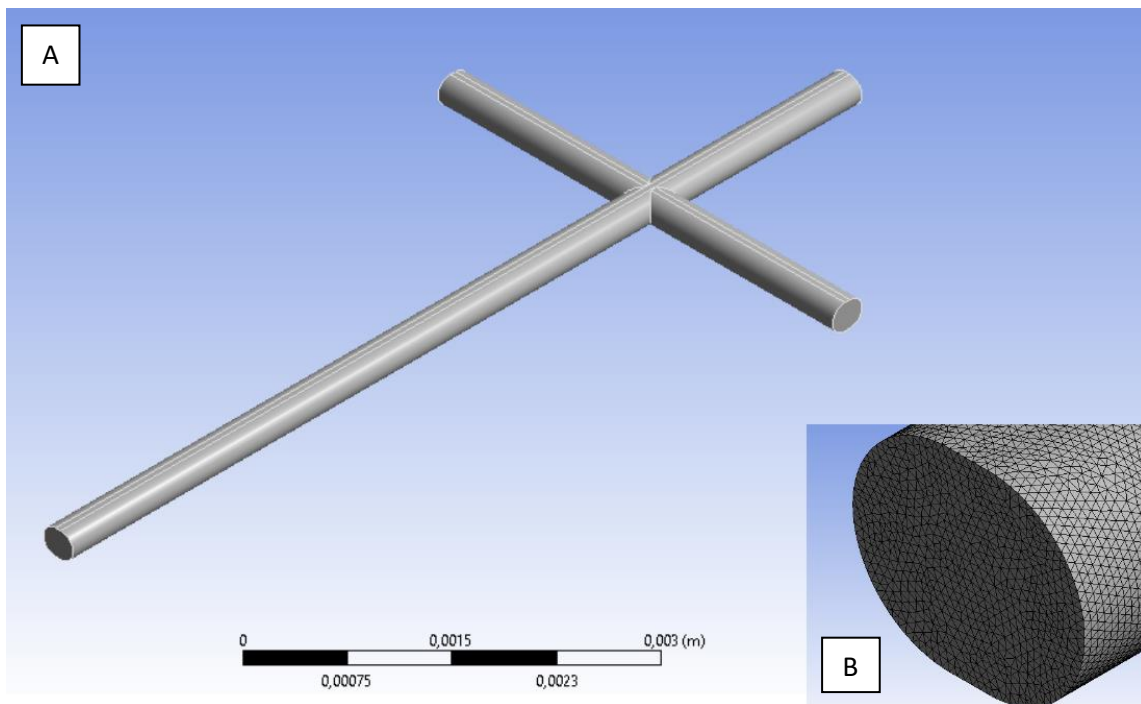
Após esta análise preliminar, foi possível encontrar a malha final. Foram realizadas múltiplas simulações para um mesmo escoamento, mantendo-se as configurações do *solver* e as condições de contorno. Escolhe-se um parâmetro específico, e após diversas simulações, procura-se identificar a malha a partir da qual não se observam variações significativas do parâmetro escolhido. É possível constatar diferenças entre perfis para a malha não-convergida e a convergida (Figura 22), onde se há a falsa impressão de que as fases se misturam, quando na realidade elas escoam lado a lado.

Figura 22 – Convergência de Malha: a) Malha não-convergente; b) Malha convergente



A malha final possui 6.731.334 elementos (Figura 23). O grande número de elementos é devido a necessidade de se observar a interface entre a gota e o fluxo contínuo. O fato de não refinar a malha na parede torna a simulação mais eficiente, pois se reduz o número de elementos e por consequência se reduz o tempo para a solução computacional.

Figura 23 – Malha Tetraédrica: (a) Geometria do canal; (b) Detalhe da malha



5.5.2 Modelo Matemático

A equação da continuidade e a equação de Navier-Stokes, para o fluxo laminar, estão incluídas no modelo numérico. Um termo fonte correlacionado com a tensão interfacial (Gupta et al., 2009) é adicionado na equação de quantidade de movimento.

Resolvendo a equação da continuidade para fração de volume, pode-se obter a fração volumétrica da primeira e segunda fases. As entradas são alimentadas com água e monômero de estireno como fase contínua e dispersa, respectivamente. As configurações das propriedades dos fluidos são $\mu_c = 0,008903 \text{ g/cm/s}$, $\rho_c = 0,99705 \text{ g/cm}^3$ e $\mu_d = 0,00695 \text{ g/cm/s}$, $\rho_d = 0,9016 \text{ g/cm}^3$, que são idênticos aos dos experimentos e as vazões utilizadas estão apresentadas na Tabela 6.

A saída está distante o suficiente da entrada de forma a simular a formação de gotículas. As velocidades de entrada uniformes são definidas nas condições

de contorno nas entradas, enquanto a vazão é ajustada na saída. A pressão atmosférica de referência é dada na entrada A e a condição de não deslizamento é usada nas paredes com ângulo de contato de 150° . As entradas são pré-preenchidas com o patch de fases, portanto, a interface inicial entre elas é plana. Para configurações numéricas, o esquema PISO do *solver* é usado para acoplamento de velocidade de pressão; o PRESTO! esquema para interpolação de pressão e esquema de *upwind* de segunda ordem para momentum são definidos para a discretização espacial. Os critérios residuais são definidos como 10^{-4} e os intervalos de tempo de 10^{-4} a 10^{-5} para que o número de Courant seja menor que 0,25. A ferramenta utilizada foi o ANSYS FLUENT 17.0.

Tabela 6 – Vazões utilizadas no modelo computacional

<i>Relações de Vazão</i>	<i>Qcontinuo $\mu\text{L}/\text{min}$</i>	<i>Qdisperso $\mu\text{L}/\text{min}$</i>
1:1	16,4	16,4
1:10	164	16,4
1:80	1.333	16,4

6. Resultados

O estudo fluidodinâmico de um microrreator com fluxo multifásico foi realizado. A relação da taxa de fluxo da fase contínua, Q_c , e a taxa de fluxo da fase dispersa, Q_d , foi avaliada observando a formação de gotas.

Os dados computacionais foram comparados com os resultados experimentais observados por um sistema ótico em linha, sendo possível observar gotas variando em seu diâmetro. Com o aumento do fluxo essas diferenças se tornaram significativas.

6.1 Resultados experimentais

Foram realizados estudos para 4 relações de vazão estireno: água - $Q_D:Q_C$, sendo elas: 1:1, 1:10, 1:20 e 1:80, ver Tabela 7. Em todos os experimentos foi usado 1% em massa de emulsificante. Para os cálculos do número de capilaridade foi utilizado o valor de tensão superficial da interface entre estireno e água.

Tabela 7 – Relação das Vazões

	Q_c (mL/min)	Q_d (mL/min)	<i>total</i> (mL/min)	<i>Reynolds</i>	<i>Capilaridade</i>
1:1	16,4	16,4	32,8	1,4	$1,05 \times 10^{-4}$
1:10	164	16,4	180,4	14,1	$1,05 \times 10^{-3}$
1:20	324	16,4	340,4	28,1	$2,01 \times 10^{-3}$
1:80	1312	16,4	1328,4	112,3	$8,39 \times 10^{-3}$

Com o aumento da vazão houve aumento significativo do número de Reynolds, mostrando que a influência das forças viscosas estavam se tornando menos significativas em relação as forças inerciais. A dimensão do microrreator apenas permitiu a presença de fluxos secundários, não havendo turbulência.

O número de capilaridade aumenta com o aumento da vazão, atuando sobre o diâmetro das gotas, já que a tensão superficial se tornava menos significativa em comparação as forças viscosas.

Para a relação de fluxos 1:1 não houve formação de gotas, assim como ocorreu nas medições *off-line* (Giannini, 2016). O fluxo de estireno escoou no centro da tubulação, como previsto nas simulações.

O foco deste trabalho é gerar gotas. Contudo, em alguma relação de vazões ocorre a quebra do fluxo estratificado e começam a se formar gotas. Portanto, é possível estudar a quebra de estabilidade do fluxo neste sistema de microrreação.

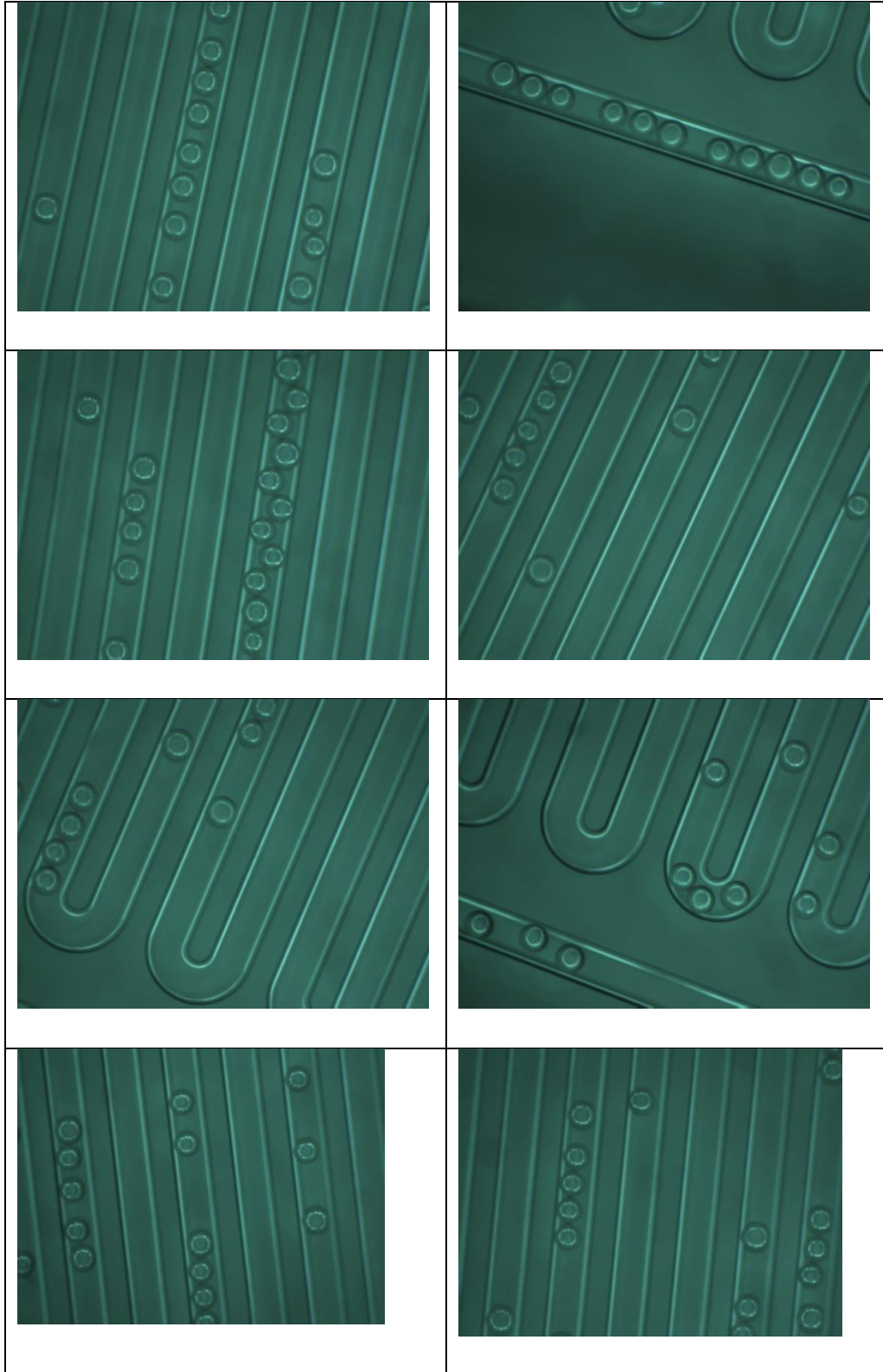
Já para a relação de vazões 1:10 foi observada a formação de gotas, ver Figura 24. Foram contabilizadas 103 gotas nas tubulações do microrreator, apresentando média de 203 μm , mediana de 201 μm e moda de 200 μm , com este valor aparecendo 11 vezes. O desvio padrão foi de 8 μm . Este desvio padrão pequeno, pouco espalhamento, e a média e mediana próximas indicam que a distribuição é simétrica, ou seja, a média não sobre influência significativa das caudas à direita ou à esquerda e possui maior densidade de dados próximos a mediana (Tabela 8).

As gotículas se movimentaram ao longo do reator mantendo a forma e o tamanho, tanto nos trechos retos quanto nas curvas, Figura 23. Logo, o fluxo secundário, que é desenvolvido nas curvas, não foi suficiente para quebrar as gotas ou para coalesce-las. Este fato indica que o sistema de microrreação é adequado para desenvolver sistema que necessitem de estabilidade ao longo de todo o sistema, como as reações de polimerização em emulsão.

Tabela 8 - 1:10 Parâmetros para distribuições *on-line* e *off-line*.

<i>Parâmetros da distribuição (μm)</i>	<i>Off-line</i>	<i>On-line</i>
<i>Média</i>	255,8	203
<i>Mediana</i>	-	201
<i>Desvio-padrão</i>	12,71	8
<i>d.p./média</i>	0,05	0,04
<i>Vazão total ($\mu\text{L}/\text{min}$)</i>	183,7	180,4
<i>Tempo de residência (min)</i>	1,36	1,39

Figura 24 – Resultados Experimentais Para Q_c 10 vezes maior que Q_D .



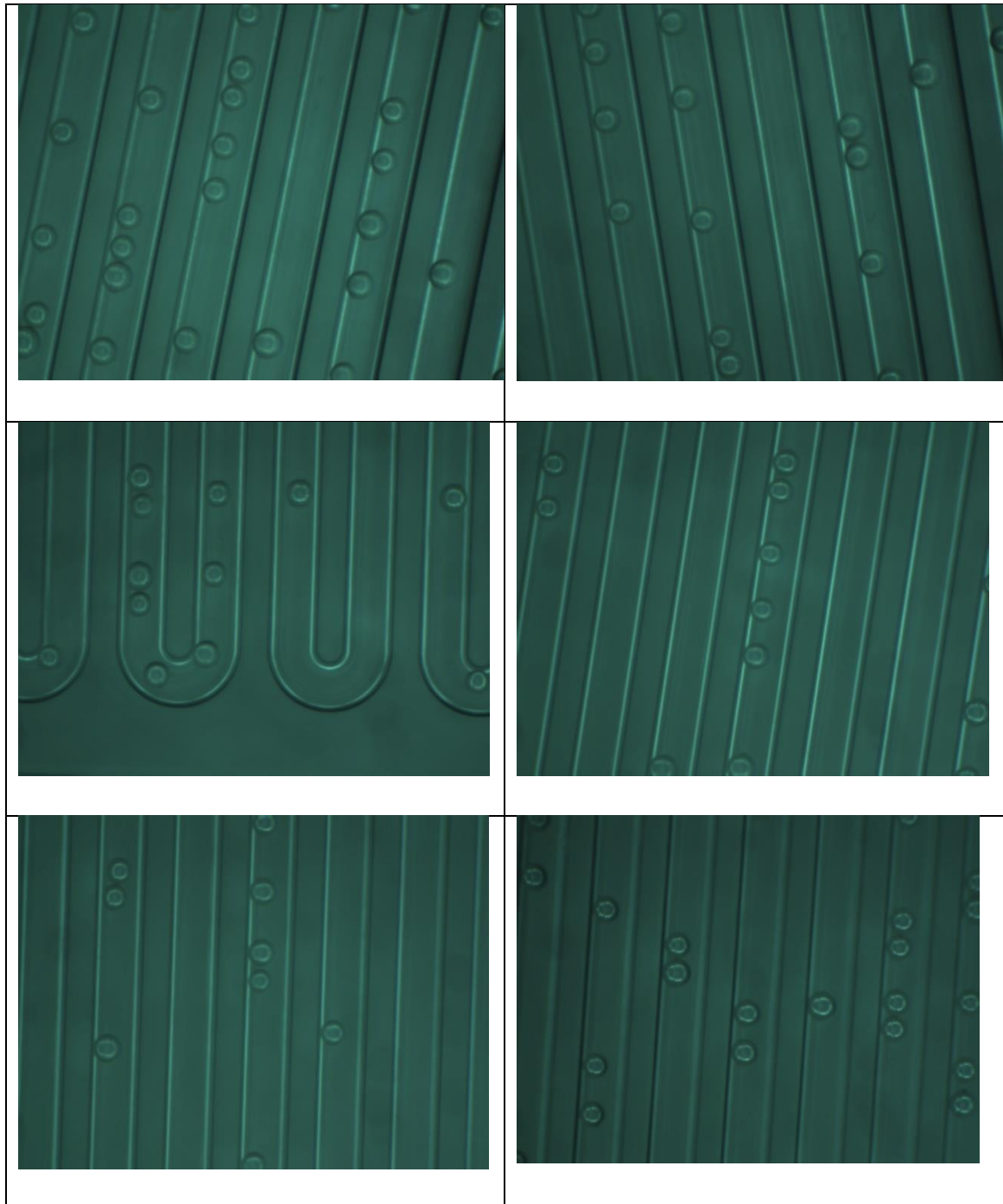
Para a relação de fluxos 1:20 já foi possível observar tamanhos de gotículas diferentes (Figura 25), o que reflete no desvio padrão da distribuição, que apresenta valor maior que para relação a taxa de fluxo 1:10. Também é possível observar que foram geradas gotas menores. Foi observado que as gotas estavam mais espaçadas ao longo do reator. Isto pode ser devido ao aumento da vazão do fluxo contínuo, que espalhou as gotas nos canais (Figura 25). Para esta vazão foram coletadas 79 gotas nas tubulações do microrreator, apresentando média de 165 μm , mediana de 164 μm e moda de 161 μm , com este valor aparecendo 6 vezes. o desvio padrão foi de 11,37 μm . Estes parâmetros indicam que esta distribuição de tamanhos também apresentou uma distribuição simétrica (Tabela 9).

Tabela 9 - 1:20: Parâmetros para distribuições on-line e off-line

<i>Parâmetros da distribuição (μm)</i>	<i>Off-line</i>	<i>On-line</i>
<i>Média</i>	205,4	165
<i>Mediana</i>		164
<i>Desvio-padrão</i>	23,69	11,37
<i>d.p./media</i>	0,115	0,069
<i>Vazão total ($\mu\text{L}/\text{min}$)</i>	350,7	340,4
<i>Tempo de residência (min)</i>	0,73	0,77

As gotículas mantiveram sua estrutura ao longo de todo o reator, inclusive nas curvas. Ou seja, o fluxo secundário desenvolvido nas curvas não foi suficiente para quebrar ou coalescer gotas, assim como para a relação de fluxos 1:10.

Figura 25 Resultados Experimentais Para QC 20 vezes maior que QD.



Com fluxo contínuo 80 vezes o fluxo disperso (Figura 26) é possível observar que as gotas diminuiram significativamente. Foram contabilizadas 86

gotas nas tubulações do microrreator, apresentando média de 59 μm , mediana de 53 μm e moda de 89 μm , com este valor aparecendo 6 vezes. O desvio padrão aumentou, atingindo o valor de 21 μm (Tabela 10). As gotas também estavam mais espalhas nos canais que nas relações anteriores. Estes parâmetros indicam que esta distribuição de tamanhos apresentou baixa assimetria negativa, ou seja, os dados possuem influência dos valores à esquerda da distribuição, deslocando-se em sua direção, havendo mais observações acima da média do que abaixo dela.

Figura 26 - Resultados Experimentais Para QC 80 vezes maior que QD.

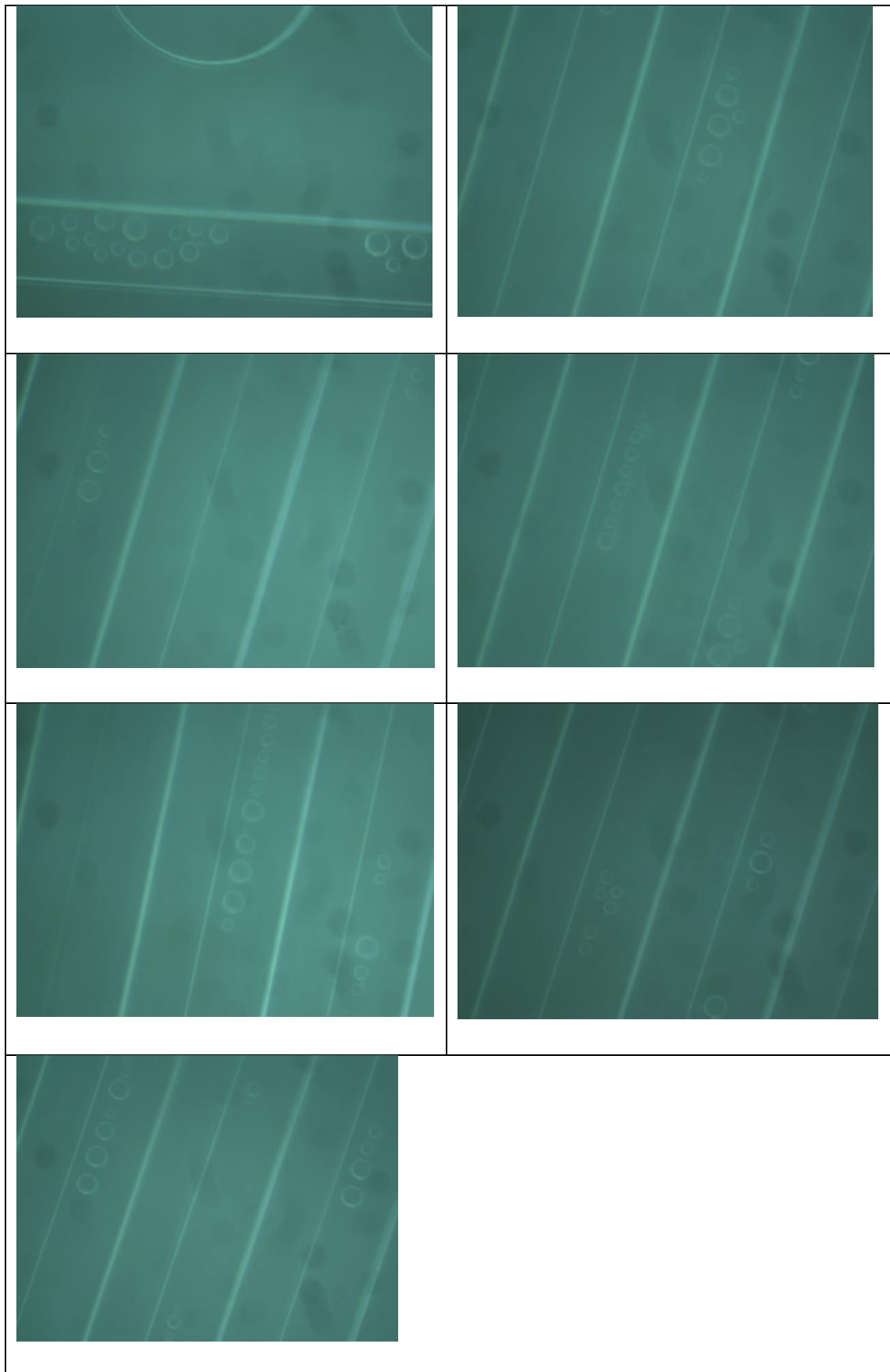


Tabela 10 - 1:80: Parâmetros para distribuições *on-line* e *off-line*

<i>Parâmetros da distribuição (μm)</i>	<i>Off-line</i>	<i>On-line</i>
<i>Média</i>	97,4	59
<i>Mediana</i>		53
<i>Desvio-padrão</i>	32,87	21
<i>d.p./média</i>	0,337	0,069
<i>Vazão total (μL/min)</i>	1349,7	1328,4
<i>Tempo de residência (min)</i>	0,185	0,188

A discrepância entre os valores *on-line* e *off-line* é porque os menores valores de tamanho de gota não foram contabilizados na análise no microscópio ótico *off-line*. Na leitura *on-line* foi utilizado um tratamento de imagens, que pode considerar um universo de medidas mais completo.

Em todos os estudos as gotas se mantiveram estáveis nas curvas, não coalesceram ou colapsaram, porém foi observado outra particularidade do equipamento utilizado. As duas bombas seringas operam em ciclos, para que o fluxo seja contínuo, porém, quando uma das bombas encerrava seu ciclo e iniciava o próximo, havia aumento significativo da vazão e resultava em padrões de fluxos diferentes, gerando corpos alongados ou gotas de tamanho diferente dos desejados, Figura 27 demonstra essa característica, esse ensaio foi da relação de vazão 1:10 no instante em que outro ciclo se iniciava. É possível observar que há gotas com diâmetros menores e maiores do desejado, assim como corpos alongados, que são gotas com diâmetro maior que a tubulação e assim que saírem do microrreator irão se tornar esféricas (Figura 27).

Figura 27 – Detalhes da formação de gotas no final do ciclo da bomba



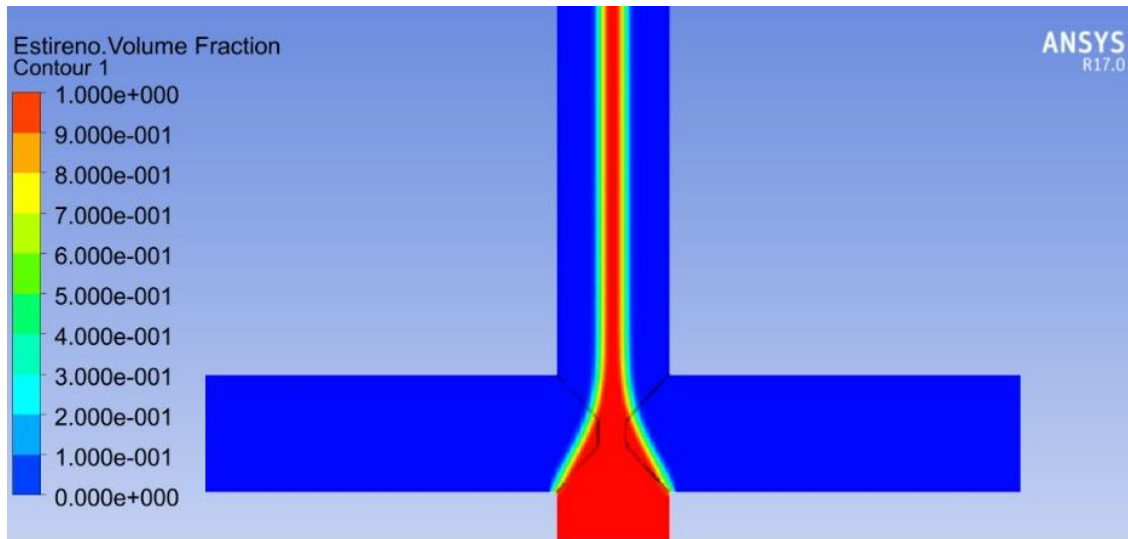
6.2 Resultados Computacionais

6.2.1 Relação de vazão 1:1

Na simulação com menor vazão da fase aquosa não houve formação de gotas (Figura 28). Observa-se o fluxo estratificado, onde as fases são mantidas separadas, o que indica que a tensão superficial do sistema predomina sobre as forças viscosas. A baixa vazão total resultou em um número capilar baixo, em torno de 10^{-4} .

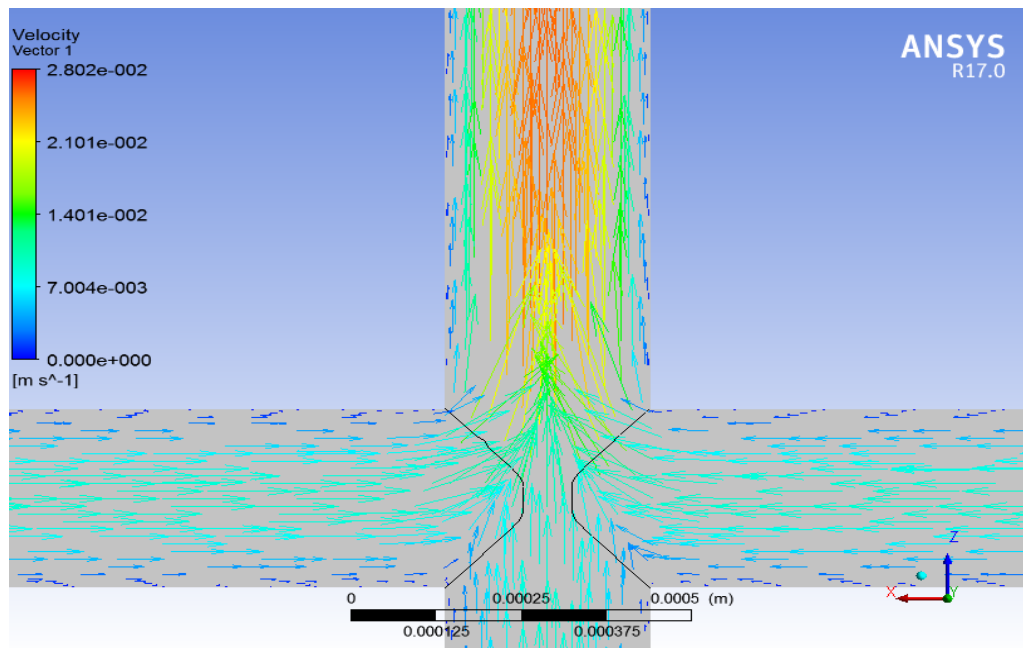
A junção em duplo T alimenta dois fluxos de água perpendiculares à corrente de estireno (Figura 28), ou seja, aquela estrangula esta corrente. Observa-se que as correntes não se misturaram por convecção, escoaram lado a lado. Isto está de acordo com o fluxo laminar, onde as lâminas de fluxo escoam paralelamente sem se misturar, acontecendo apenas difusão na interface.

Figura 28 – Fração Volumétrica de Estireno



O campo de velocidades apresentado na Figura 29 mostra detalhes sobre o estrangulamento da corrente de estireno. Como três correntes passam a ocupar um canal, observa-se o aumento de velocidades. O centro da corrente no canal pós junção chega a alcançar valores de velocidade igual ao dobro das correntes antes da junção. Em todas as paredes, as velocidades estão próximas de zero, o que indica que a condição de não deslizamento (*no slip*) está sendo observada.

Figura 29 – Vetores de velocidade: Aumento da velocidade do estireno



6.2.2 Relação de vazão 1:10 – água:estireno

Quando a vazão de água é aumentada em 10 vezes, há uma quebra do fluxo estratificado, formando microgotas. Na Figura 30, é possível observar que ocorre alguma mistura das fases no estrangulamento, já que a cor amarela não está associada somente à água ou ao estireno. Na figura 31 é observado exatamente onde ocorre a formação da gota. Também é possível observar que as gotas geradas têm praticamente o mesmo diâmetro do canal, o valor de 210 μm .

Figura 30 – Estreitamento do fluxo de estireno: Formação de micro gotas.

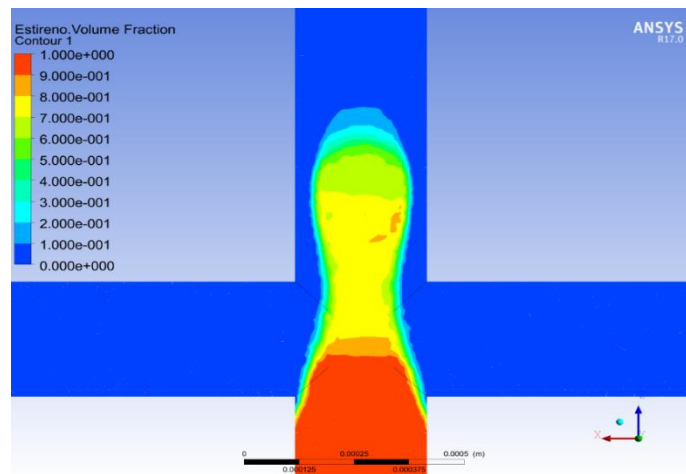
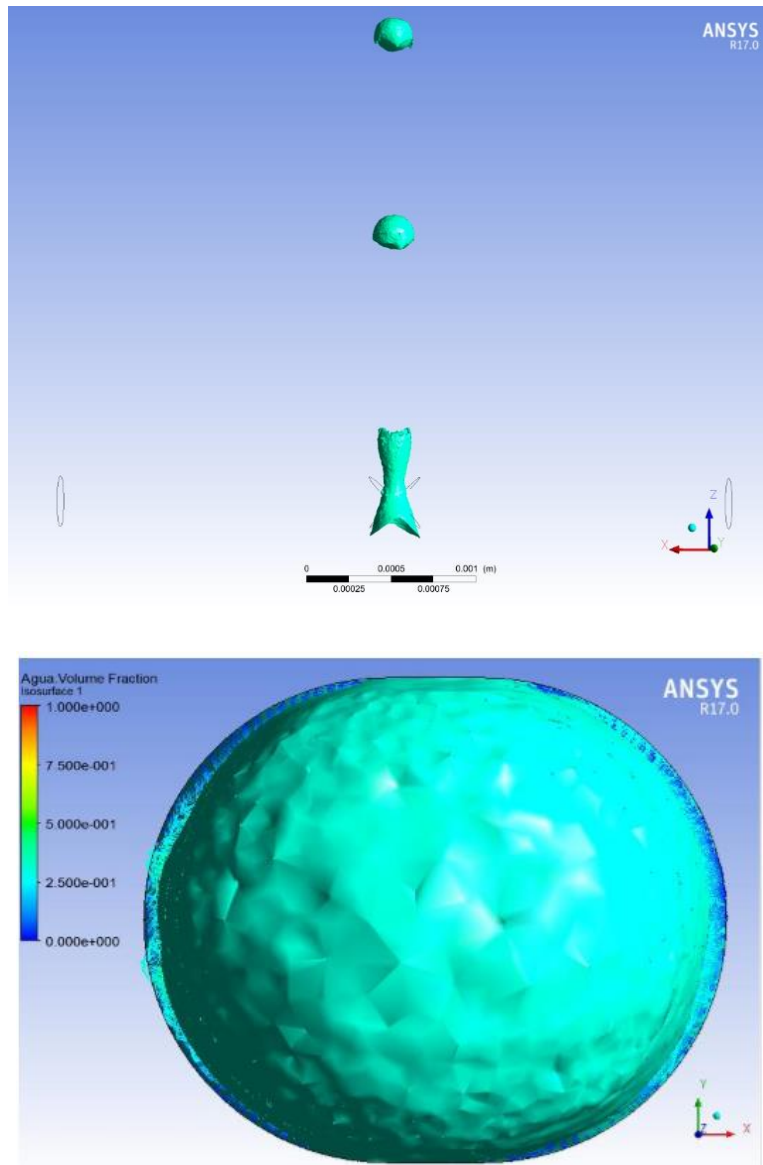
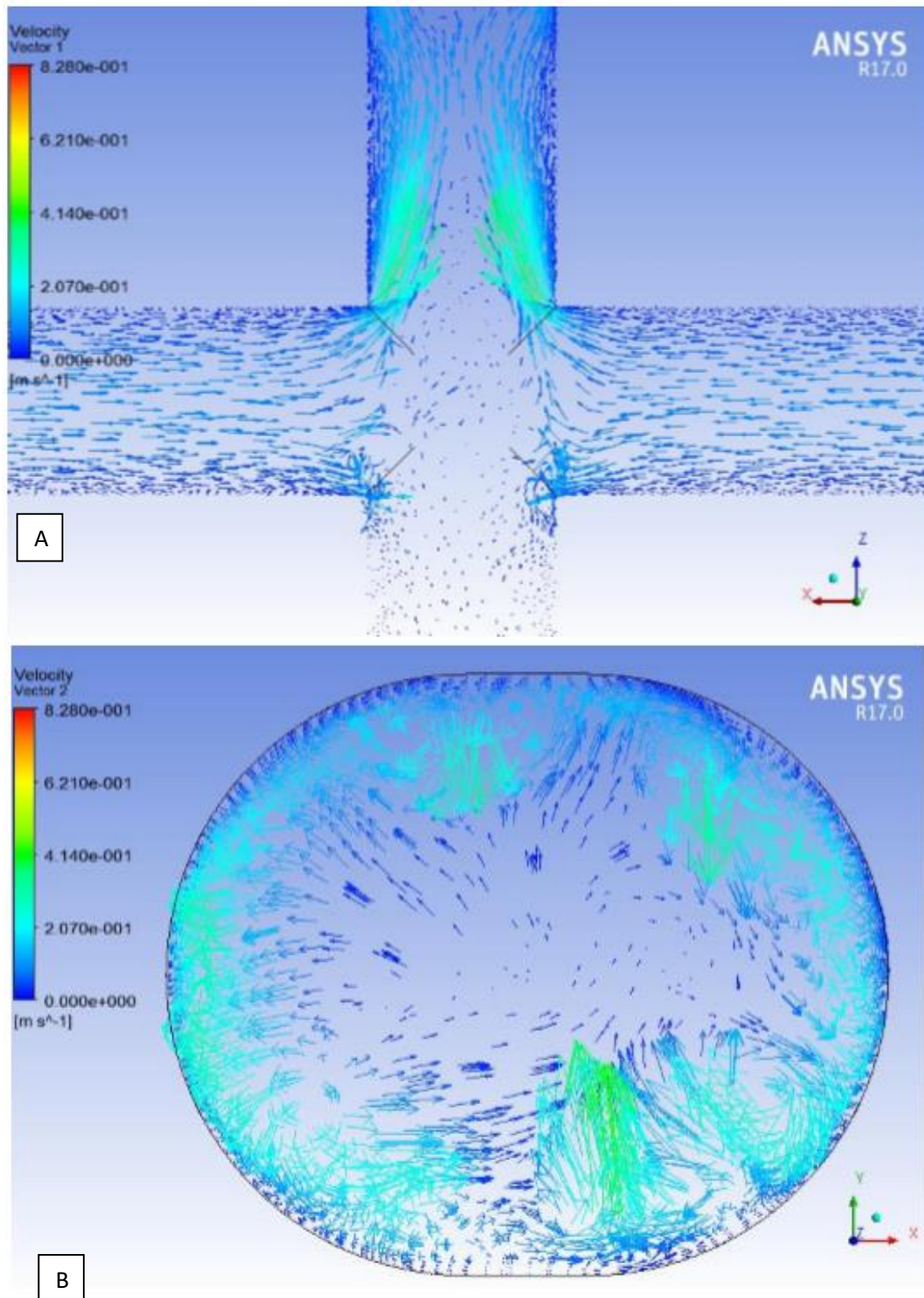


Figura 31 – Isosuperfície de estireno.



Observa-se uma homogeneidade maior nos vetores de velocidade na Figura 32. A velocidade à frente da gota é maior que nas outras regiões, indicando que há uma frente de velocidade na gota. Também é possível observar fluxos secundários dentro da estrutura de estireno, como observado em Leong et al. (2016).

Figura 32 – Distribuição de velocidades para relação 1:10: (A) Vista Superior; (B) Vista Lateral



6.2.3 Relação de vazão 1:80 – água:estireno

As gotas geradas com a vazão de água 80x apresentam diâmetros em uma faixa mais ampla de valores. As gotas com maior diâmetro estão na ordem de 110 μm e as menores na ordem de 60 μm (Figuras 33 e 34), podendo chegar à ordem de nanômetros (Figura 34).

. Figura 33 – Micro gotas de estireno com o fluxo de água 80x o fluxo de estireno

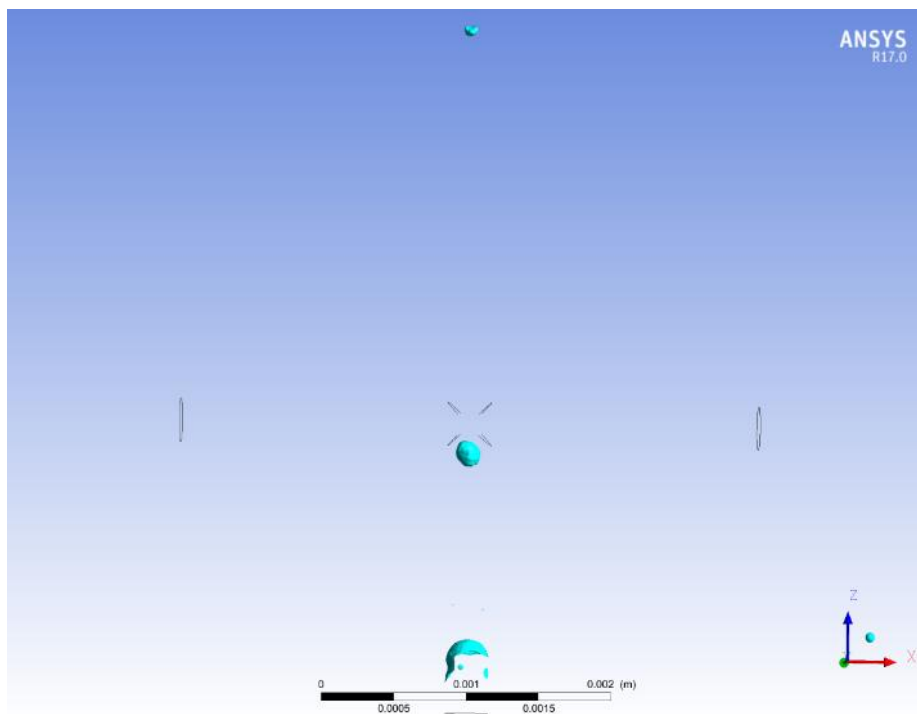
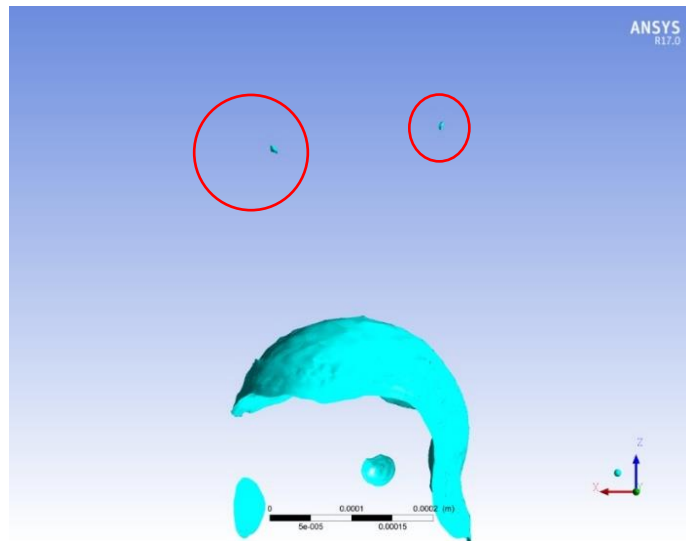


Figura 34 – Isosuperfície de estireno: Nanogotas



É possível observar que as velocidades na junção duplo T são bastante homogêneas (Figura 35), provavelmente devido aos altos valores de vazão impostos. Também foi possível notar fluxos secundários próximo a entrada de estireno (Figura 36).

Figura 35 – Isosuperfície de velocidade para relação 1:80

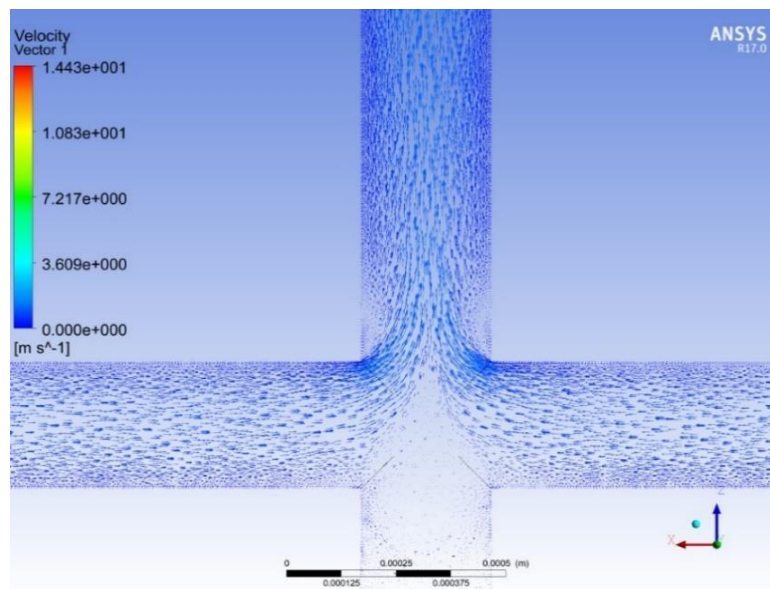
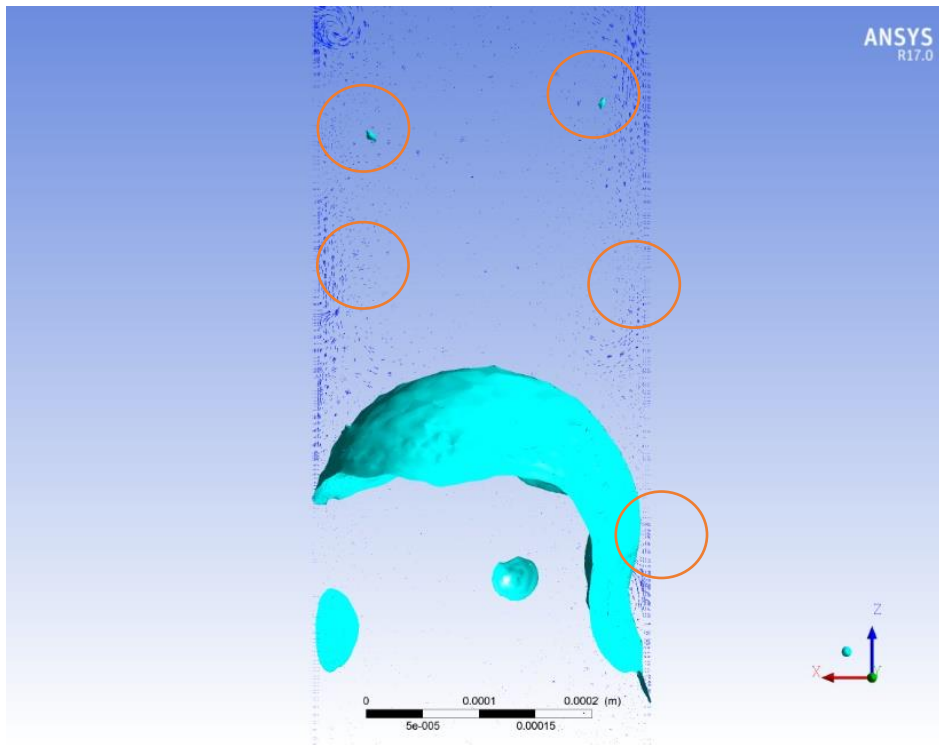


Figura 36 – Isosuperfície de Estireno: Fluxos Secundários



As três relações de fluxo resultam em três construções de sistemas multifásicos bastante diversos. Para o valor mais baixo, não houve formação de gotas, o fluxo construído foi o estratificado, onde prevalecem os fluxos concêntricos. Para a relação de 1:10 já foram observadas gotas, com uma distribuição de tamanhos com desvio padrão baixo, o que indica que as gotículas possuem valores muito próximos.

Ao se aumentar a relação entre as vazões e a própria vazão total, os tamanhos das gotas diminuiram e começaram a apresentar uma distribuição de tamanhos mais ampla. Pensado em uma aplicação para polimerização em emulsão, não seria interessante ter este espalhamento de tamanhos de gotículas, já que este comportamento é o observado em sistemas convencionais, como os reatores tipo tanque.

6.2.4 Validação das simulações

De acordo com a Tabela 11 é possível observar que as simulações apresentaram um baixo desvio em relação aos dados computacionais. Para a relação de vazão 1:1 não houve formação de gotas, assim como mostrado no trabalho de Giannini, (2016). O que significa que as forças viscosas prevalecem em relação a tensão superficial. Quando a vazão do fluxo contínuo é aumentada para uma relação de vazão 1:10, o efeito das forças viscosas diminui, quebrando o fluxo estratificado e formando microgotas de estireno. O desvio padrão dessas gotas é de 8 μm para os dados *on-line* e 12 μm para os dados *off-line*, essa variação é devido ao método de coleta do corpo de prova. Giannini (2016) escolheu somente as gotas maiores para sua análise (Figura 37), enquanto que para os dados *on-line*, todas as gotas são contabilizadas. A média obtida foi de 203 μm para os dados *on-line* e 255 μm para os dados *off-line*. Novamente, a variação causada pelo método de coleta dos dados é significativa, já que as gotas menores não foram contabilizadas para o estudo *off-line*. O diâmetro médio obtido nas simulações foi de 210 μm , sendo um desvio de 3,44% para os dados *on-line* e 17,64% para os dados *off-line* (Tabela 11). Não houve desvio no diâmetro das simulações.

A simulação não apresentou o mesmo desvio padrão que os resultados experimentais mostram. Isso é devido à bomba seringa que influencia diretamente a estrutura da gota devido ao seu ciclo de operação para manter o fluxo contínuo.

Assim que a bomba muda de ciclo, há aumento da velocidade do fluxo contínuo, alterando significativamente o número de capilaridade. Como é possível ver no ensaio em que a relação de fluxos é 1:20, a menor variação no fluxo influencia a distribuição das gotas nos microcanais, gerando gotas do diâmetro médio de 165 μm para os dados *on-line* e 205 μm para os dados *off-line*.

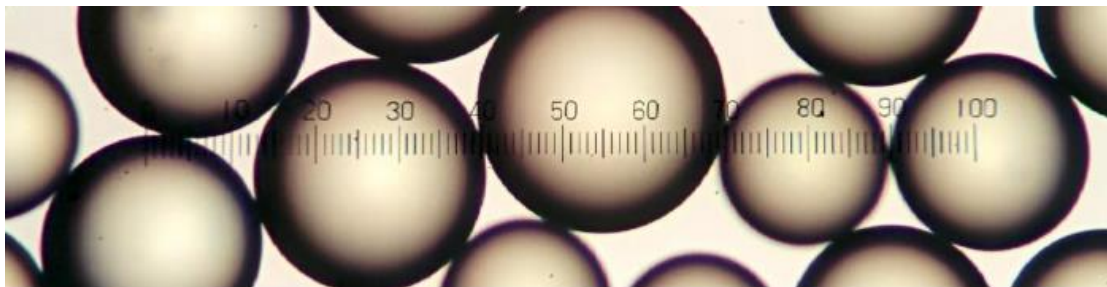
Para a relação de vazão 1:80, foram obtidas gotas com diâmetro médio de 59 μm para os dados *on-line* e 97 μm para os dados *off-line*, com desvio padrão de 21 μm para os dados *on-line* e de 32 μm para os dados *off-line*. Nas simulações as gotas geradas apresentam diâmetro médio de 67 μm , ou seja, um desvio de 13% para os dados *on-line* e 30% para os dados *off-line*.

Mesmo que as simulações não considerem a variação da bomba seringa, os resultados são confiáveis quando se é levado em conta todos os diâmetros gerados pelo microrreator. Nos dados *off-line*, que foram contabilizadas apenas as gotas maiores, o resultado foi mascarado, aumentando o desvio padrão e o desvio da simulação para os dados experimentais.

Tabela 11 – Comparação dos Diâmetros

<i>Relação de vazões</i>	<i>Dp On-Line (μm)</i>	<i>Dp Off-Line (μm)</i>	<i>Dp simulada (μm)</i>
1:10	203	255	210
1:80 (<i>menor gota</i>)	59	97	67

Figura 37 – Resultados no Recipiente de Saída



7. Conclusões

As simulações em CFD representaram, satisfatoriamente, a fluidodinâmica desenvolvida no sistema de microrreação. Não foram obtidas gotas para a relação de vazões 1:1, indicando que o fluxo de estireno escoou no centro da tubulação, ou seja, fluxo estratificado. Já para as relações de vazão (QD:QC) de 1:10 e 1:80 foram observadas gotículas com tamanhos diferentes.

Para a relação entre fluxo contínuo e fluxo disperso igual a 10, o diâmetro de gotícula calculado foi de 210 μm . Para relação de 1:80, o diâmetro foi de 67 μm . As simulações também permitiram observar fluxos secundários junto a parede, no momento da formação das gotículas. A ferramenta utilizada foi o ANSYS FLUENT 17.0.

Os resultados experimentais confirmaram as simulações. Foram tiradas fotos da parte visível do sistema de microrreação a partir de um sistema ótico simples, de onde foi possível contabilizar todas as gotículas presentes em grande parte do sistema.

Não foram observadas experimentalmente gotículas para a relação de vazões de 1:1. Já para a relação de 1:10 foi observada a formação de gotas, com valor médio igual a 203 μm , mediana igual a 201 μm e moda igual a 200 μm , o que indica que a distribuição foi simétrica. O desvio padrão foi igual a 8 μm , portanto, pouco espalhamento.

Para a relação de 1:20, a distribuição apresentou valor médio igual de 165 μm , mediana igual a 164 μm e moda igual a 161 μm , sendo também uma distribuição simétrica. O desvio padrão foi igual a 11 μm , também pouco espalhamento.

Já para uma relação de vazões de 80x do fluxo contínuo em relação ao disperso, o valor médio foi igual a 59 μm , mediana igual a 53 μm e moda igual a 89 μm , o que resulta em uma distribuição assimétrica. O desvio padrão foi igual a 21 μm , o que leva a uma distribuição mais aberta.

Para todos os casos as gotículas mantiveram forma e tamanhos, ou seja, não coalesceram ou dispersaram. Portanto, os fluxos secundários que se desenvolvem nas curvas devido à força centrífuga, não foram suficientes para quebrar ou coalescer as gotas. Foi possível observar o aumento do desvio padrão em relação ao aumento da vazão, que com o aumento do número de capilaridade, houve redução do diâmetro das gotas geradas no microrreator

O sistema de bombeamento experimental é composto por duas seringas que se alternam para manter o fluxo contínuo por tempo indeterminado. Contudo, na passagem da operação de uma seringa para outra foi observada uma flutuação na vazão. Provavelmente isto resultou em um maior desvio padrão na medida das gotículas, principalmente, para a maior vazão.

Para comprovar a influência do ciclo bomba foi tirada uma foto das gotas geradas na mudança de ciclo. Estas gotas variavam em seu diâmetro, sendo algumas tendo diâmetro maior que a tubulação, gerando seu alongamento.

Com isso, é possível concluir que o sistema de microrreator é capaz de gerar gotas de diâmetro controlado, porém deve se levar em consideração o tipo de bomba a ser utilizado e as vazões a serem utilizadas no processo, já que essas variáveis afetam diretamente o desvio padrão dos valores de diâmetro obtido.

As simulações em CFD podem ser consideradas validadas pelos dados experimentais, já que apresentaram um erro relativo de 3% para o valor do diâmetro médio de gotículas para relação de vazões de 1:10 e 13% para relação de 1:80.

7.1 Sugestões para trabalhos futuros

Considerar a influência da temperatura no processo de formação das gotas, tanto as simulações em CFD quanto nas observações experimentais. Cabe ressaltar que as gotículas deverão ser utilizadas no processo de polimerização do estireno.

Observar em que ponto ocorre a quebra do fluxo estratificado e inicia a formação de gotículas. Isto pode ser feito tanto experimentalmente quando através de modelagens em CFD.

Implementar um sistema de bombeamento que não afete o diâmetro das gotas, obtendo gotas com desvio padrão menor.

Utilizar um sistema ótico capaz de observar dimensões nano, assim, será possível validar que o sistema de microrreator pode produzir nanogotas.

8. Referências

Alder, B. J.; Wainwright T. E. Studies in Molecular Dynamics II: Behaviour of a Small Number of Elastic Spheres. *J. Chem. Phys.*, 33, 1439-1451, 1960.

Allmaras, S. R., Johnson, F. T., Spalart, P. R., Modifications and Clarifications for the Implementation of the Spalart-Allmaras Turbulence Model, 7th International Conference on Computational Fluid Dynamics, Hawaii, 9-13, 2012.

Ana Letícia Rodrigues Costa, Andresa Gomes, Rosiane Lopes Cunha. Studies of droplets formation regime and actual flow rate of liquid-liquid flows in flow-focusing microfluidic devices, *Exp. Therm. And Fluid Sci.*, 85, 167 – 175, 2017.

Anderson, T. B.; Jackson R. A Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds, *I & C Fundam.*, 6, 527-534, 1967.

Asua J. M.; Emulsion Polymerization Processes Course, Polymat, University of the Basque Country UPDonostia – San Sebastian, Spain, 2013.

Asua, J. M. Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments. Institute for Polymer Materials (POLYMAT), Facultad de Ciencias Químicas, The University of the Basque, Spain, 2003.

Asua, J. M. Emulsion polymerization: from fundamental mechanisms to process developments, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.*, 42.5, 1025-1041, 2004.

Asua, J. M. Polymeric Dispersions: Principles and Applications, Ed. 1; Kluwer Academic: Dordrecht, 1997.

Barrett, K. E. J. Dispersion Polymerization in Organic Media; Wiley: London, 1975.

Bayer T.; Pysall D.; Wachsen O. Micro mixing effects in continuous radical polymerization. Microreaction technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology, New York, 2000.

Bošković, D., Loebbecke, S., Gross, G. A., Koehler, J. M. Residence time distribution studies in microfluidic mixing structures, *Chem. Eng. Technol.*, 34, No. 3, 361–370, 2011.

Bothe, D., Stemich, C., Warnecke, H. J. Computation of scales and quality of mixing in a T-shaped microreactor, *Computers and Chemical Engineering*, 32, 108–114, 2008.

Bowen, R. M. *Theory of Mixtures. Continuum Physics*, 1 – 127. Academic Press, New York, 1976.

Brackbill J. U., Kothe D. B., Zemach C.; A Continuum Method for Modeling Surface Tension. *J. Comput. Phys.*, 100, 335-354, 1992.

Cabral J.T.; Hudson S.D.; Wu T.; Beers K. L.; Douglas J. F.; Karim A., Amis E. J. Microfluidic combinatorial polymer research. *Proceedings of the American Physical Society, Canadá*, 2004.

Canevarolo JR., S. V.; *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Engenheiros e Tecnólogos*. 2ª Ed, Artliber Editora, 280p, 2006.

Chern, C. S.; Emulsion Polymerization Mechanism and Kinetics, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 443-486, 2006.

Choudhury, D. Introduction to the renormalization Group Method and Turbulence Modeling. Fluent Inc, Technical Memorandum, 1993.

Dalla Valle, J. M. *Micromeritics*, London, 1948.

Davydov, A.S. *Nucl.Phys.*, 24,682. 1961.

Ding, J.; Gidaspow D. A Bubbling Fluidization Model Using Kinect Theory of Granular Flow. *AIChE J.*, 36. 523 – 538, 1990.

Drew D. A.; Lahey R. T. In *Particulate Two – Phase Flow*, 509-566, Boston, Butterworth – Heinemann, 1993.

Duffy, D.C., McDonald, J.C., Schueller, O.J.A., and Whitesides, G.M., "Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)", *Anal. Chem.*, 70, 4974-4984, 1998.

Eckert, E. R. G.; Drake, R. M. *Analysis of Heat and Mass Transfer*. 1ª Ed., McGraw-Hill Co., 1972.

Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H. *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry* 2000.

Ergun. S. Fluid Flow through Packed Columns. *Chem. Eng. Prog.*, 48, 89-94, 1952.

F.Y. Ushikubo, D.R.B. Oliveira, M. Michelon, R.L. Cunha. Designing food structure using microfluidics. *Food Eng. Rev.*, 7, 393–416, 2015.

Falk L., J.-M. Commenge, *Chemical Engineering Science*, 65, 405 - 411, 2010.

Fox. R. O.; Large Eddy Simulation Tools for Multiphase Flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 44, 47-76, 2012.

Fuerstman, M.J.; Garstecki, P.; Whitesides, G.M. Coding/decoding and reversibility of droplet trains in microfluidic networks. *Science*. 315, 828–832, 2007.

G.T. Vladisavljevic, I. Kobayashi, M. Nakajima, Production of uniform droplets using membrane, microchannel and microfluidic emulsification devices, *Microfluid and Nanofluid.*, 13, 151–178, 2012.

Galperin, B. A.; Orszag, S. A. *Large Eddy Simulation of Complex Engineering and Geophysical Flows*. Cambridge University Press, EUA, 1993.

Gardon J. L. Emulsion Polymerization I. Recalculation and Extension of the Smith–Ewart Theory. *J. Polym. Sci.*, 6, 623–641, 1968 (1).

Gardon J. L. Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith–Ewart theory. *J. Polym. Sci.* 6, 643–664, 1968 (2).

Garstecki P. , Fuerstman M. J. , Stone H. A. , Whitesides G. M. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up , *Lab on a chip*, 6, 437 – 446, 2006.

Ge X.-H., Huang J.-P., Xu J.-H., Chen J., Luo G.-S., Water-oil Janus emulsions: microfluidic synthesis and morphology design, *Soft Matter*, 12, 3425– 3430, 2016.

Geschke O, Klank H, Telleman P; *Microsystem engineering of lab-on-a-chip devices - biotechnology: a multi-volume comprehensive treatise*, 2^a Ed. Wiley, New York, 2004.

Giannini, H. Polimerização em emulsão de estireno em microrreator. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

Gidaspow, D., Bezburuah R., Ding. J. hydrodynamics of Circulating Fluidized Beds, Kinetic Theory Approach. Fluidization VII, Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization, 75 – 82, 1992.

Gupta, B. C; Guttman, I. Estatística e probabilidade com aplicações para engenheiros e cientistas: 1º ed. São Paulo. LTC, 2017.

Gupta, S. K., Kumar, A.; Reaction Engineering of Step Growth Polymerization. 1ª Ed, Plenum Press, 429 p, 1987.

Gupta, S. M. S. Murshed, R. Kumar, Droplet formation and stability of flows in a microfluidic T-junction. Appl. Phys. Lett., 94, 164 – 177, 2009.

H, C. W.; NICHOLS, B. D. Volume of Fluid (VOF) Method for the Dynamics of Free Boundaries, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico, 1979.

Hammond P. Synthesis of Polymers - Course. Massachusetts Institute of Technology – Massachusetts, EUA, 2006.

Harkins W. D. A General Theory of the Reaction Loci in emulsion polymerization, J. Chem. Phys., 13, 381–382, 1945.

Harkins WD. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. J. Am. Chem. Soc., 69, 1428–1444, 1947.

Harkins WD. A general Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization II, J. Chem. Phys., 14, 47–48, 1946.

Harlow, F.H., Nakayama, P.I. Transport of Turbulence energy Decay Rate. University of California Report LA – 3854, Los Alamos Science Laboratory. 1968.

Hessel V., Hardt S., Lowe H. (2004) Fundamentals, modelling and reactions, in chemical micro process engineering. 1ª Ed., Wiley VCH, Germany, 2004.

Hessel V.; Lowe H.; Micro mixers—a review on passive and active mixing principles. Chem. Eng. Sci. V., 60, 2479–2501, 2005.

Hinze, J. O.; Turbulence; 2^a Ed, McGraw-Hill Publishing Co, 790p., Nova York, 1975.

Hisamoto H.; Saito T.; Tokeshi M.; Hibara A.; Kitamori T. Fast and high conversion phase-transfer synthesis exploiting the liquid–liquid interface formed in a microchannel chip. *Chem. Comm.*, 24, 2662–2663, 2001.

Honda T.; Miyasaki M.; Nakamura H.; Maeda H. Controllable polymerization of N-carboxy anhydrides in a microreaction system., 5,812–818, 2005.

Hsieh S. S., Lin J. W., Chen J. H., efficiency of Y-type micromixers with different angles, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 44, 130–139, 2013.

Ilievski F., Mazzeo. A.D., Shepherd R.F., Chen X., G; M. Whitesides. Soft Robotics for Chemists. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50, 1890 – 1895, 2011.

Iwasaki T. Y. Free radical polymerization in microreactors. Significant improvement in molecular weight distribution control. *Macromolecules*, 4,1159–1163, 2005.

Jandir, P.; Jana, A. K., CFD simulation of droplet splitting at microfluidic T-junctions in oil–water two-phase flow using conservative level set method, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41, 16, 2019.

Joshua,H. Song, L. D. Adam, R.F. Ismagilov. Formation of Droplets and Mixing in Multiphase Microfluidics at Low Values of the Reynolds and the Capillary Numbers. *Langmuir*, 19, 9127 – 9133, 2003.

Kalro V.; Tezduyar, T. Parallel 3d computation of unsteady flows around circular cylinders. *Parallel Computing*, 26-9, 1235–1248, 1997.

Kine, B. B., et al.; *Consise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 3^a Ed, John Wiley & Sons, Inc., 2007.

Kokal, S. L.; *Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review*. Society of Petroleum Engineers, 20, 5-13, doi:10.2118/77497-PA, 2005.

Kolev, N. I. *Multiphase Flow Dynamics 1 – Fundamentals*. 2^a Ed. Germany: Springer-Verlag Heidelberg, 2005.

Launder B. E., Spalding D. B. Lectures in Mathematical Models of Turbulence. Academic Press, Londres, 1972.

Laurenti, E., Vianna Jr., A.S. Enzymatic microreactors in biocatalysis: history, features, and future perspectives, *Biocatalysis*, 1, 148-165, 2016.

Leong, C. M.; Gai, Y., Tang, S. K. Y.; Internal flow in droplets within a concentrated emulsion flowing in a microchannel. *Physics of Fluids*, 28, 112001, 2016.

Li, X., He, L., Gu, H., Sun, F., Liu, M. Numerical study of droplet formation in the T-junction microchannel with wall velocity slip, *Energy Procedia*, 158, 5459, 2019.

Lunder, B.E., Spalding, B., The Numerical Computation of Turbulent Flow, *Comp. Meth. In Applied Mech And Eng.*, 3, p. 269 – 289, 1974.

Maan A.A., Nazir A., Khan M.K.I., Boom R., Schroën K., Microfluidic emulsification in food processing, *J. Food Eng.*, 147,1–7, 2015.

Manninen M.; Taivassalo V. On The Mixture Model For Multiphase Flow. 1^a Ed. VTT Publications, 1996.

Mano, E. B., Mendes, L. C.; *Introdução a Polímeros*. 2^a Ed, Edgard Blucher Ltda., 208 p, 1999.

Martinez, A.W., Phillips, S.T., Butte, M.J., and Whitesides, G.M., "Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low Volume, Portable Bioassays", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1318-1320, 2007.

Menter, F. R., Two-Equation Eddy-Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications, *AIAA Journal*, 32, 1598-1605, 1994.

Menter, F. R., Zonal Two Equation $k-\omega$ Turbulence Models for Aerodynamic Flows, *AIAA Paper*, 1993-2906, 1992.

Miyazaki M.; Honda T.; Nakamura H.; Maeda H. Amino acid polymerization in micro-reactor. Proceedings of 2006 AIChE spring national meeting, USA, 2006.

Miyazaki M.; Honda T.; Nakamura H.; Maeda H. Amino acid polymerization in micro-reactor. Proceedings of 2006 AIChE, USA, 2006.

Modest, M. F. Radiative heat Transfer. Series in Mechanical Engineering. 1^a Ed. McGraw Hill, 1993.

Moore, E. R., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2^o Ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.

Morsi, S. A.; Alexander, A. J. An Investigation of Particle Trajectories in Two-Phase Flow Systems. J Fluid Mech., 55, 193-208, 1972.

Nagaki A.; Kawamura K.; Suga S.; Ando T.; Sawamoto M.; Yoshida J. Cation pool-initiated controlled living polymerization using microsystems. J. Am. Chem. Soc., 126, 2004.

Nagaki, A.; Kawamura, K.; Suga, S.; Ando, T.; Sawamoto, M.; Yoshida, J. J. Am. Chem. Soc., 126, 14702, 2004.

Odian, G. Principles of Polymerization. 4^a Ed, John Wiley & Sons, Inc., 2004.

Okushima, S.; Nisisako, T.; Torii, T.; Higuchi, T. Controlled production of monodisperse double emulsions by two-step droplet breakup in microfluidic devices, Langmuir. 20(23), 9905-9908, 2004.

Peres, J.C.G.; Costa, H.C.; Baldochi, S.L.; de Rossi, W.; Vianna, Vianna Jr., A.S., Analysis of a Microreactor for Synthesizing Nanocrystals by Computational Fluid Dynamics. Canadian Journal of Chemical Engineering, 97, 594-603, 2019.

Prakash, M.; Gershenfeld, N. Microfluidic bubble logic. Science, 315, 832–835, 2007.

Purwanti, S. Ichikawa, M.A. Neves, K. Uemura, M. Nakajima, I. Kobayashi, B - lactoglobulin as food grade surfactant for clove oil-in-water and limonene-in-water emulsion droplets produced by microchannel emulsification, Food Hydrocolloids, 60, 98–108, 2016.

Rezende, A. L. T., Análise Numérica da Bolha de Separação do escoamento Turbulento sobre Placa Plana Fina Inclinada. Tese de Doutorado – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2009.

Rosenfeld C.; Serra C.; Brochon C.; Hadziioannou G. Use of micro mixers to control the molecular weight distribution in continuous two-stage nitroxide-mediated copolymerizations, Proceedings of the 9th international conference on microreaction technology, Germany, 2006.

Roumpea E., Kovalchuk, N. M., Chinaud, M., Nowak, E., Simmons, M. J., Angeli, P. Experimental studies on droplet formation in a flow-focusing microchannel in the presence of surfactants, *Chemical Engineering Science*, 195, 507-518, 2018.

S. Sugiura, M. Nakajima, K. Yamamoto, S. Iwamoto, T. Oda, M. Satake, M. Seki. Preparation Characteristics of Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions Using Microchannel Emulsification, *J. Colloid Interf. Sci.*, 270, 221–228, 2004.

Schiller, L.; Naumann, Z., A drag coefficient correlation. *Ver. Deutsch.Ing.*, 77-318, 1935.

Schindler, M.; Ajdari, A. Droplet traffic in microfluidic networks: A simple model for understanding and designing. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 044501:1–044501:4, 2008.

Silva V. G. S., Soletti J. I., Marinho J. L. G., Carvalho, S. H. V. Simulação em CFD de um Tanque de Mistura utilizando diferentes tipos de malha. XXXVI Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, Brazil, 2015.

Siqueira, F. C.; Farias, I. S.; Moraes Júnior, D.; Vianna Jr., A. S. CFD simulation of annular oil flow wrapped with water, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(2), 444-451, doi:10.1002/cjce.23326, 2019.

Sivashankar S., Agambayev, S., Mashraei, Y., Li, E. Q., Thoroddsen, S. T., Salama, K. N. A “twisted” microfluidic mixer suitable for a wide range of flow rate applications. *Biomicrofluidics*, 10, 034120, 2016.

Smagorinsky J. General circulation experiments with the primitive equations. I. The basic experiment, *Mon. Weather Rev.*, 91, 99-164. 1963.

Smith W. V. Chain Initiation in Styrene Emulsion Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4077–4082, 1949.

Smith W. V. The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3695–3702, 1948 (2).

Smith W. V., Ewart R. H. Kinetics of Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.*, 16, 592–599, 1948 (1).

Spalart, P. R., Trends in Turbulence Treatments, AIAA 2000-2306, 2000.

Spalart, P. R.; Allmaras, S. R. A One-Equation Turbulence Model for Aerodynamic Flows, *Recherche Aerospaciale*, 1, 5-21, 1994.

Spalding, B. Biblioteca do PHOENICS. Disponível em: <http://www.cham.co.uk>. Acesso em: 11 abril 2016.

Steegamans M.L.J., Warmerdam A., Schroen K.G.P.H., Boom R.M., Dynamic interfacial tension measurements with microfluidic Y-junctions, *Langmuir*, 25 9751–9758, 2009.

Steinbacher, J. L.; Mcquade, D. T. Polymer Chemistry in Flow: New Polymers, Beads, Capsules, and Fibers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6505–6533, 2006.

Stille, J. K.; Step Growth Polymerization, *J. Chem. Educ.*, 11, 862–866, 1981.

Subramaniam, S. Lagrangian–Eulerian methods for multiphase flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39, 215–245, 2013.

Syamlal, M. The Particle – Particle Drag Term in a Multiparticle Model of Fluidization. National Technical Information Service, EUA, 1987.

Syamlal, M.; O'Brien, T. J. Computer Simulation of Bubble Fluidized Bed. *AIChE Symp. Series*, 85, 22-31, 1989.

Syamlal, M.; Rogers, W.; O'Brien, T. J. MFIx Documentation: Volume 1, Theory Guide. National Technical Information Service, EUA, 1993.

Teague S. J. Emulsion Polymerization and its application in industry. 1^aEd, Consultants Bureal – Plenum Publising Corporation, 1981.

Tennekes, H., Lumley, J. L. A first course in turbulence. MIT Press, 1999.

Thickkett S. C., Gilbert R. G. Emulsion Polymerization: State of Art in Kinetics and mechanism. *Polymer*, 48, 6965 – 6991, 2007.

Thorsen T, R.W. Roberts, F.H. Arnold, and S.R. Quake, Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4163, 2001.

Trachsel F., Günther A., Khan S., Jensen K. F., *Chemical Engineering Science*, 60, 5729, 2005.

Versteeg, H.; Malalasekera, W.; *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*, 2a. Ed., Prentice Hall: London, 2007.

Vianna Jr, A. S. et al. CFD e a Defesa Química. *Revista Virtual de Química*, 6-3, 815-832, 2014.

Wartchow, C. A.; *Simulação das Grandes Escalas do Escoamento Turbulento sobre um Canal Aerodinâmico. Monografia – UFRGS. Porto Alegre*, 2014.

Wen, C. Y.; Yu, Y. H. *Mechanics of Fluidization. Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, 62,100-111,1966.

White, F. K. *Mecânica dos Fluidos. 8ª Ed. AMGH Editora, São Paulo*, 2018

Wilcox., D. C., Re-assessment of the scale-determining equation for advanced turbulence models, *AIAA Journal*, 26, 11, 1299-1310, 1988.

Wörner, M.; Ghidersa, B., Ilic, M.; Cacuci, D.G. Volume-of-fluid based numerical simulations of gas-liquid two-phase flows in confined geometries. *Workshop on Advances in the modelling methodologies of two-phase flows*, Lyon, France, 2004.

Wu T.; Mei Y.; Cabral J. T.; Xu C.; Beers K. L. A new synthetic method for controlled polymerization using a microfluidic system. *J. Am. Chem. Soc.*, 32, 9880–9881, 2004.

Xiao-Bin Li, Feng-ChenLi, Juan-ChengYang, Haruyuki Kinoshita, Masamichi Oishi, Marie Oshima. Study on the mechanism of droplet formation in T-junction microchannel, *Chemical Engineering Science*, 69, 340 – 351, 2012.

Yakhot, V.; Orszag, S. A.; Thangam, S., Gatski, T. B.; Speziale, C. G. Development of turbulence models for shear flows by a double expansion technique, *Physics of Fluid*, 4, 1510 1520, 1992.

Zhang, Z. and Chen, Q. Comparison of the Eulerian and Lagrangian methods for predicting particle transport in enclosed spaces, *Atmospheric Environment*, 41, 5236-5248, 2007.

Zheng, B.; Tice, J. D.; Ismagilov, R. F. Formation of droplets of alternating composition in microfluidic channels and applications to indexing of concentrations in droplet-based assays, *Anal. Chem.*, 76, 4977-4982. 2004.

Zhiyin Y. Large Eddy Simulation: Past, present and the future. Department of Engineering and Design, University of Sussex, UK, 2014.