

FBT 5776 – Tópicos Especiais em Tecnologia

Bioquímico-Farmacêutica II

Tema: Desenvolvimento de Microrreatores

Harrison S. Santana

harrison@unicamp.br

<https://www.blogs.unicamp.br/microfluidicaeengenhariaquimica/>

Números adimensionais

Números adimensionais

□ Parâmetros adimensionais possuem interpretações físicas, e no nosso caso, elas estão relacionadas às condições de escoamento.

□ O coeficiente de difusão D , a viscosidade cinemática ν e a difusividade térmica $\alpha = k/\rho c$, respectivamente - são propriedades de transporte e todos têm a mesma unidade de m^2/s

Números adimensionais

- ❑ As proporções entre essas propriedades representam um grupo de números não-dimensionais que são característicos da interação entre os processos de transporte
- ❑ Podem caracterizar determinadas propriedades de certos sistemas
- ❑ E esses números adimensionais ajudam a comparar a difusão molecular com outros processos de transporte em Microfluídica

Números adimensionais

Dimensionless number ▲	Definition ◆	Equation ◆	Scaling with L for $U = c^{st}$ ◆	Scaling with L for $\Delta P = c^{st}$ ◆
Bond number	$= \frac{\text{gravitational force}}{\text{capillary force}}$	$= \frac{\rho g L^3}{\sigma L}$	L^2	L^2
Capillary number	$= \frac{\text{viscous force}}{\text{capillary force}}$	$= \frac{\mu U L}{\sigma L}$	L^0	L^1
Euler number	$= \frac{\text{pressure force}}{\text{inertial force}}$	$= \frac{\Delta P L^2}{\rho U^2 L^2}$	L^{-1}	L^{-2}
Froude number	$= \frac{\text{inertial force}}{\text{gravitational force}}$	$= \frac{\rho U^2 L^2}{\rho g L^3}$	L^{-1}	L^1
Knudsen number	$= \frac{\text{mean free path}}{\text{characteristic length}}$	$= \frac{\lambda}{L}$	L^{-1}	L^{-1}
Péclet number	$= \frac{\text{advection velocity}}{\text{diffusion velocity}}$	$= \frac{U}{D/L}$	L^1	L^2
Reynolds number	$= \frac{\text{inertial force}}{\text{viscous force}}$	$= \frac{\rho U^2 L^2}{\mu U L}$	L	L^2
Weber number	$= \frac{\text{inertial force}}{\text{capillary force}}$	$= \frac{\rho U^2 L^2}{\sigma L}$	L^1	L^3

Número de Reynolds

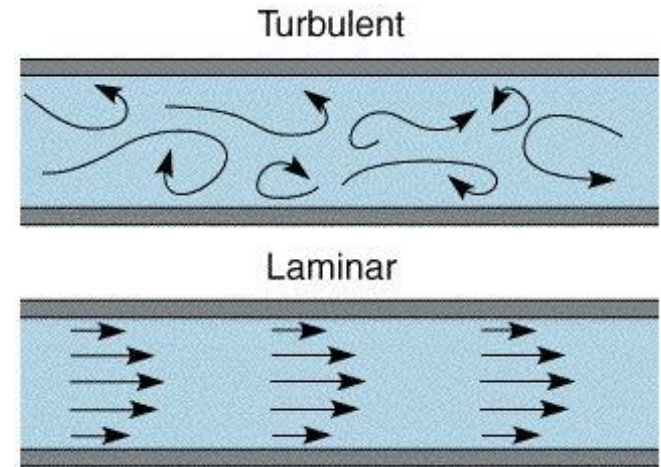
$$Re = \frac{\text{forças de inércias}}{\text{forças viscosas}} = \frac{\rho u l}{\mu} \rightarrow l^1$$

ρ = densidade

u = velocidade

l = Comprimento característico

μ = viscosidade dinâmica

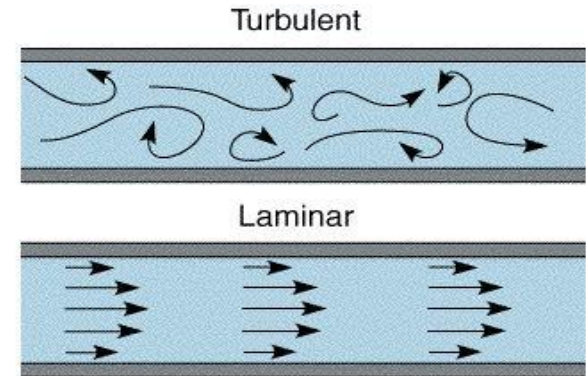


Se $Re < \approx 2100$, o escoamento é laminar – escoamento lento, sem efeitos inerciais

Se $Re > \approx 2100$, o escoamento instável \Rightarrow escoamento turbulento.

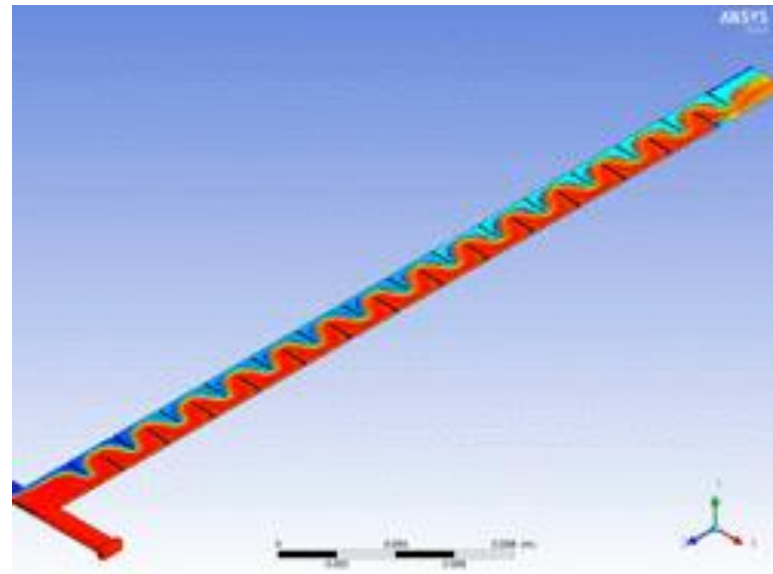
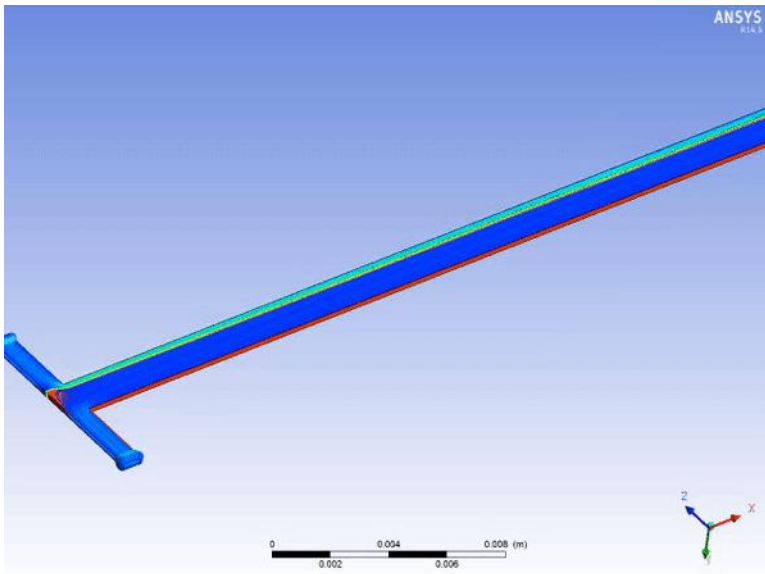
Número de Reynolds

$$Re = \frac{\text{forças de inércias}}{\text{forças viscosas}} = \frac{\rho u l}{\mu} \rightarrow l^1$$



❖ Microdispositivos normalmente são operados em regime laminar!

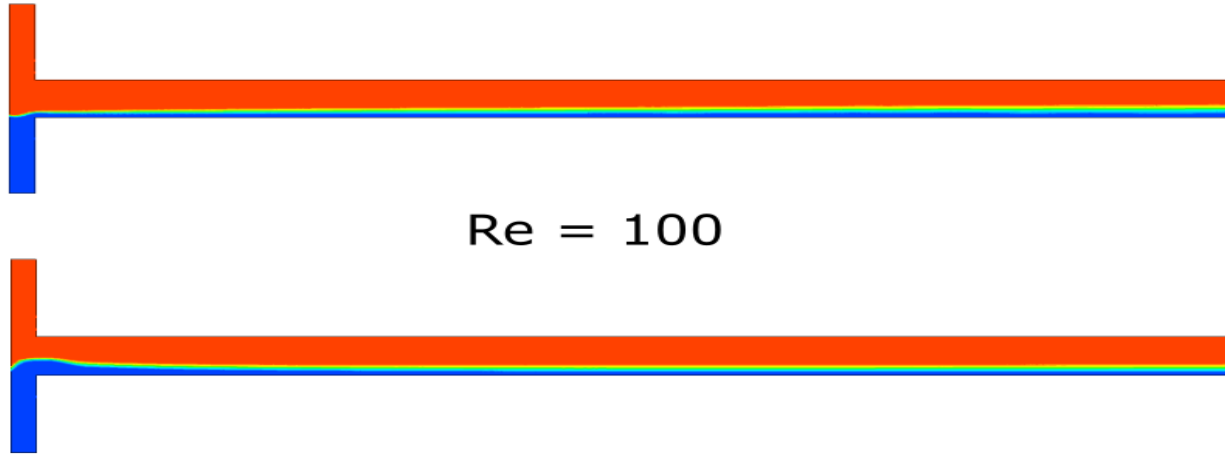
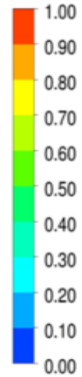
❖ Valores típicos: $0,01 < Re < 1$



Número de Reynolds

$Re = 0,1$

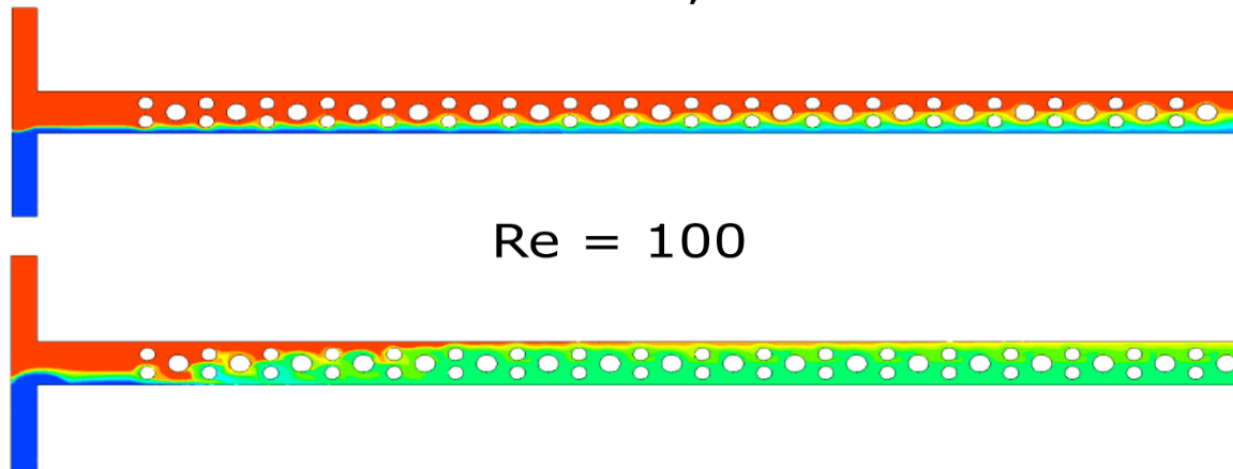
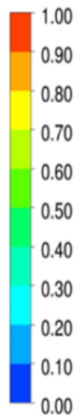
Oil.Mass Fraction



$Re = 100$

$Re = 0,1$

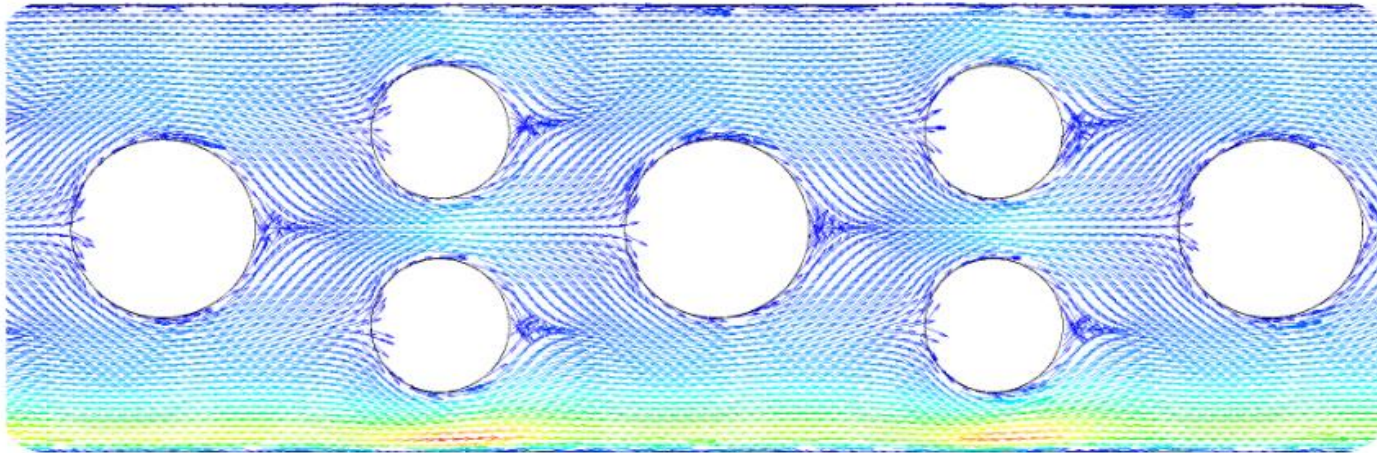
Oil.Mass Fraction



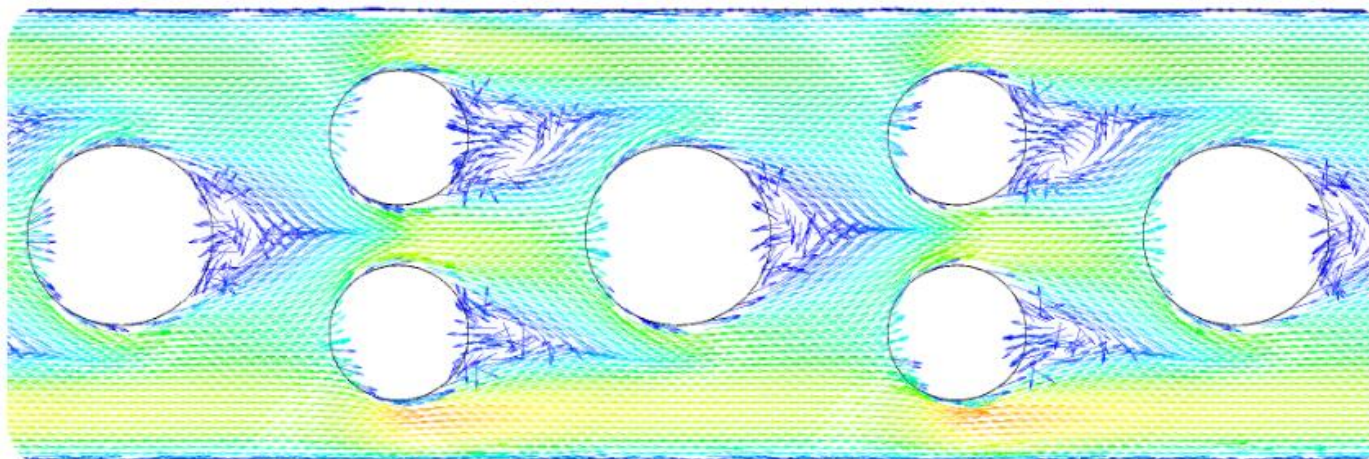
$Re = 100$

Número de Reynolds

$Re = 0,1$

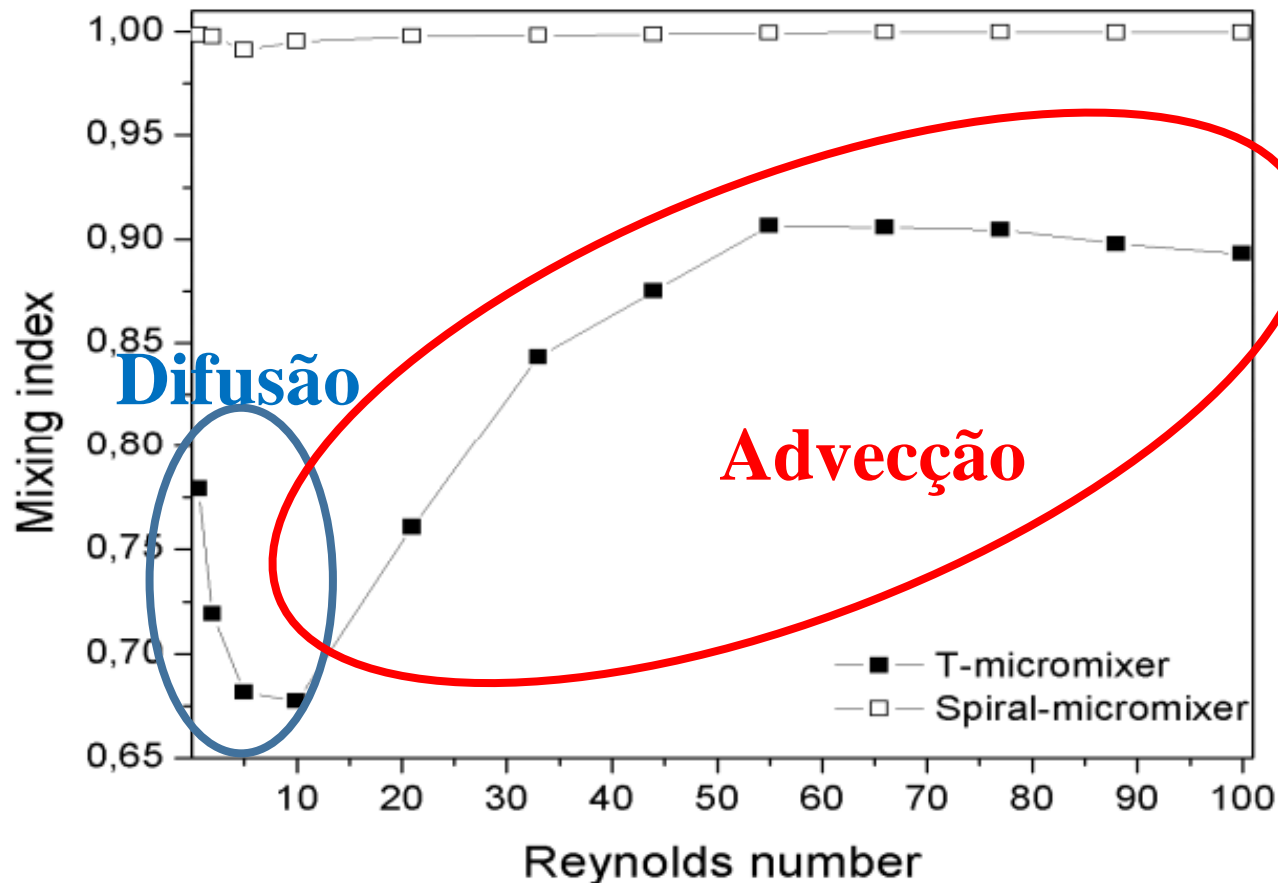


$Re = 100$



Número de Reynolds

- ❑ O número de Reynolds para microdispositivos pode indicar a transição dos efeitos de **difusão** para efeitos de **advecção** na mistura de fluidos



Número de Peclet

- ❑ O número de Peclet é a razão entre o transporte de massa advectivo e o transporte de massa difusivo:

$$Pe = \frac{\text{transporte de massa advectivo}}{\text{transporte de massa difusivo}} = \frac{\bar{u}l}{D}$$

Número de Peclet

- ❑ O número de Peclet é a razão entre o transporte de massa advectivo e o transporte de massa difusivo:

$$Pe = \frac{\text{transporte de massa advectivo}}{\text{transporte de massa difusivo}} = \frac{\bar{u}l}{D}$$

$$Pe = ReSc$$

Número de Peclet

- ❑ O número de Peclet é a razão entre o transporte de massa advectivo e o transporte de massa difusivo:

$$Pe = \frac{\text{transporte de massa advectivo}}{\text{transporte de massa difusivo}} = \frac{\bar{u}l}{D}$$

$$Pe = \frac{t_{\text{difusão}}}{\tau_{\text{convecção}}}$$

Número de Peclet

- ❑ O número de Peclet é a razão entre o transporte de massa advectivo e o transporte de massa difusivo:

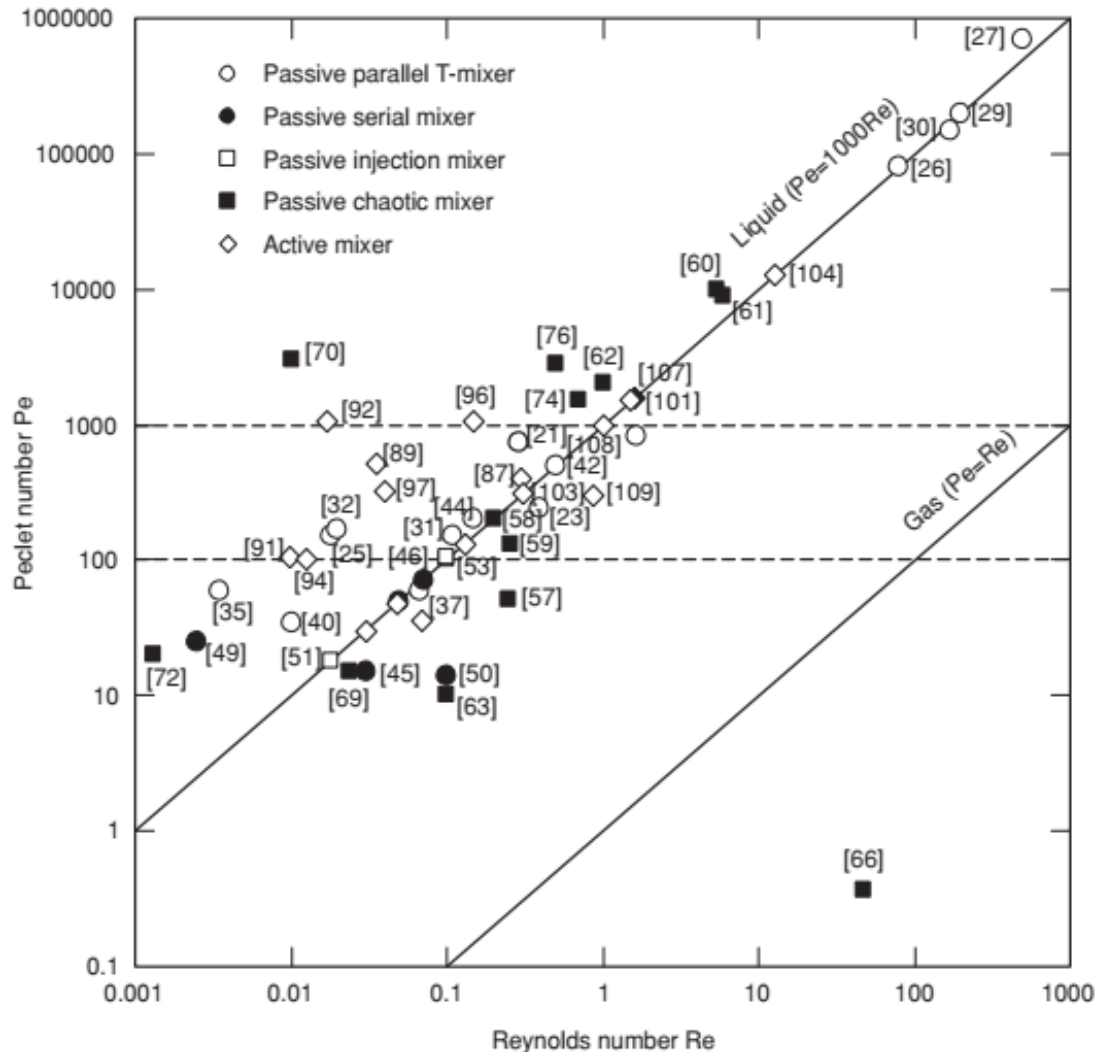
$$Pe = \frac{\text{transporte de massa advectivo}}{\text{transporte de massa difusivo}} = \frac{\bar{u}l}{D}$$

$$Pe = \frac{t_{\text{difusão}}}{\tau_{\text{convecção}}}$$

$$t_{\text{mistura}} = t_{\text{difusão}} = Pe \tau_{\text{convecção}} \Rightarrow l_{\text{mistura}} = lPe$$

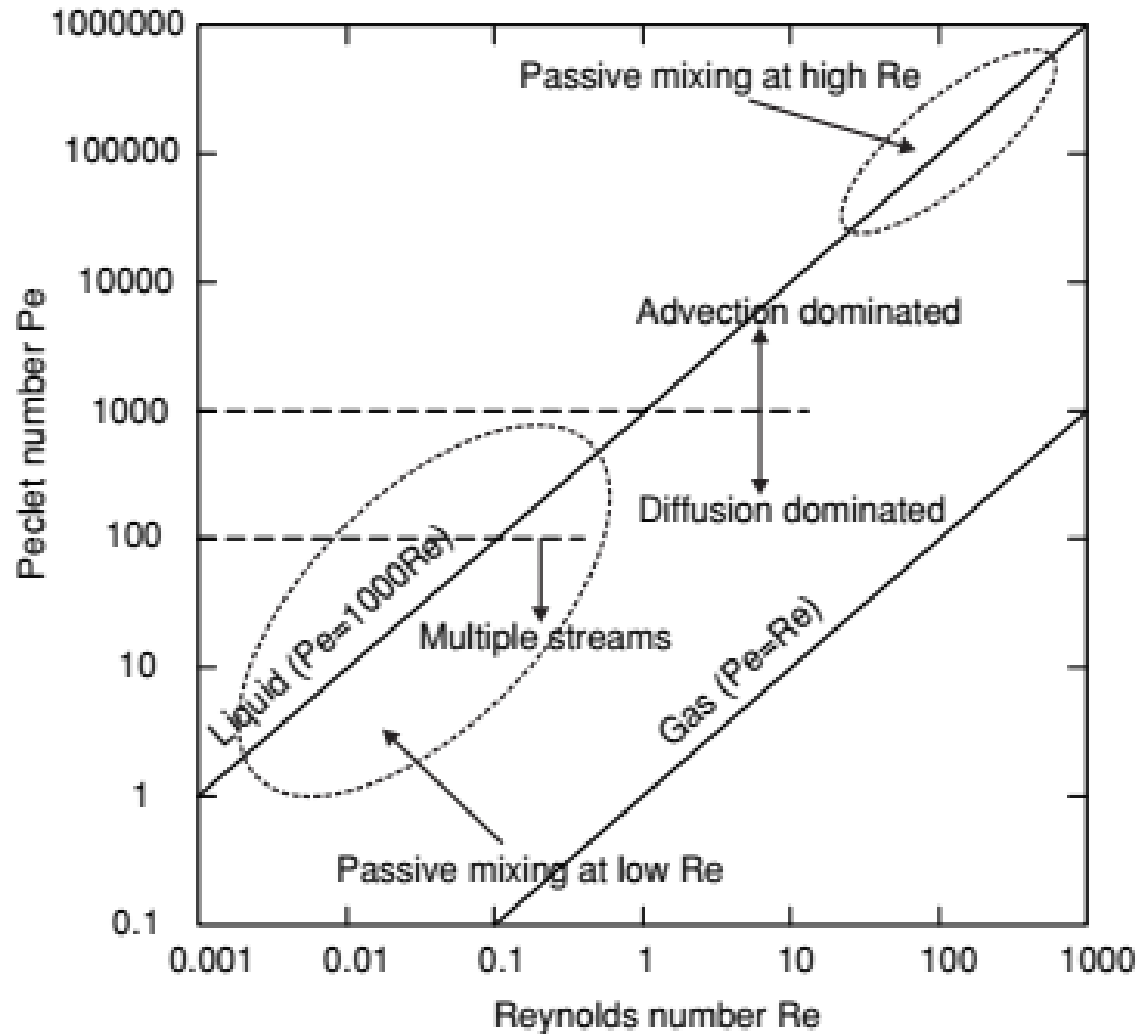
Número de Peclet

□ Diagrama Pe-Re



Número de Peclet

□ Diagrama Pe-Re

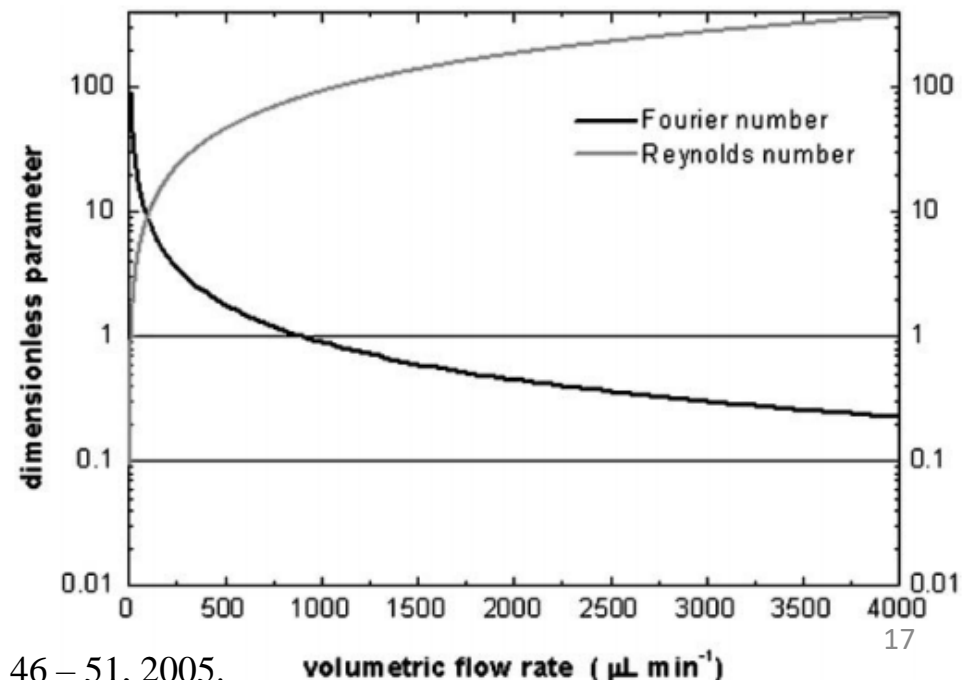


Número de Fourier

□ Número de Fourier para transferência de massa:

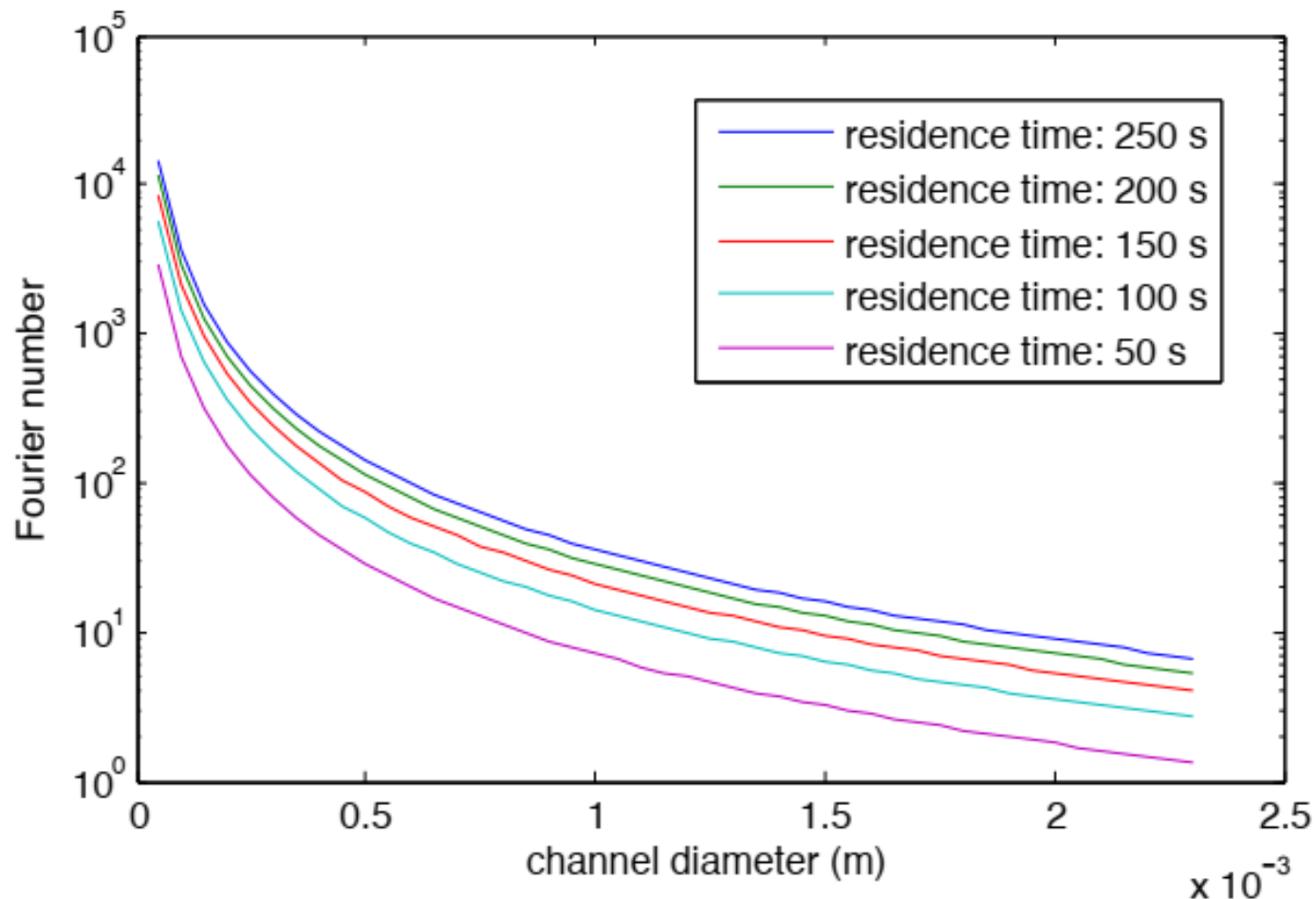
$$F_o = \frac{Dt_{difusão}}{l_{mistura}^2}$$

❖ Valores típicos: $0,1 < F_o < 1$



Número de Fourier

□ Número de Fourier – Microdispositivos em largas dimensões



- Cálculos realizados usando água a 298 K como fluido de trabalho em um reator microfluídico de 5 metros de comprimento – Elvira et al. *Nature Chemistry*, 5, 905 -915, 2013.

Número de Damköhler

- As razões entre os tempos característicos de processos (τ_R e τ_D) e o tempo de reação (τ_r) são frequentemente chamados de números Damköhler

$$DaI = \frac{\tau_R}{\tau_r}$$

$$DaII = \frac{\tau_D}{\tau_r}$$

Número de Damköhler

- As razões entre os tempos característicos de processos (τ_R e τ_D) e o tempo de reação (τ_r) são frequentemente chamados de números Damköhler

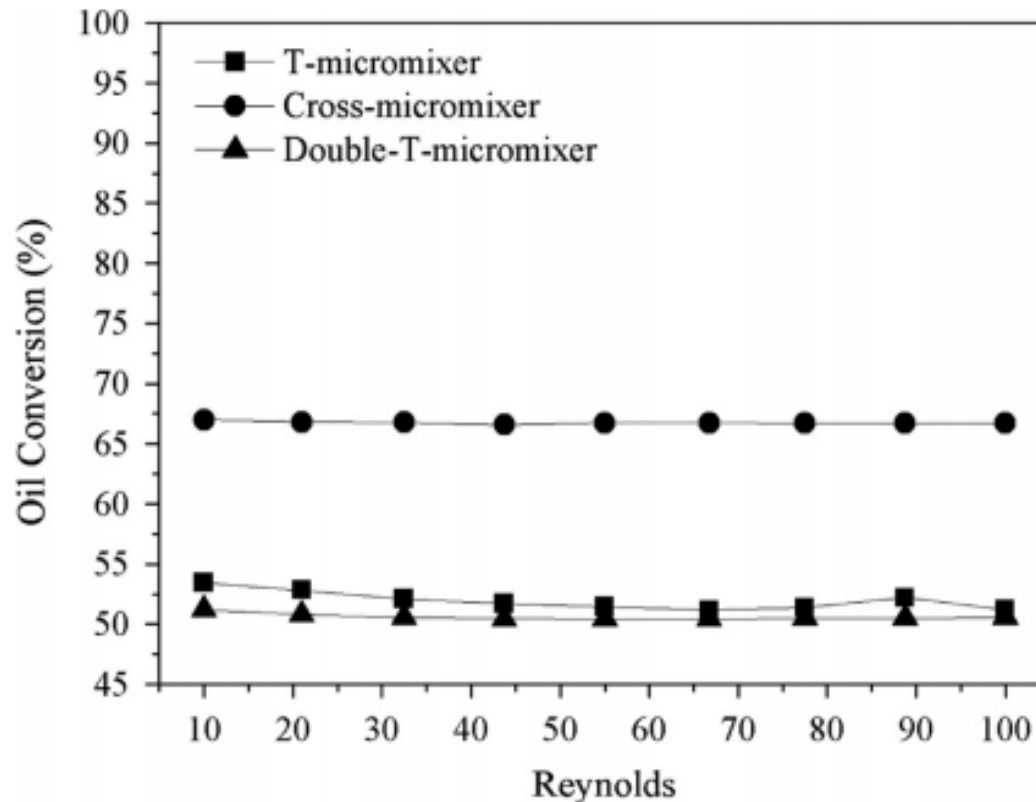
$$DaI = \frac{\tau_R}{\tau_r}$$

$$DaII = \frac{\tau_D}{\tau_r}$$

$$\tau_R = \frac{L_m}{\bar{u}} \quad \tau_D = \frac{\left(\frac{w}{2}\right)^2}{2D} \quad \tau_r = \frac{1}{k}$$

Número de Damköhler

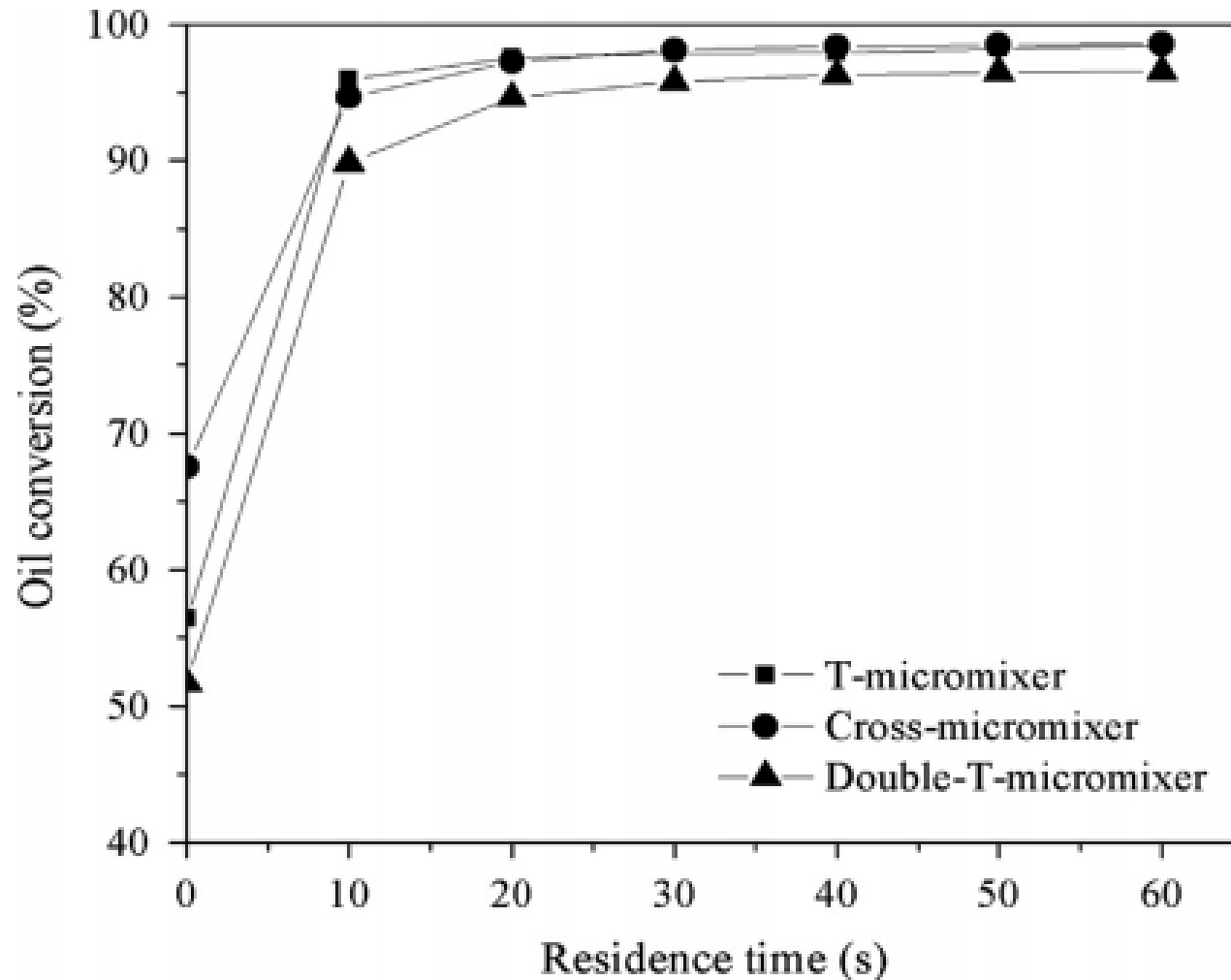
- ✓ Para valores elevados de Da ($Da \gg 1$) as espécies químicas possuem tempo suficiente para reagirem nos micromisturadores e a reação estará completa na saída do canal de mistura



Número de Damköhler

- ✓ Em microdispositivos, a mistura e a reação das espécies químicas estão intimamente relacionados.
- ✓ Uma pequena razão dos dois tempos ($DaII$) significa que a reação é mais lenta do que a mistura e esse processo deve ser completado antes de qualquer progresso da reação. **O mecanismo de controle é a cinética de reação.**
- ✓ Um elevado $DaII$ indica que a reação é mais rápida do que a mistura, e os componentes vão reagir instantaneamente. A extensão da mistura determina a taxa de reação e o **mecanismo controlador é o processo de mistura.**

Número de Damköhler



Micromisturadores & Fundamentos de difusão molecular e advecção caótica

Tipos de Micromisturadores

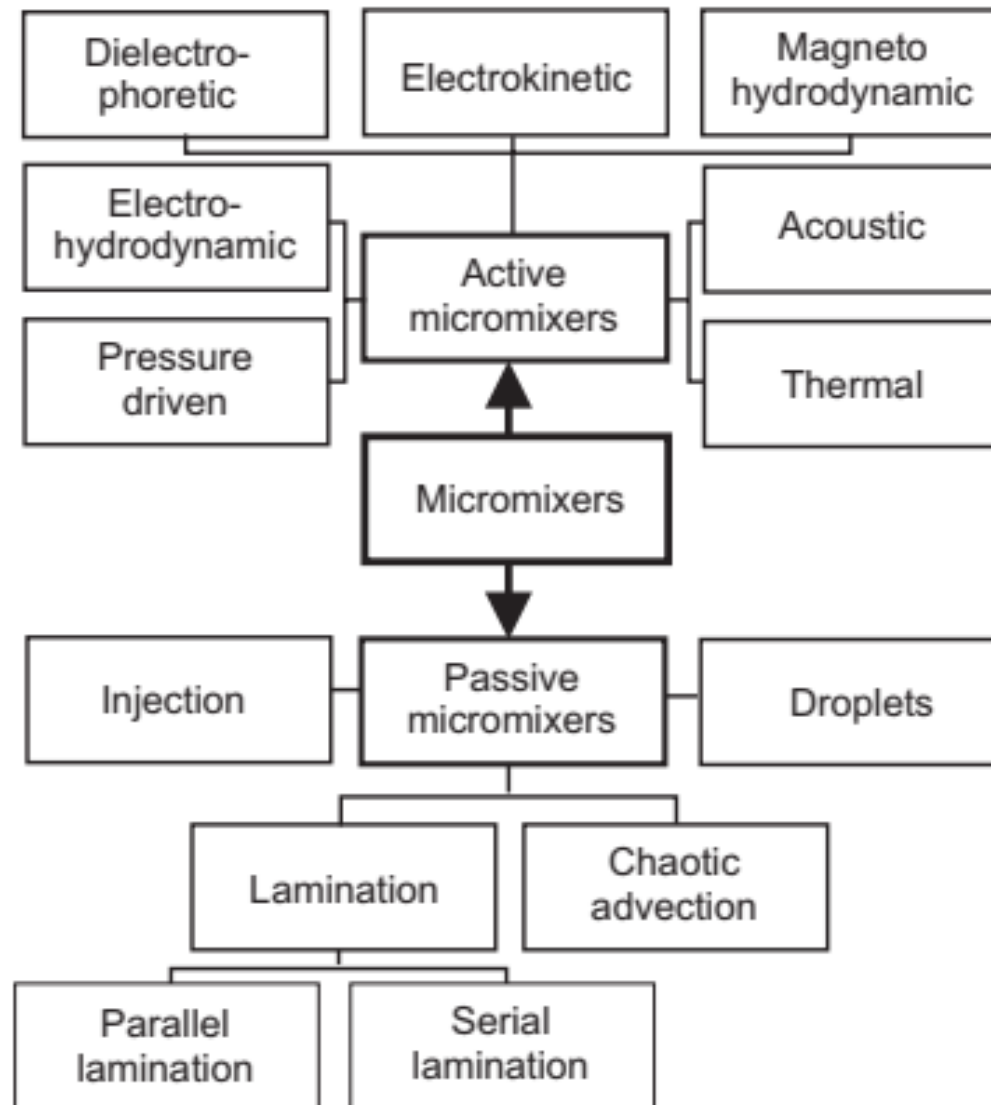
❑ Micromisturadores são categorizados como **passivos** e **ativos**.

✓ **Micromisturadores passivos** não possuem energia externa envolvida na mistura

- Bombas ou válvulas são usadas para direcionar os fluidos para a área de mistura

✓ **Micromisturadores ativos** usam uma fonte de energia externa, que pode ser elétrica ou magnética, para realizar a mistura dos fluidos

Tipos de Micromisturadores

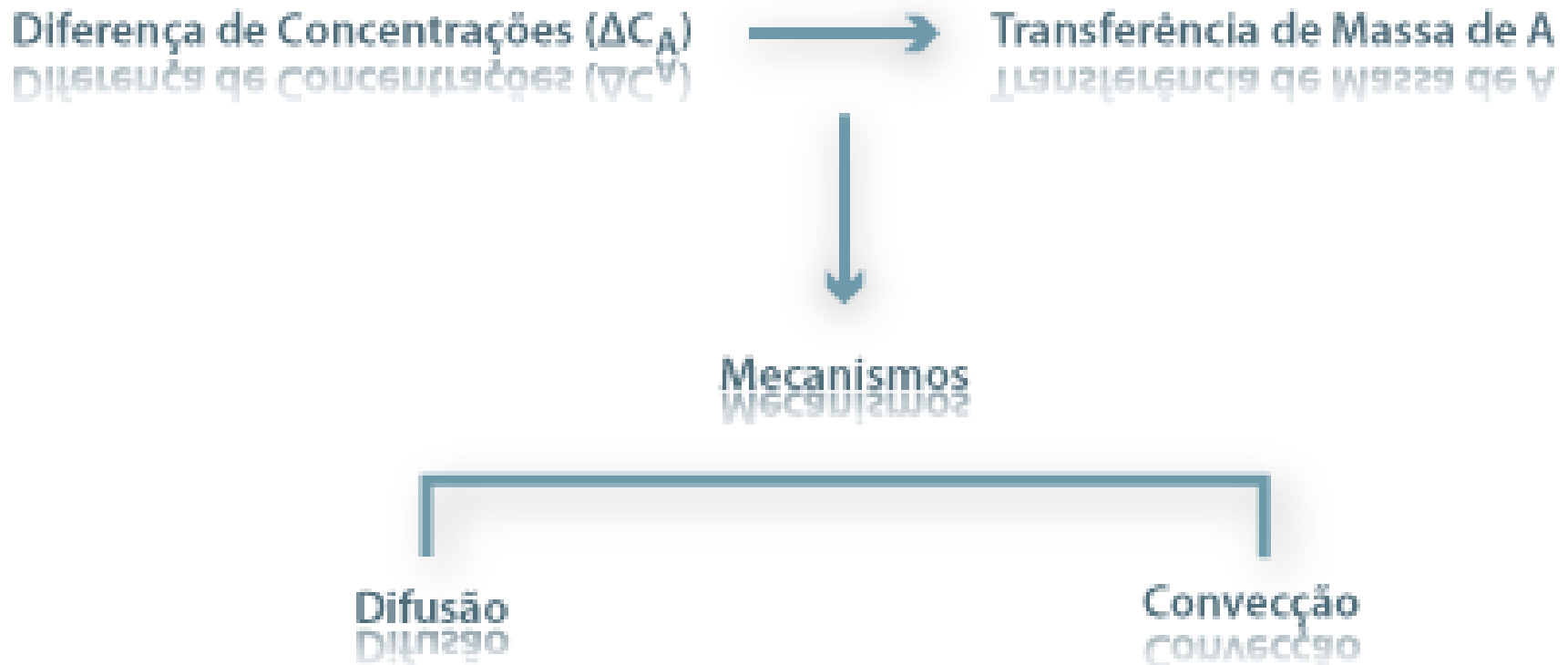


Micromisturadores Passivos

- ❑ As teorias da mistura passiva são baseadas na equação convectiva/difusiva
- ❑ A mistura depende principalmente da **difusão molecular e advecção**.
 - ✓ Aumento da superfície de contato e diminuição do caminho de difusão elevam a eficiência da difusão molecular.
 - ✓ A advecção caótica pode ser induzida pela manipulação do fluxo laminar em microcanais, também encurtando o caminho de difusão.

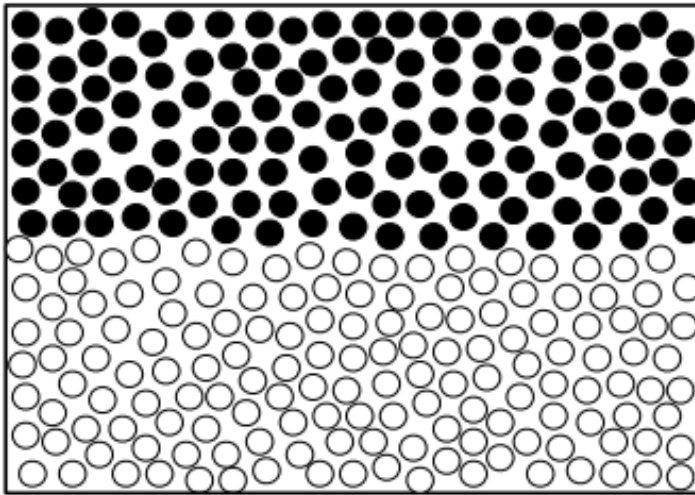
Processos de mistura

❑ Transferência de massa - processo espontâneo

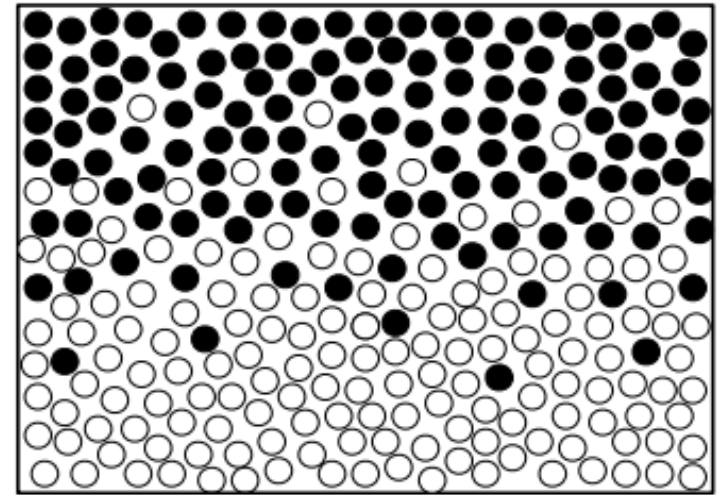


Difusão Molecular

❑ Mistura - processo físico onde tanto a agitação quanto a difusão ocorrem simultaneamente



(a)

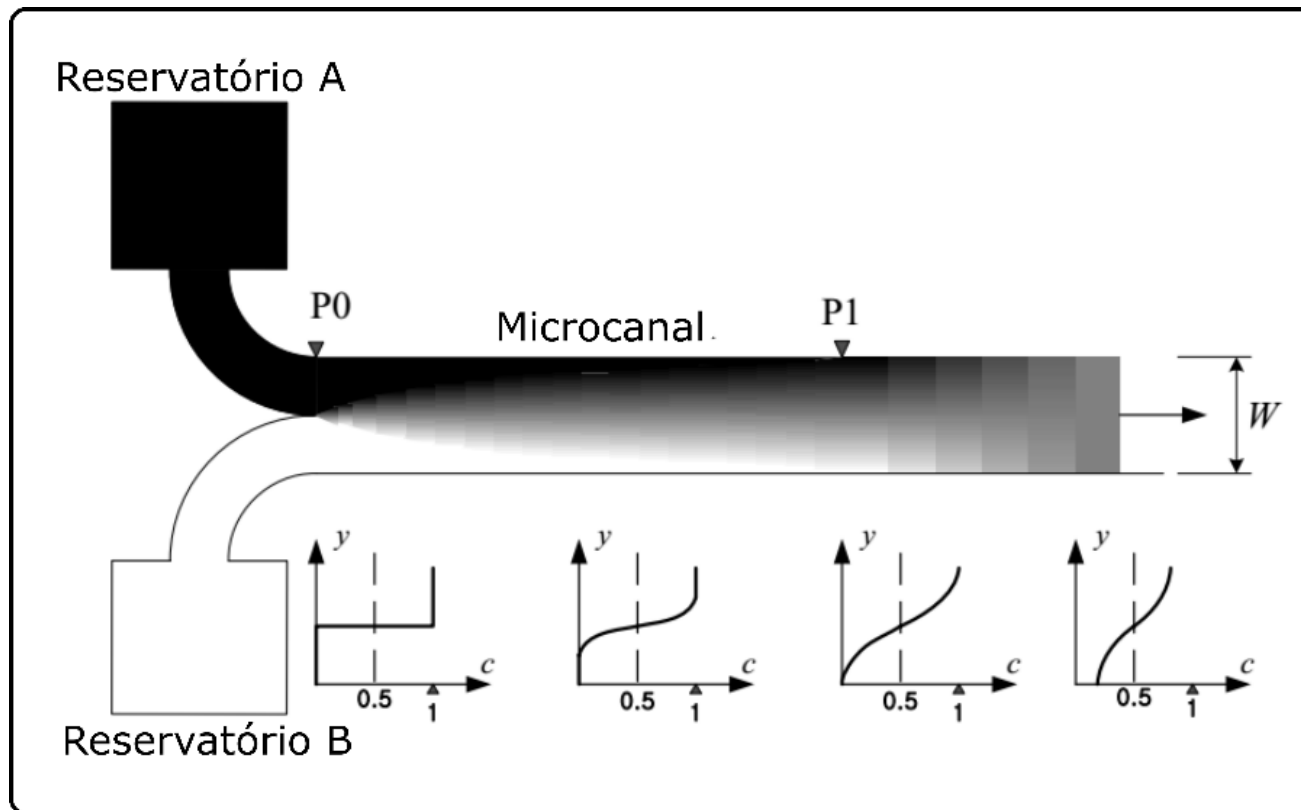


(b)

Troca de moléculas através de uma interface entre dois fluidos diferentes ativada pelo movimento aleatório das moléculas; (a) antes de iniciar a troca, (b) estado instantâneo durante a troca. Suh, Y.; Kang, S. *Micromachines*, v. 1, p. 82-111, 2010.

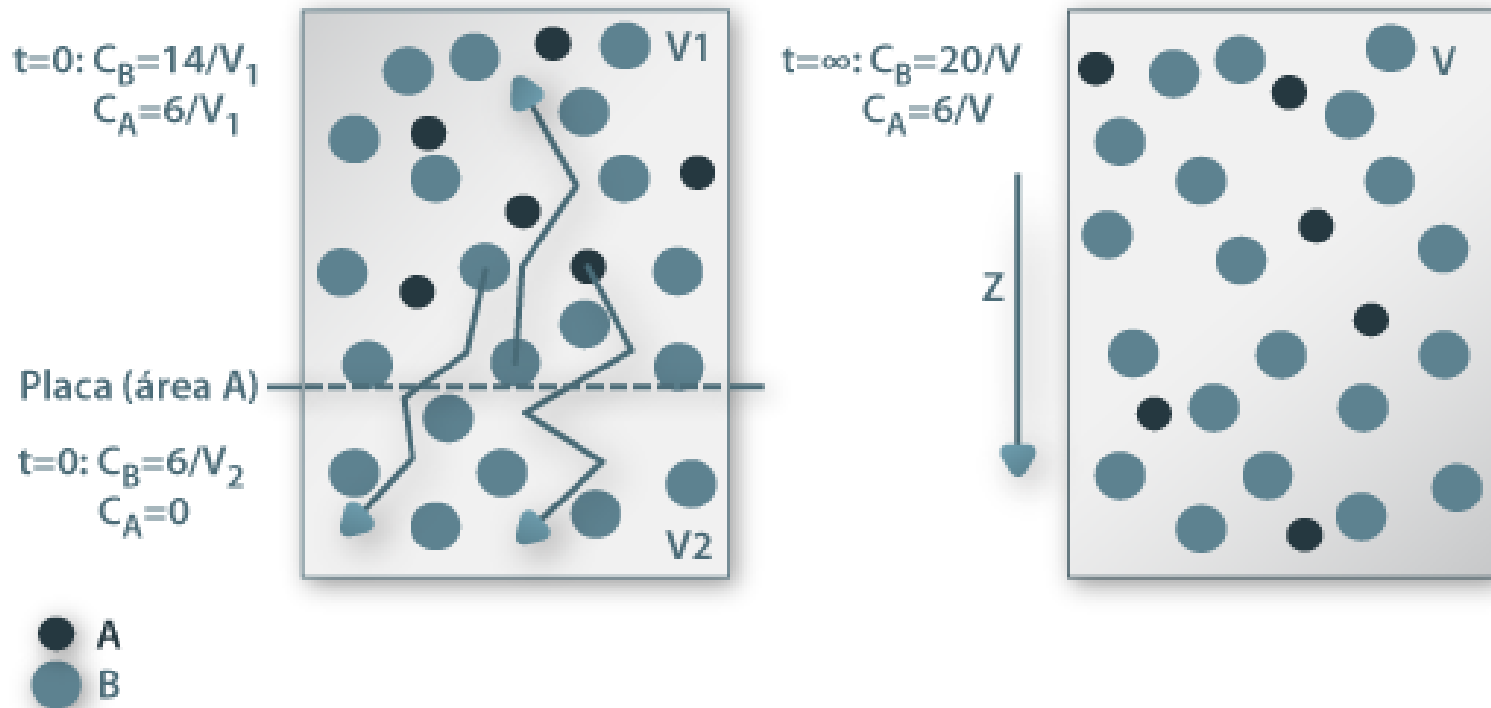
Difusão Molecular

❑ Mistura - processo físico onde tanto a agitação quanto a difusão ocorrem simultaneamente - **Convecção**



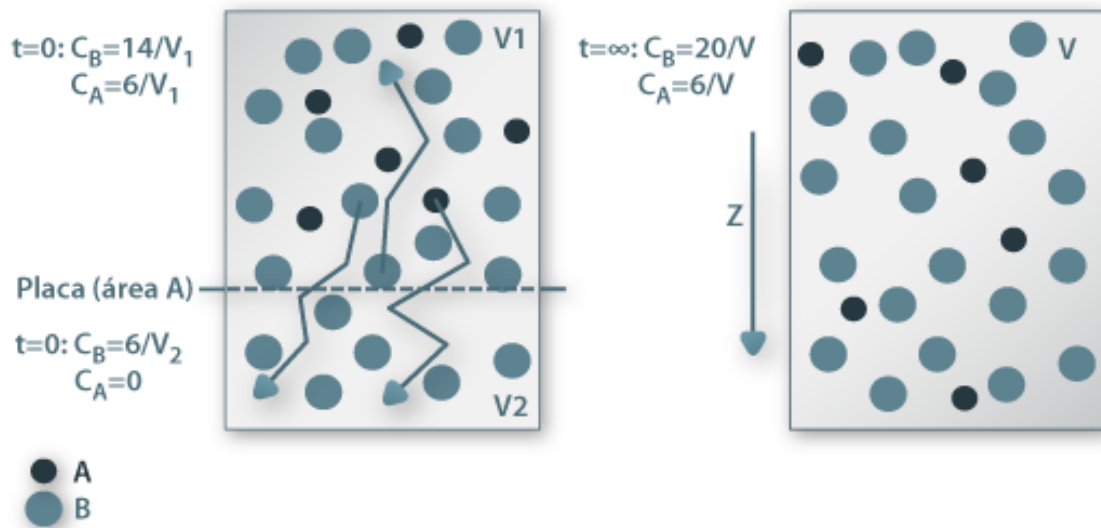
Difusão Molecular

❑ **Difusão molecular** - transporte microscópico de massa, independente de qualquer convecção, para uniformização de concentração de um sistema



Difusão Molecular

❑ Difusão molecular - transporte microscópico de massa, independente de qualquer convecção, para uniformização de concentração de um sistema



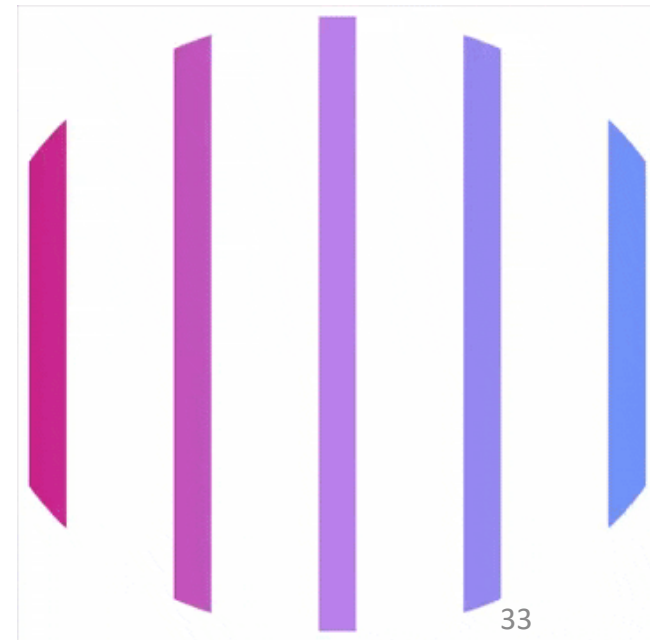
1º Lei de Fick

$$J_A = -D_{AB} \nabla C_A$$

Relação de fluxo genérico (Groot, 1951) $\rightarrow J_{A,z} = -cD_{AB} \frac{dy_A}{dz}$

Advecção caótica

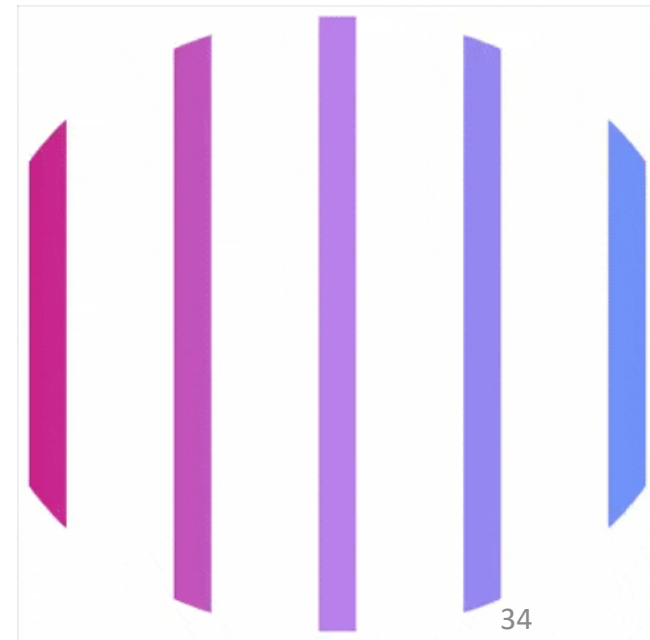
- ❑ **Advecção** - transporte de uma substância ou quantidade pelo fluxo
- ❑ O termo **advecção caótica** refere-se ao fenômeno em que um simples campo de velocidade Euleriano leva a uma resposta caótica na distribuição de um marcador Lagrangeano.



Advecção caótica

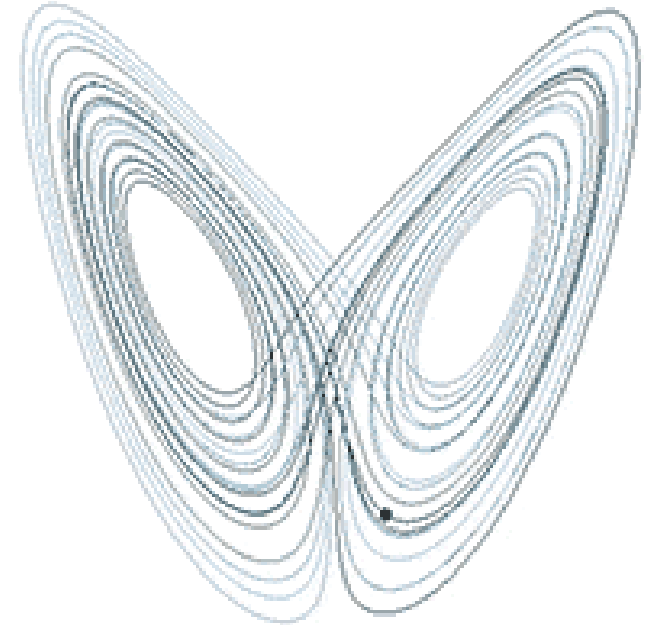
- ❑ **Advecção** - transporte de uma substância ou quantidade pelo fluxo
- ❑ O termo **advecção caótica** refere-se ao fenómeno em que um simples campo de velocidade Euleriano leva a uma resposta caótica na distribuição de um marcador Lagrangeano.

$$\begin{cases} dx/dt = u(x, y, z, t) \\ dy/dt = v(x, y, z, t) \\ dz/dt = w(x, y, z, t) \end{cases}$$



Advecção caótica

- ❑ Se o sistema dinâmico que governa as trajetórias é caótico, a integração de uma trajetória é extremamente sensível às condições iniciais, e os pontos vizinhos se separam exponencialmente com o tempo.
- ❑ Esse fenômeno é chamado de **advecção caótica**.

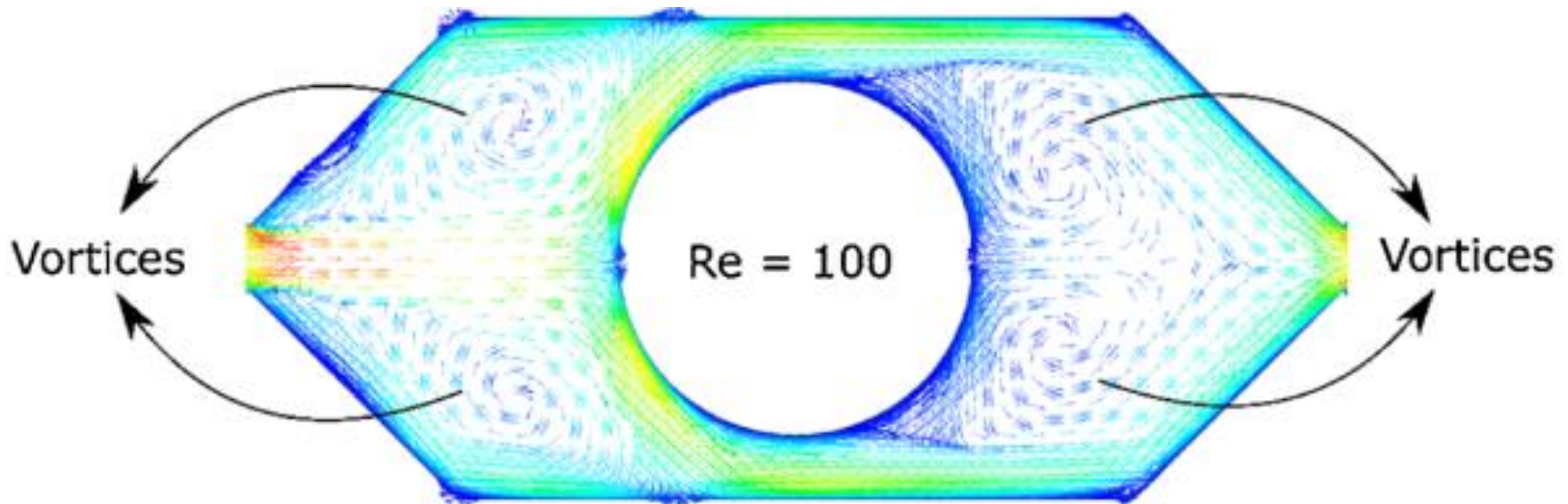


Advecção caótica

- ❑ Sistemas dinâmicos e teoria do caos afirmam que pelo menos 3 graus de liberdade são necessários para que um sistema dinâmico seja caótico.
- ❑ Os fluxos tridimensionais têm três graus de liberdade correspondentes às três coordenadas e geralmente resultam em advecção caótica, exceto quando o fluxo tem simetrias que reduzem o número de graus de liberdade.

Advecção caótica

- Advecção com três graus de liberdade pode causar um transporte transversal secundário e melhorar significativamente a mistura

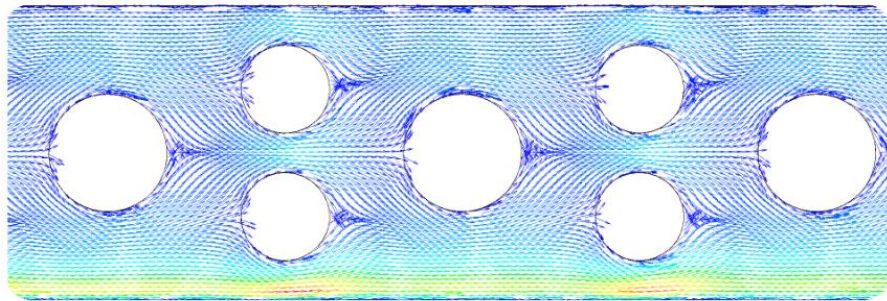


Advecção caótica

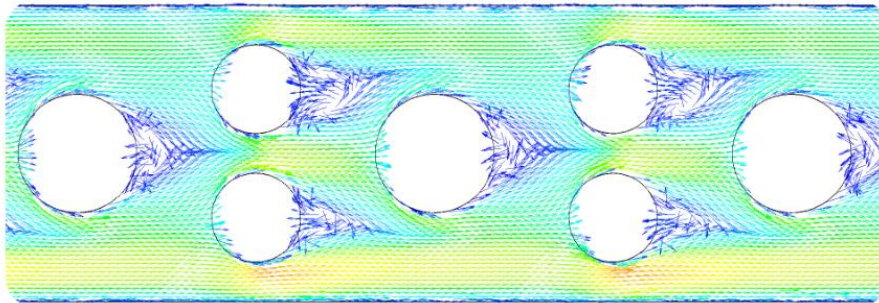
❑ Advecção caótica não é turbulência!

Escoamento em microescala Escoamento em macroescala

$Re = 0,1$

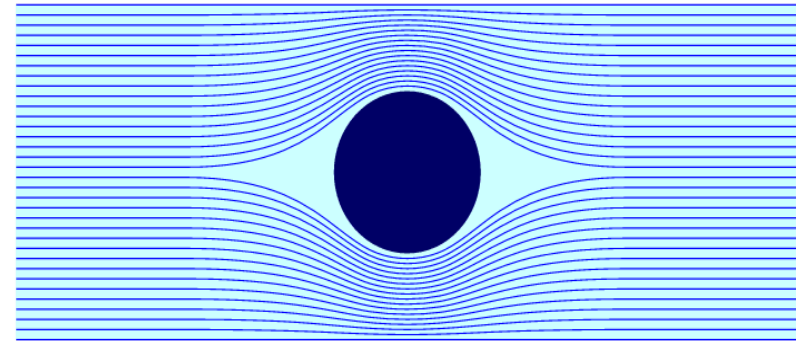


$Re = 100$

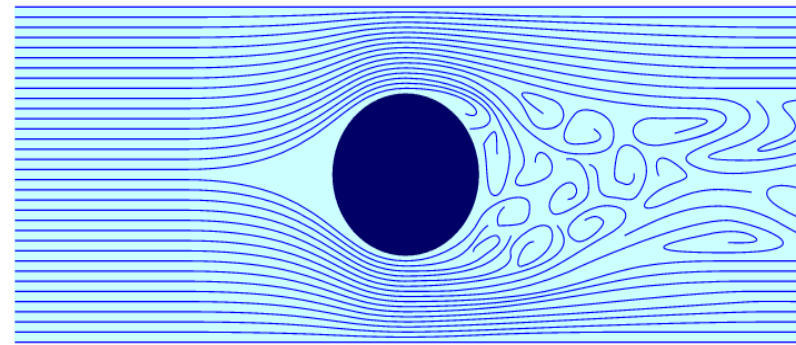


Advecção caótica

laminar flow



turbulent flow



Turbulência

Quantificando a mistura

☐ Índice de Mistura

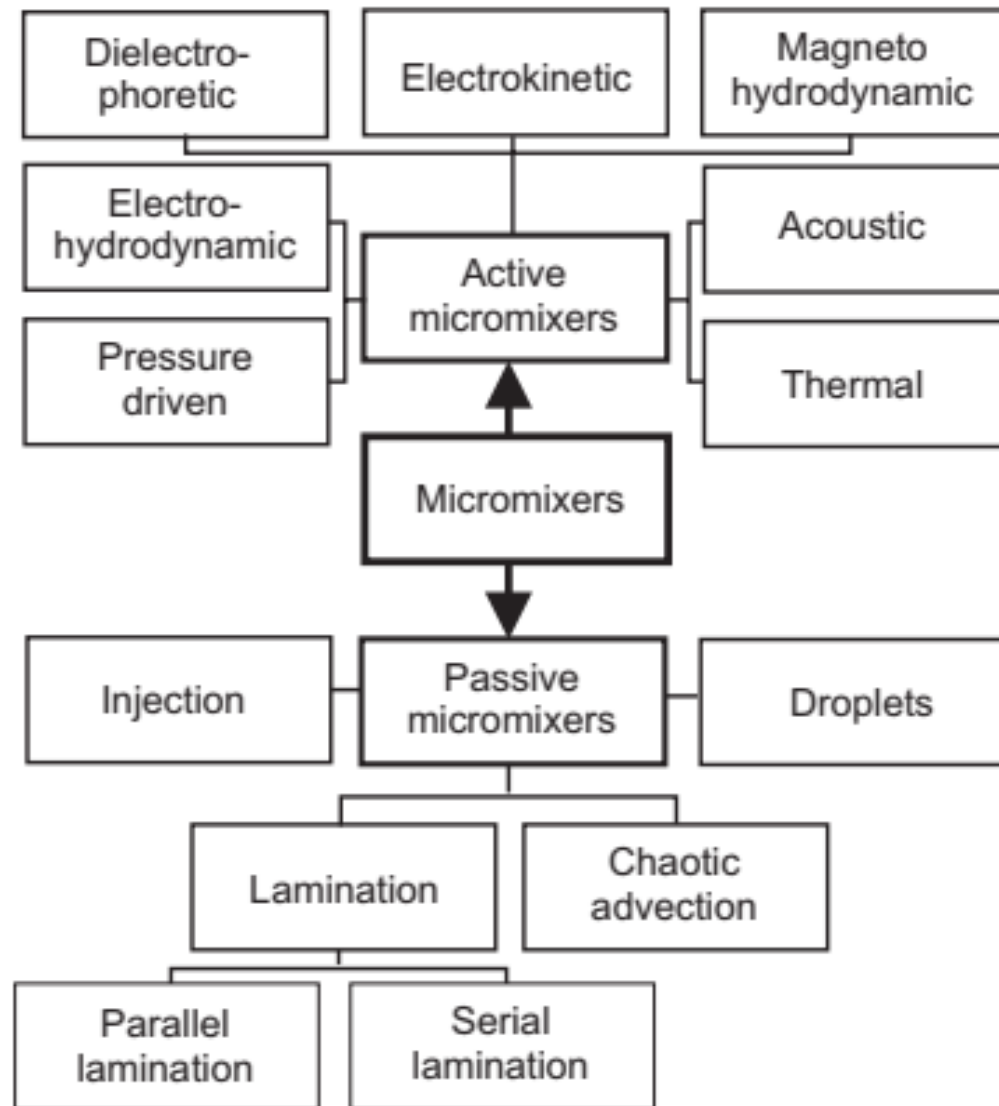
The diagram shows the formula for the Mixing Index (M) with several annotations and arrows:

- Índice de mistura**: Points to the variable M .
- Variação da fração mássica**: Points to the σ^2 term in the denominator.
- Variação máxima da fração mássica**: Points to the σ_{max}^2 term in the denominator.
- Fração mássica**: Points to the Y_i term in the numerator of the standard deviation formula.

$$M = 1 - \sqrt{\frac{\sigma^2}{\sigma_{max}^2}} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{N}}$$

Fluidos completamente misturados ($M = 1$) e completamente segregados ($M = 0$)

Tipos de Micromisturadores



Micromisturadores Passivos

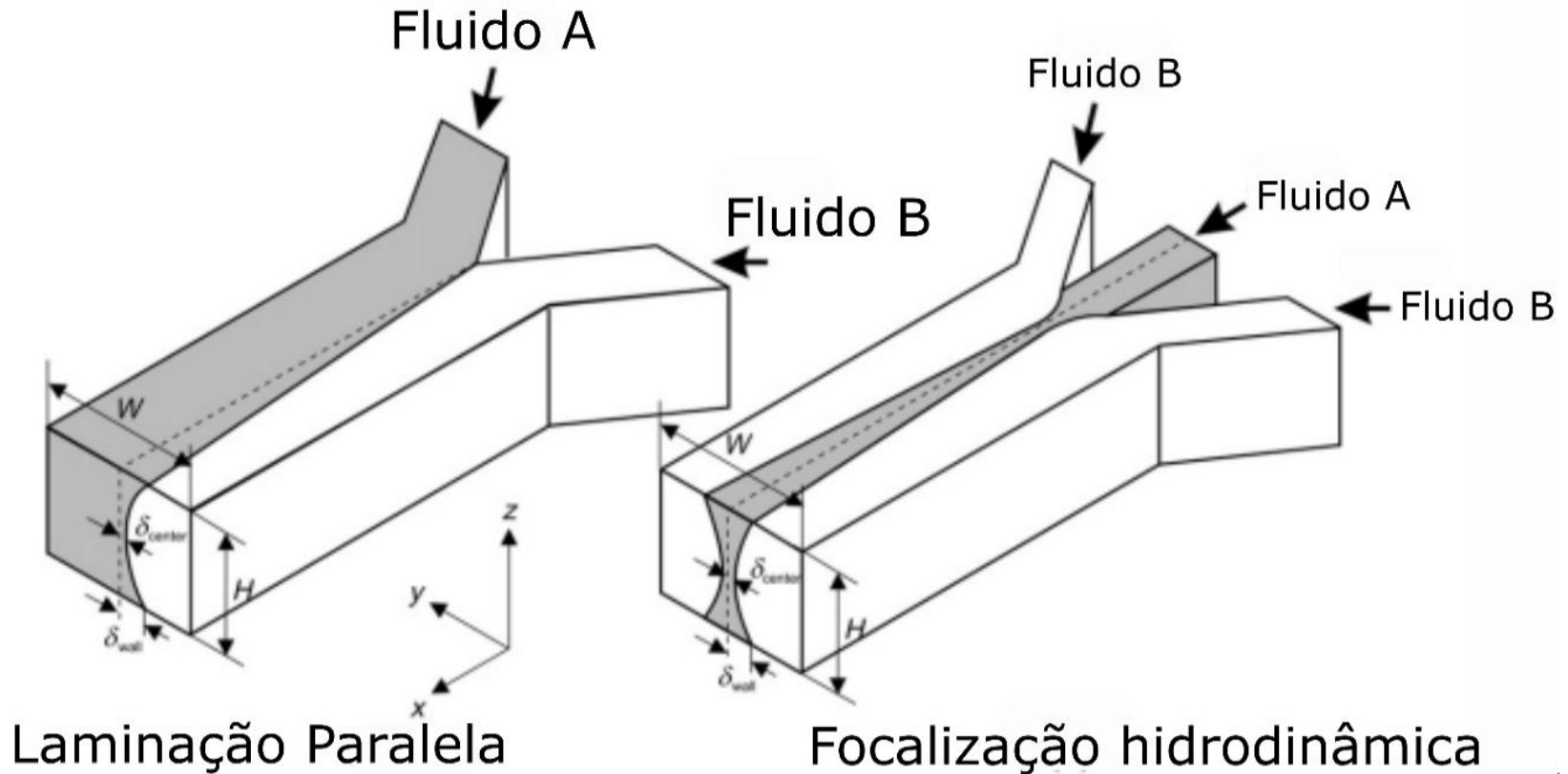
❑ Micromisturadores baseados em difusão molecular

❖ Laminação paralela

- ✓ A laminação paralela aumenta a área interfacial das correntes de fluxo dividindo o soluto e o solvente em n subcorrentes e reunindo-as posteriormente em uma única corrente

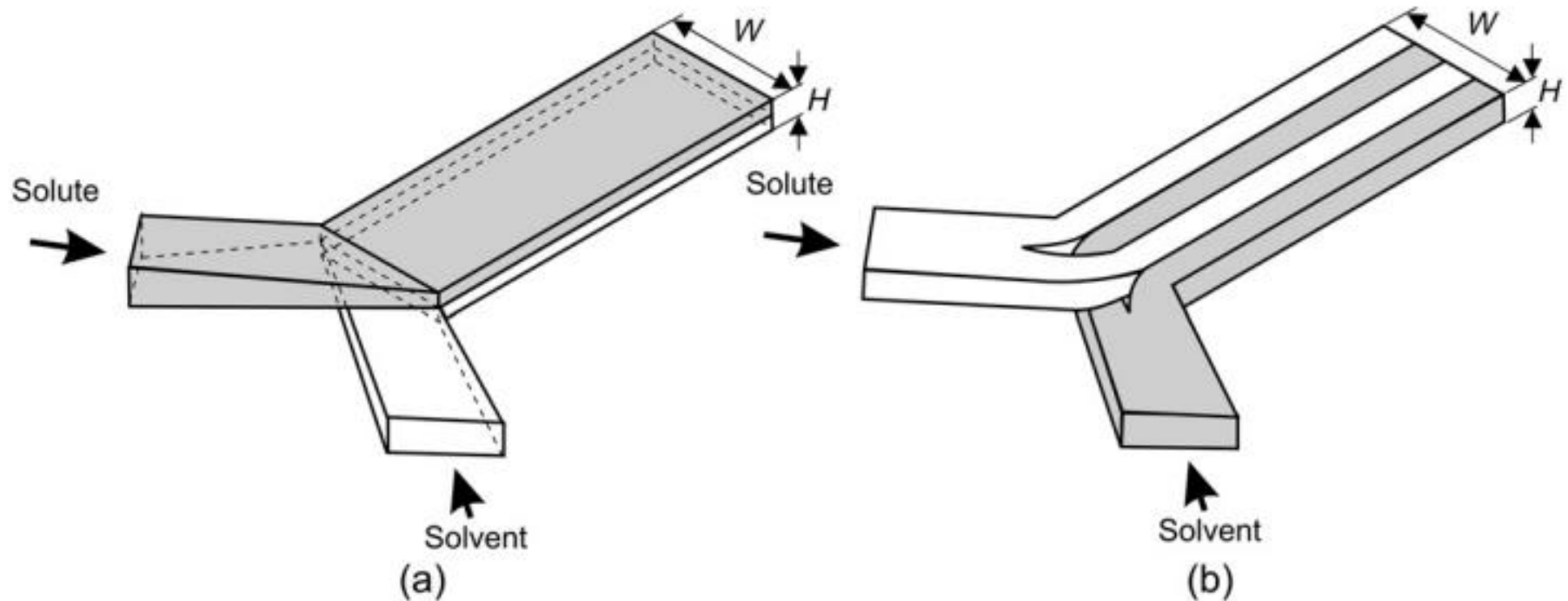
Micromisturadores Passivos

❑ Laminação paralela



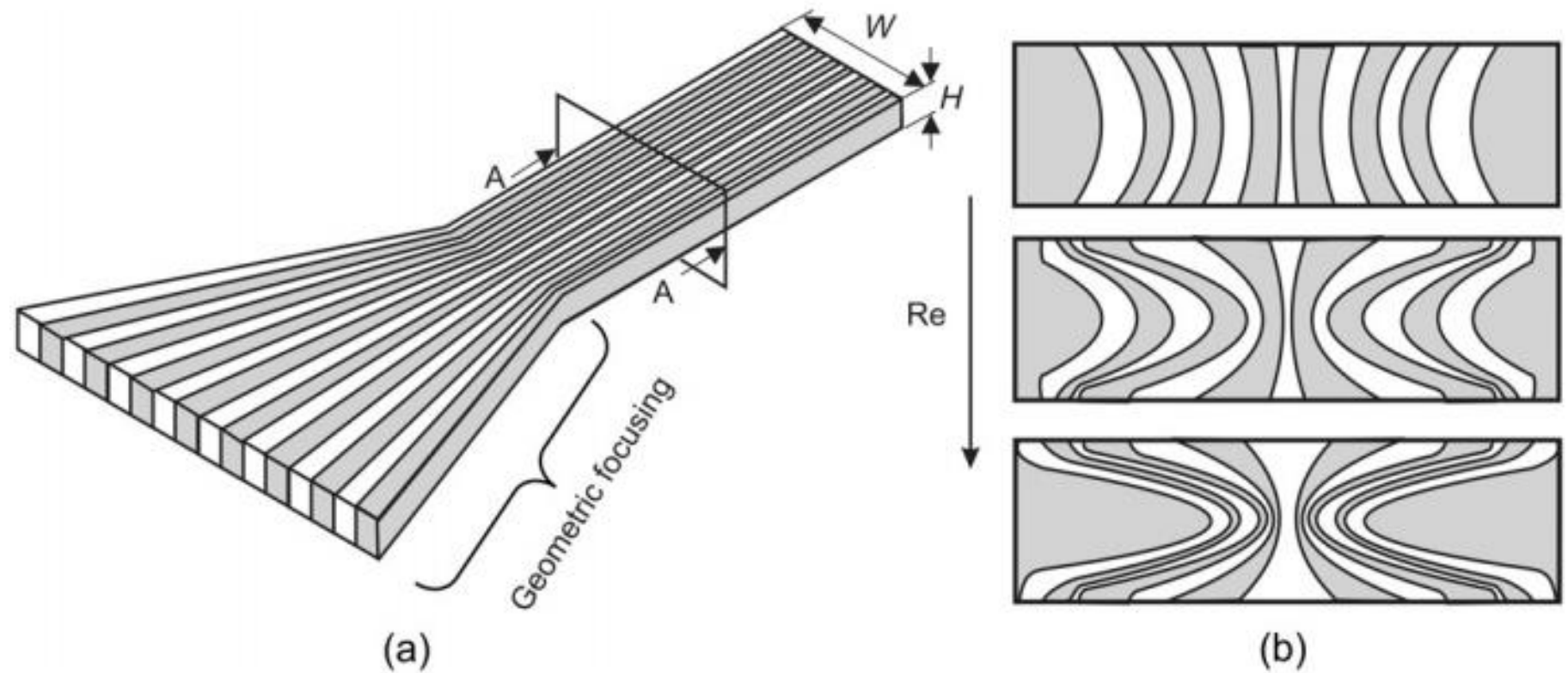
Micromisturadores Passivos

□ Laminação paralela



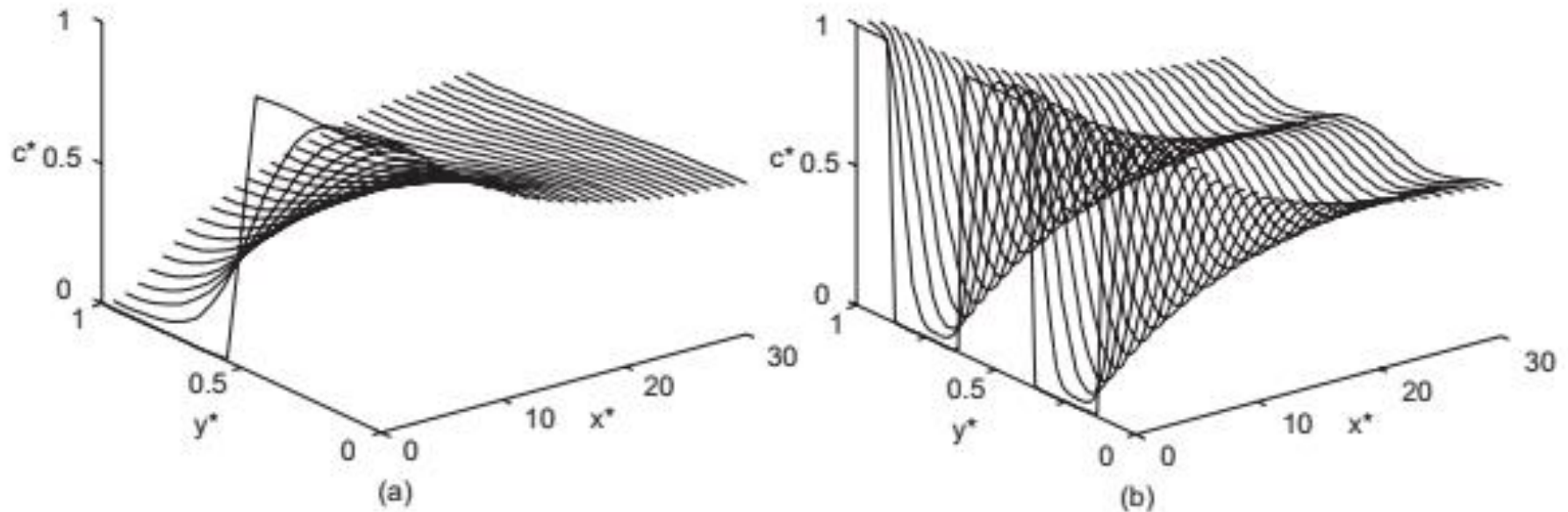
Micromisturadores Passivos

❑ Laminação paralela



Micromisturadores Passivos

□ Laminação paralela

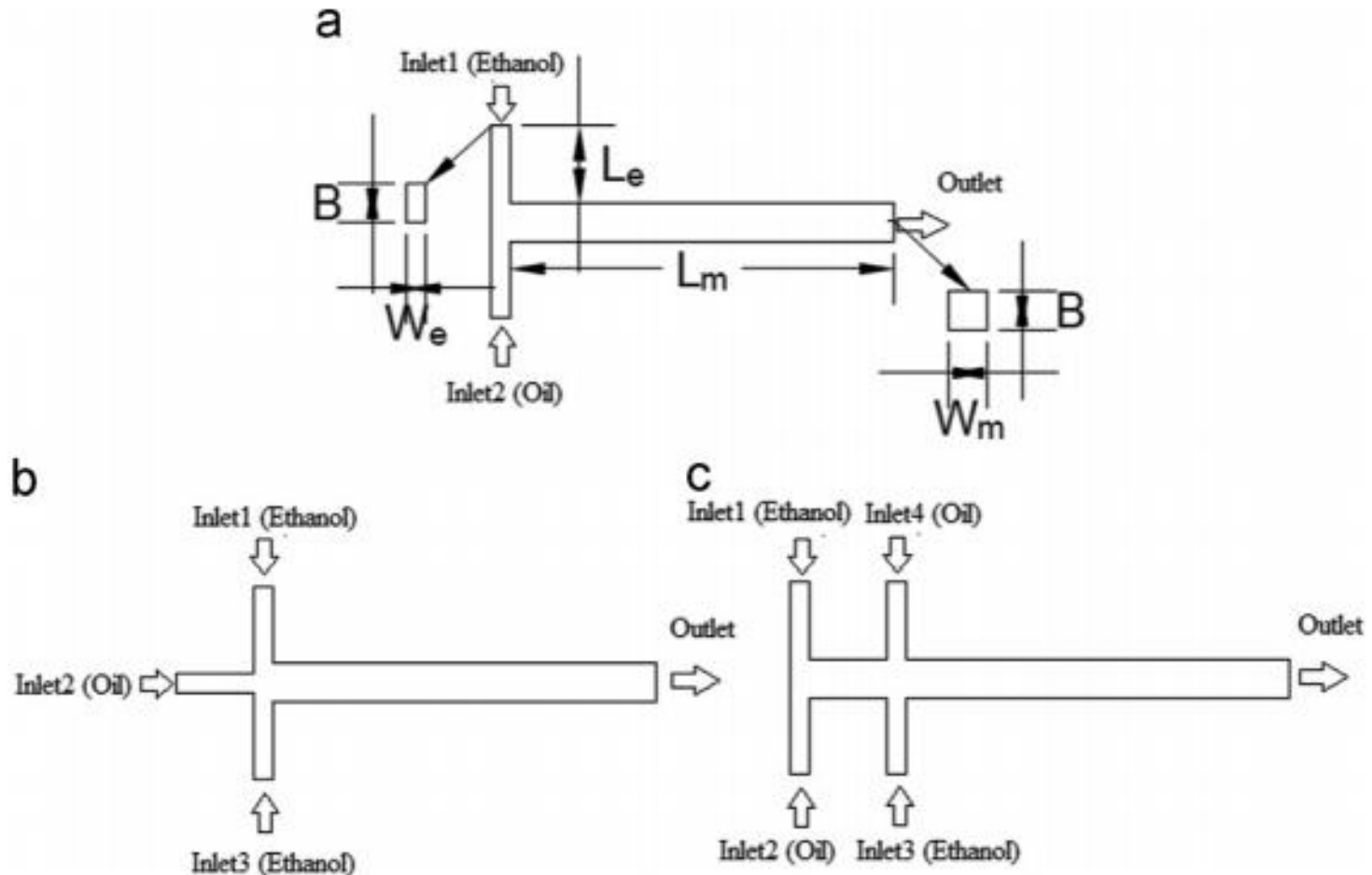


$$c^*(x^*, y^*) = \alpha + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \alpha \pi n}{n} \cos(n\pi y^*) \exp\left(-\frac{2n^2\pi^2}{\text{Pe} + \sqrt{\text{Pe}^2 + 4n^2\pi^2}} x^*\right)$$

$n = 1, 2, 3 \dots$

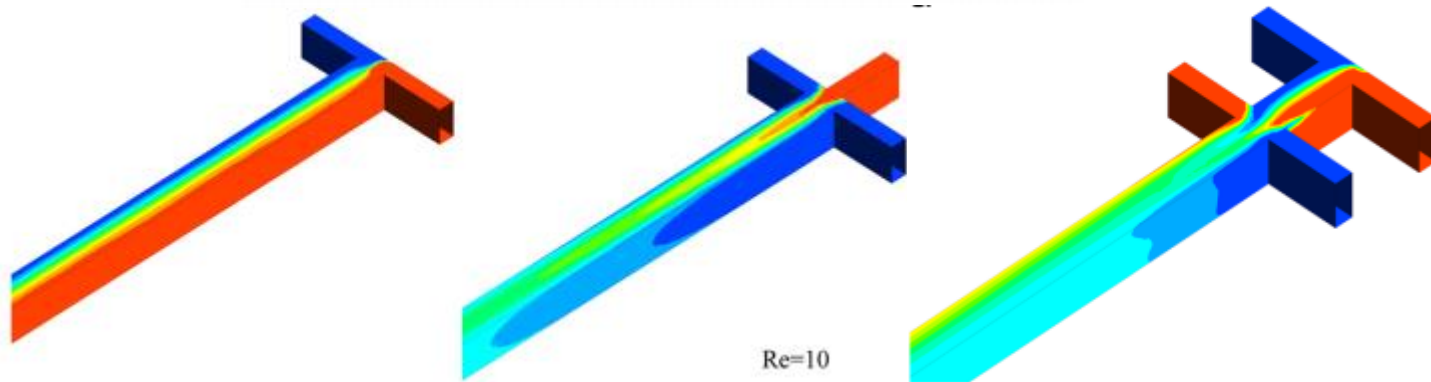
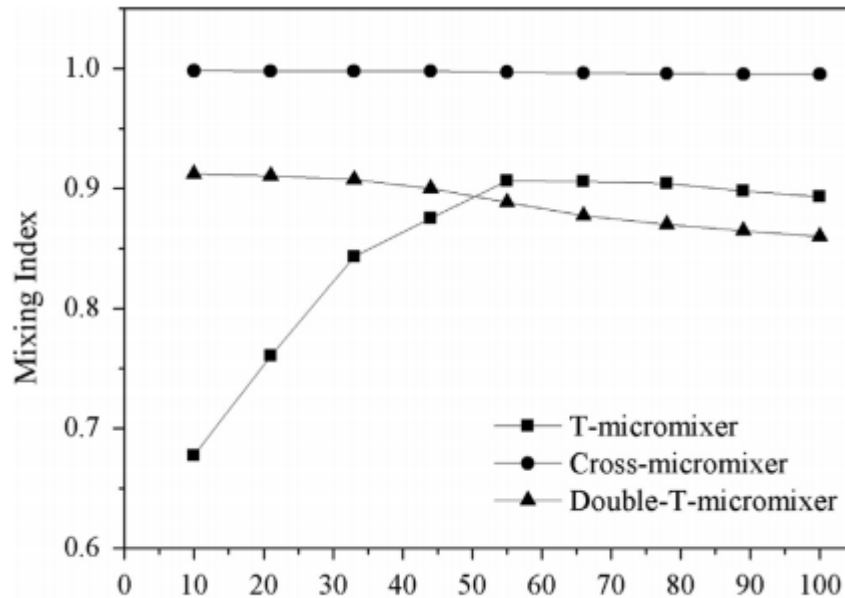
Micromisturadores Passivos

□ Laminação paralela



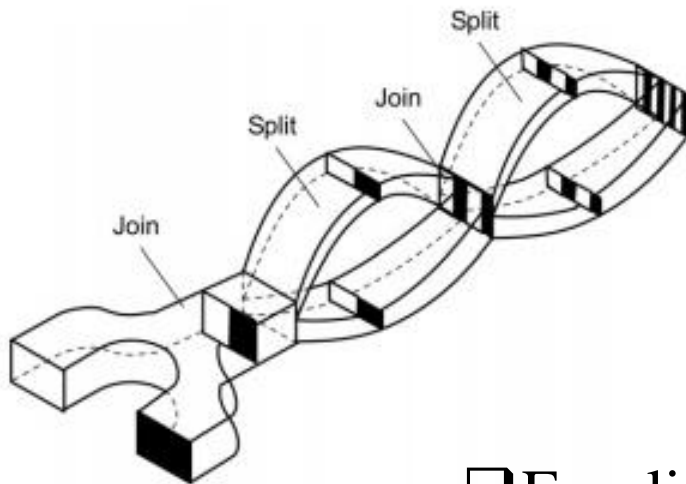
Micromisturadores Passivos

□ Laminação paralela

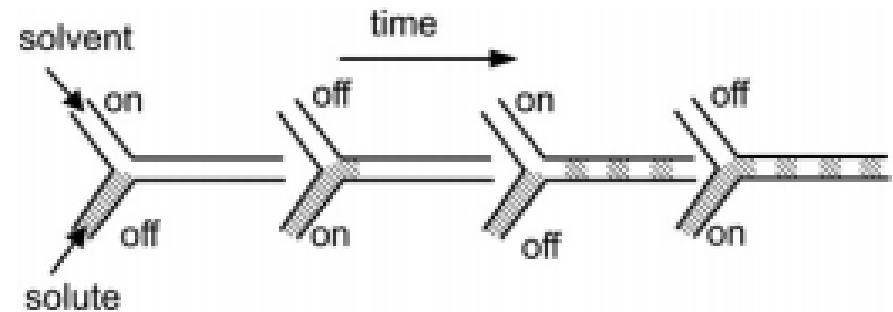


Micromisturadores Passivos

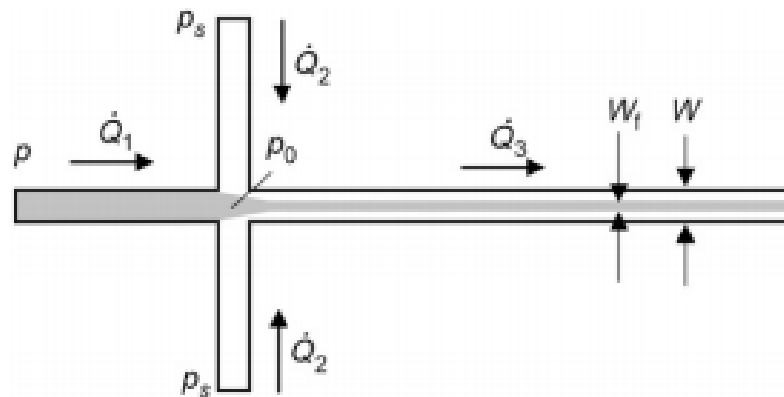
❑ Laminação Sequencial



❑ Segmentação Sequencial



❑ Focalização hidrodinâmica



Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores baseados em advecção caótica – Misturadores 2D

- ✓ Micromisturadores em elevados números de Reynolds - T
- ✓ Micromisturadores com obstáculos no canal de mistura
- ✓ Micromisturadores com curvas
- ✓ Micromisturadores baseados em convergência e divergência
- ✓ Micromisturadores baseados em colisão não-balanceada

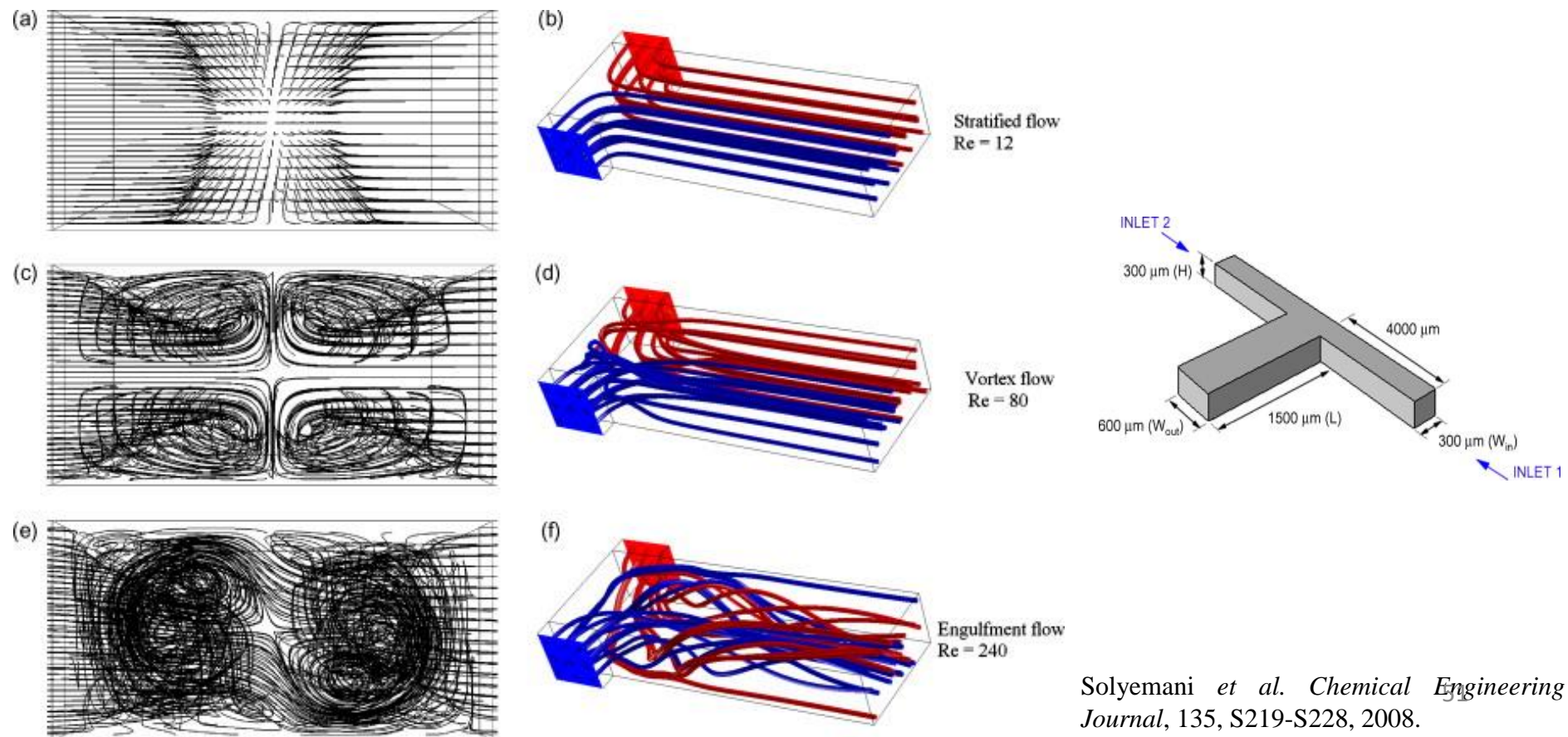
Micromisturadores Passivos

- ❑ Micromisturadores baseados em advecção caótica – **Misturadores 3D**
 - ✓ Micromisturadores à base de laminação
 - ✓ Micromisturador baseado em Câmara
 - ✓ Micromisturadores em 3D com base em espiral

Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores em elevados números de Reynolds - T

- ✓ Em geral, o regime laminar em um misturador-T consiste em três sub-regimes: estratificado, vórtice e *engulfment*



Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores em elevados números de Reynolds - T

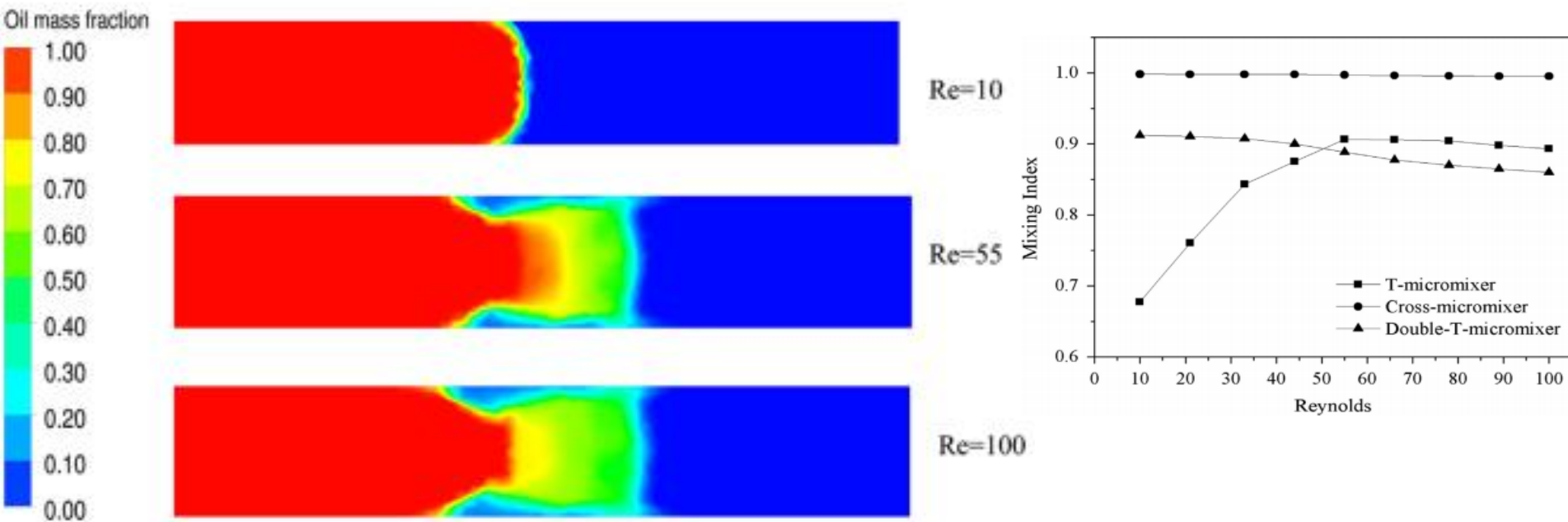
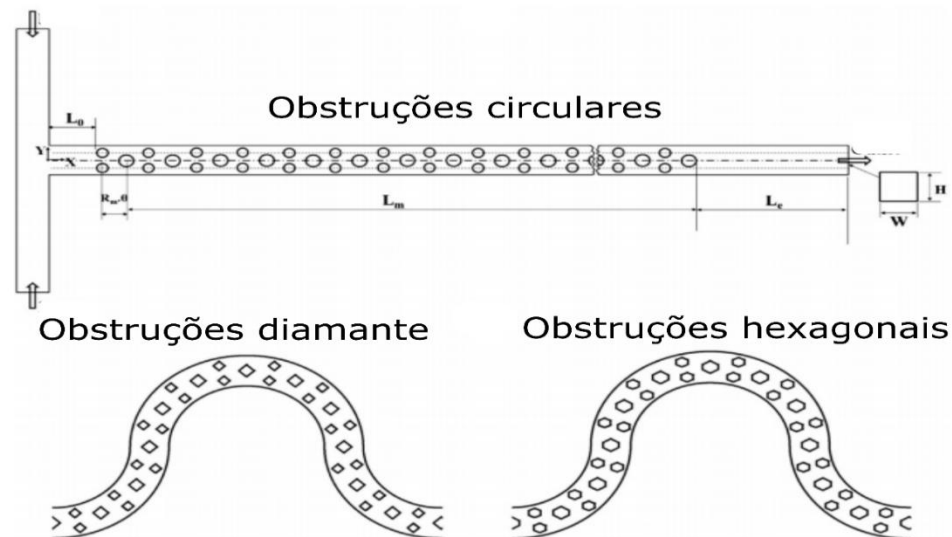


Fig. 5. Oil mass fraction contour plots at Reynolds number 10, 55 and 100.

Micromisturadores Passivos

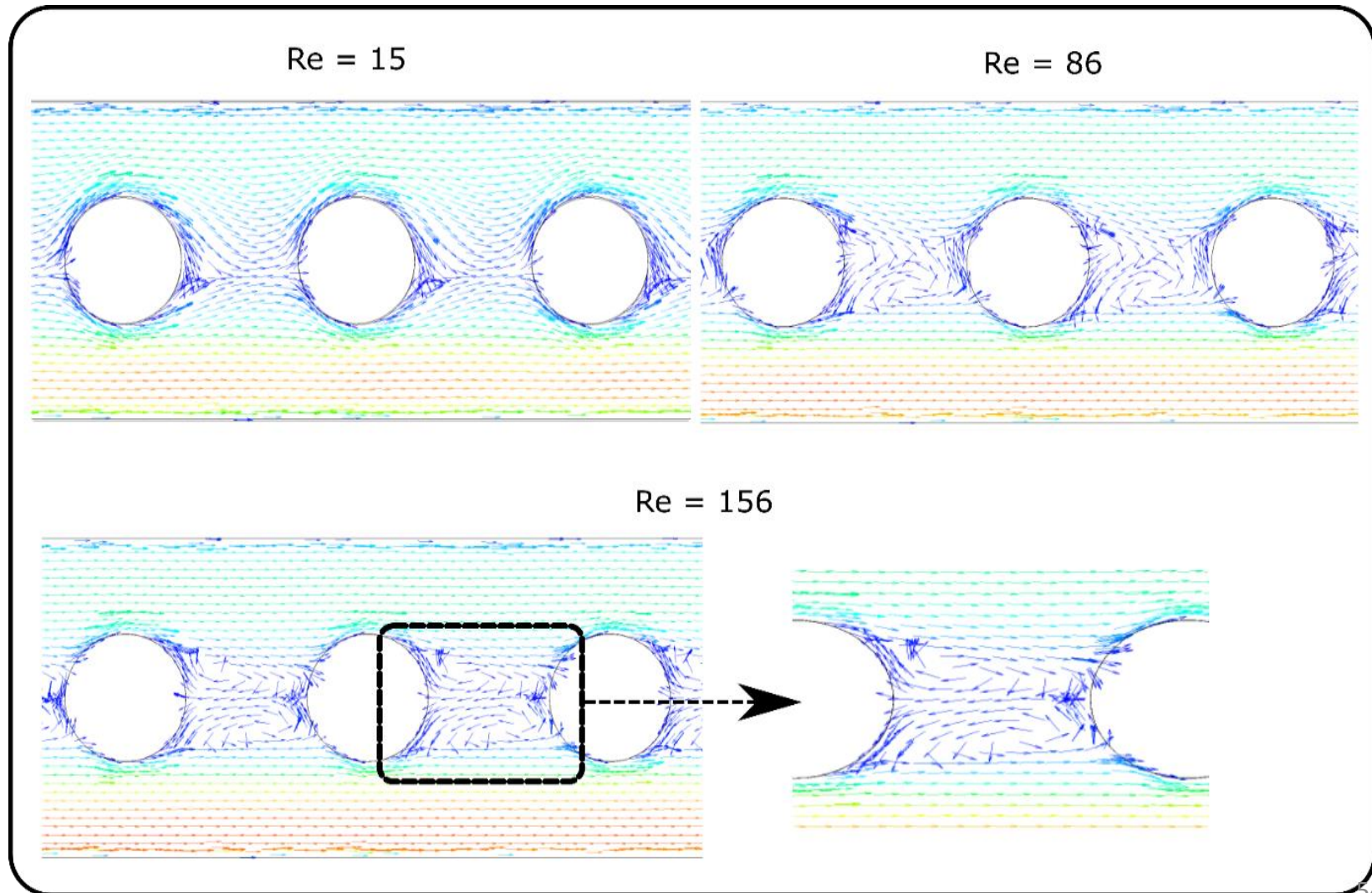
❑ Micromisturadores com obstáculos no canal de mistura

- ✓ Escoamento em misturadores passivos tornam-se instáveis em elevados números de Reynolds.
- ✓ Obstáculos colocados nos canais de mistura ou mudança repetida podem acelerar esta instabilidade



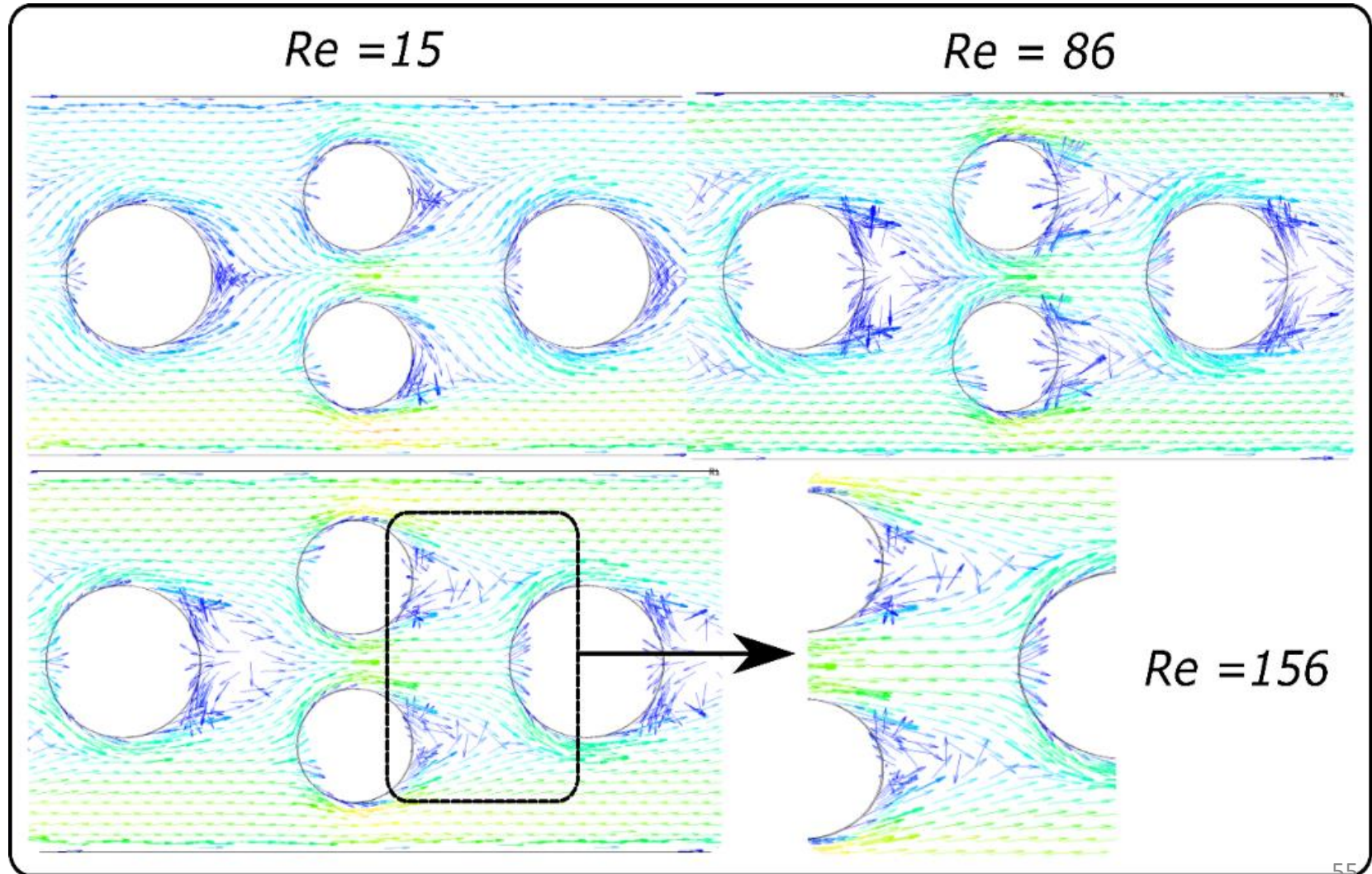
Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores com obstáculos no canal de mistura



Micromisturadores Passivos

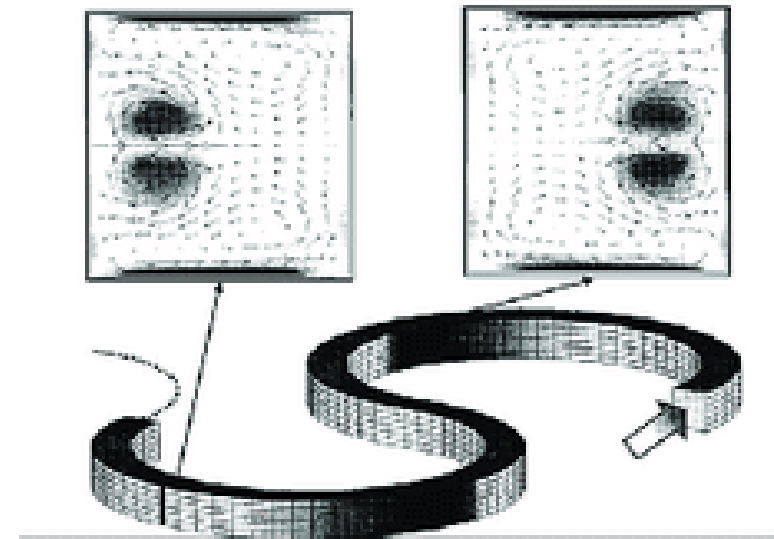
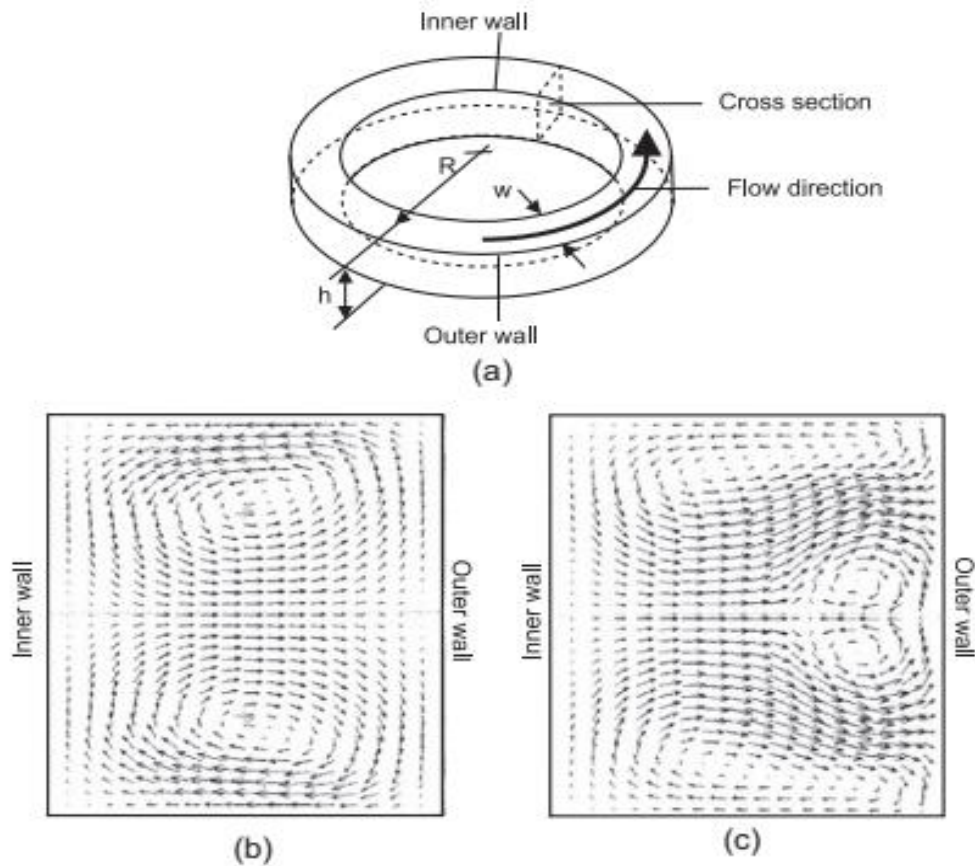
❑ Micromisturadores com obstáculos no canal de mistura



Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores com curvas

- ✓ Micromisturador com canais curvos (Espiral)

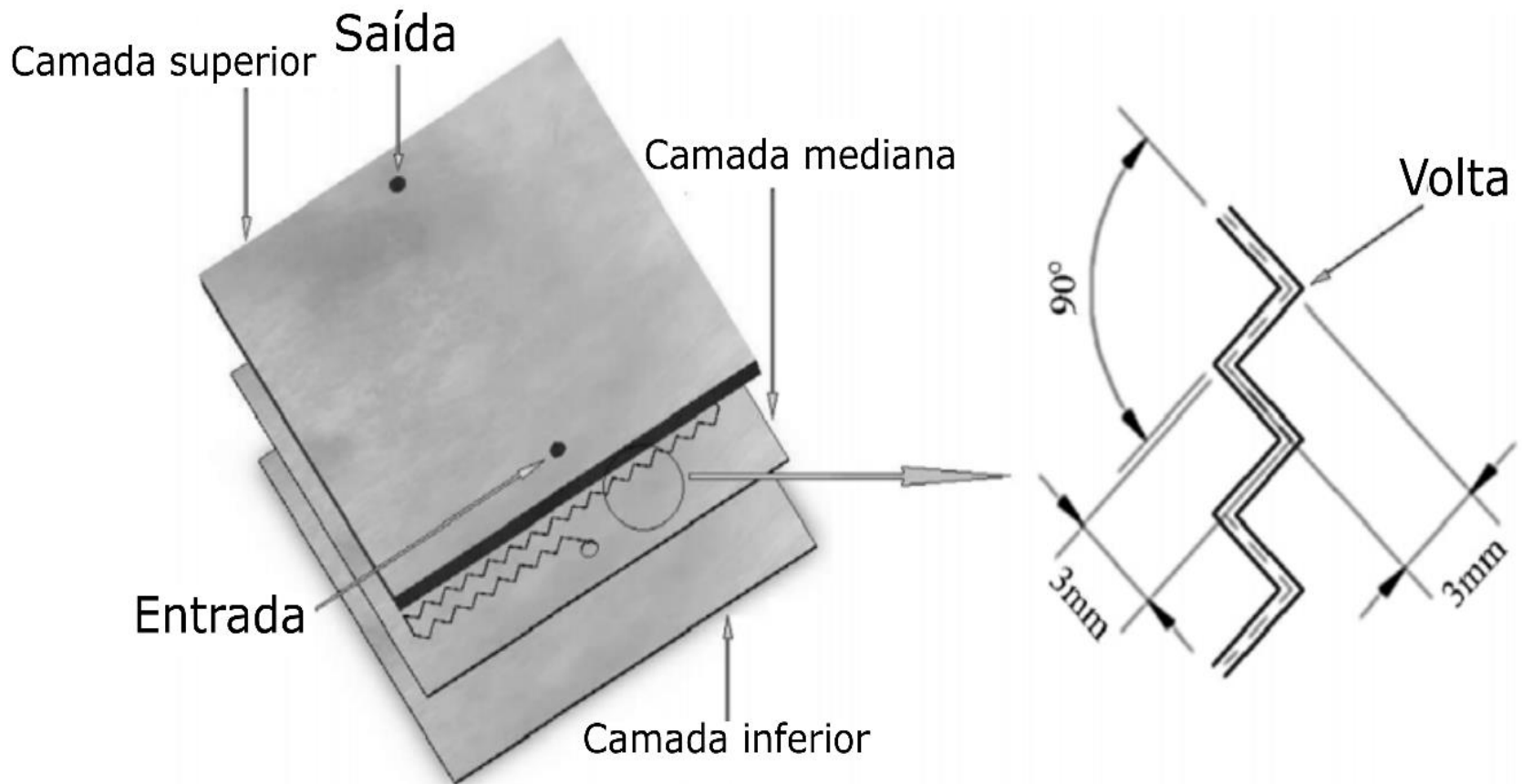


Cai *et al.* *Micromachines*, 8, 274, 2017.

Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores com curvas

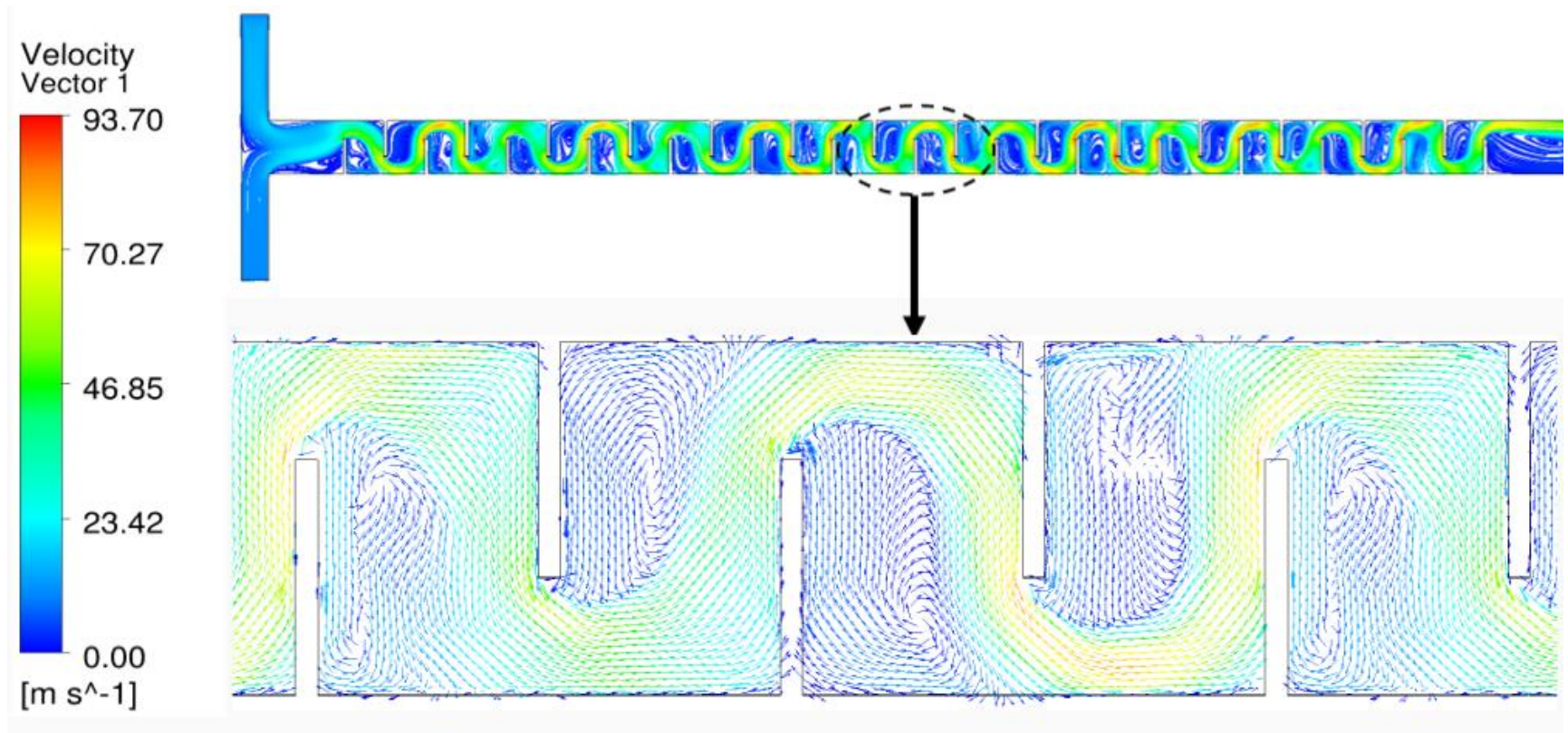
- ✓ Micromisturador com curvas de 90°



Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores com curvas

- ✓ Micromisturador com curvas de 90°



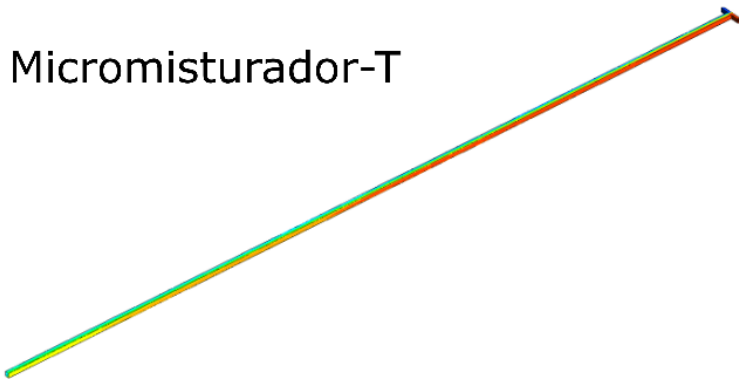
Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores com curvas – Aumento do tempo de residência

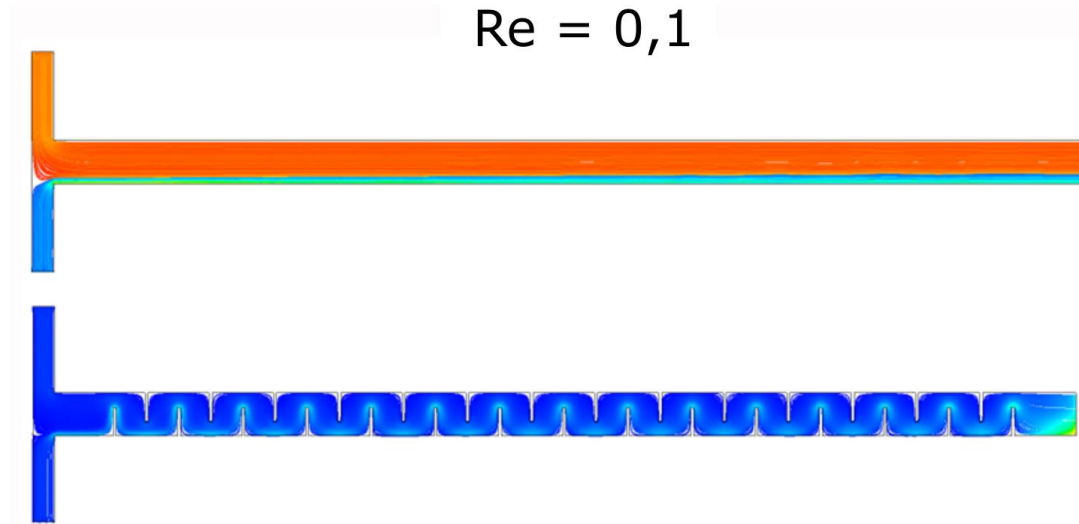
Micromisturador-espiral



Micromisturador-T



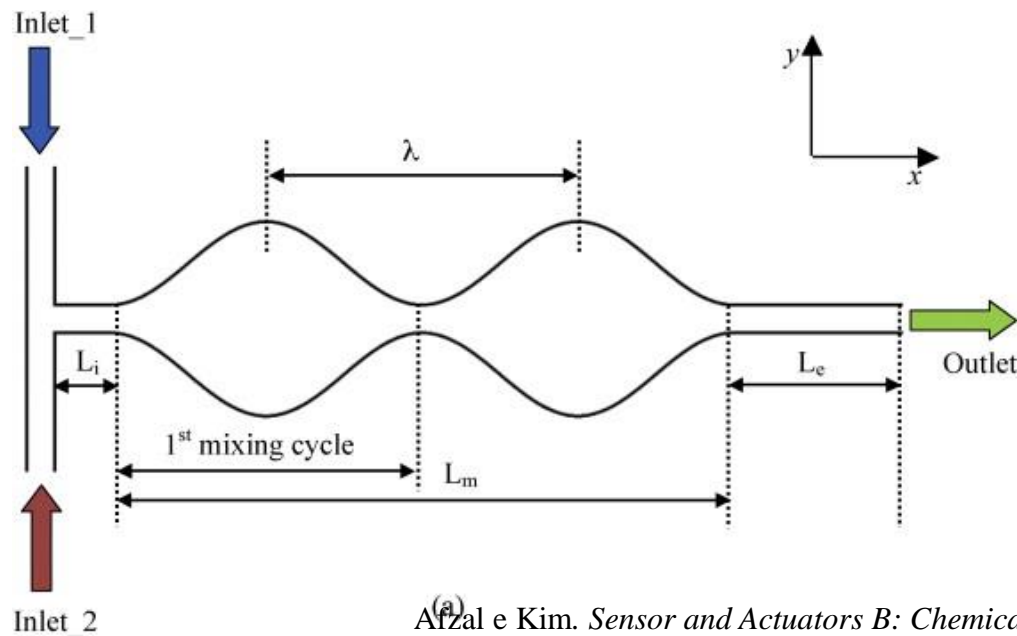
$Re = 0,1$



Micromisturadores Passivos

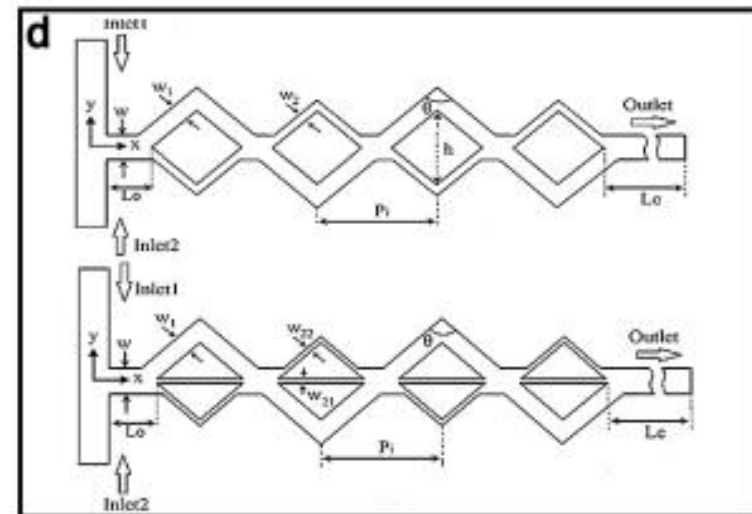
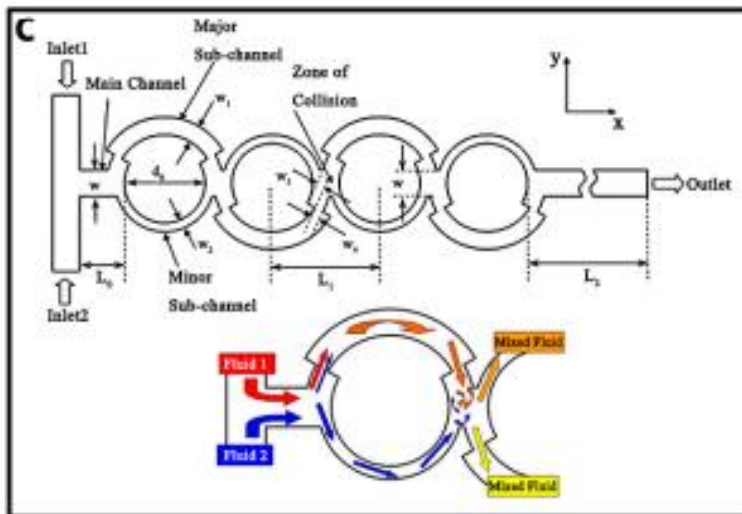
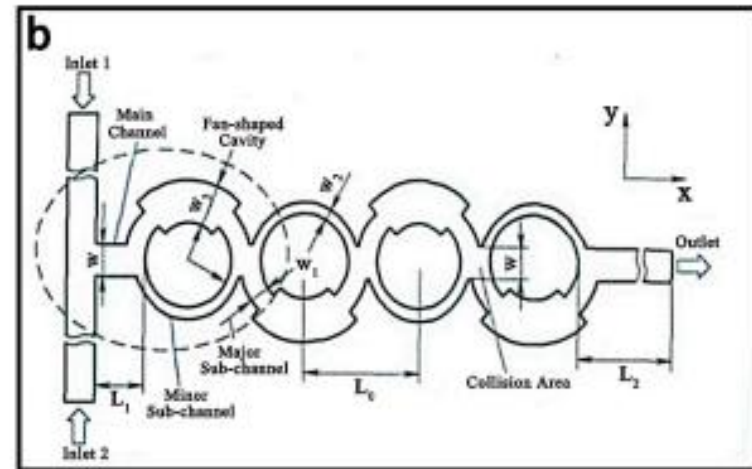
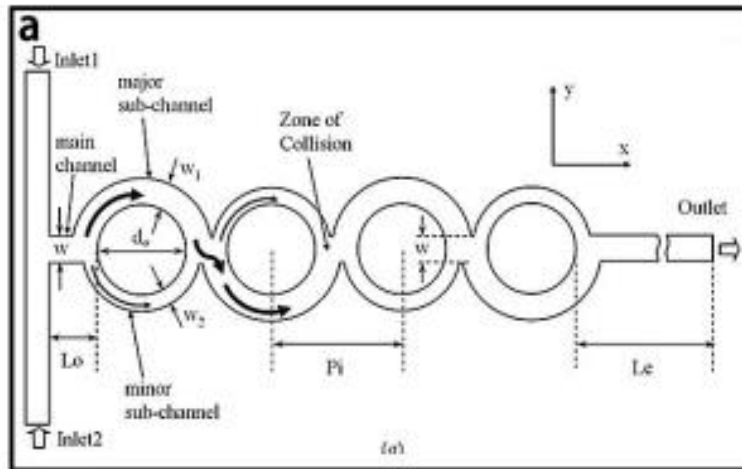
❑ Micromisturadores baseados em convergência-divergência

- ✓ Uma estrutura de convergência-divergência pode causar vórtices, causando uma grande perturbação no fluxo laminar, aumentando a área de contato entre os diferentes fluidos e aumentando a eficiência da mistura.



Micromisturadores Passivos

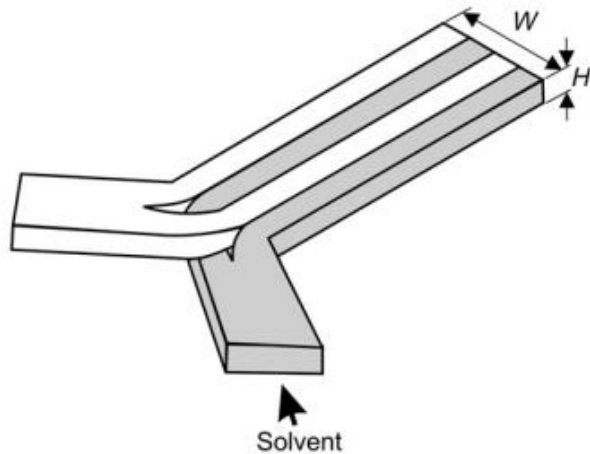
❑ Colisão não-balanceada



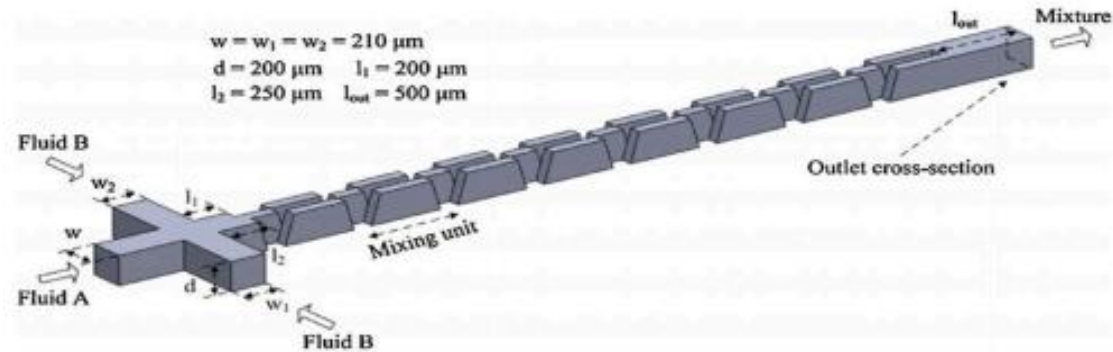
Micromisturadores Passivos

❑ Micromisturadores baseados em advecção caótica – **Misturadores 3D**

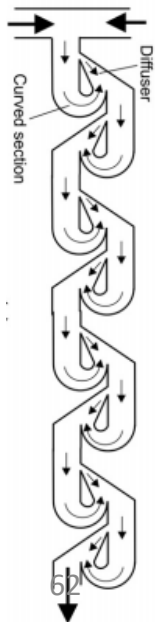
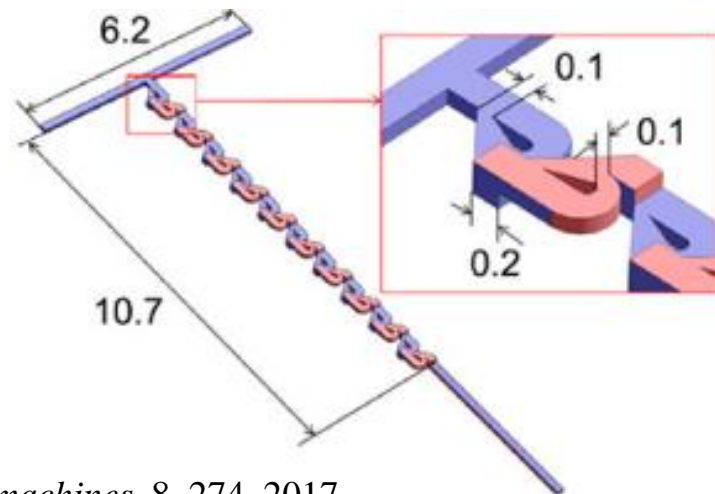
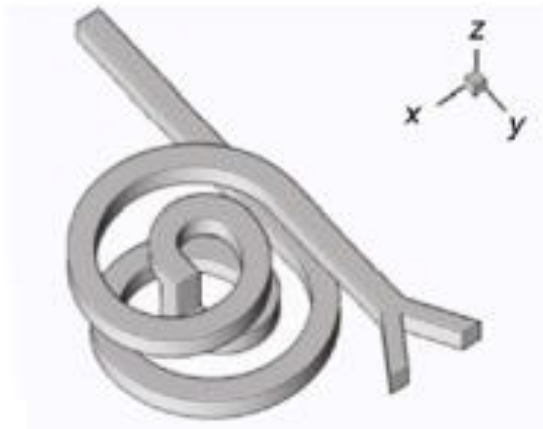
❖ À base de laminação



❖ Baseado em Câmara

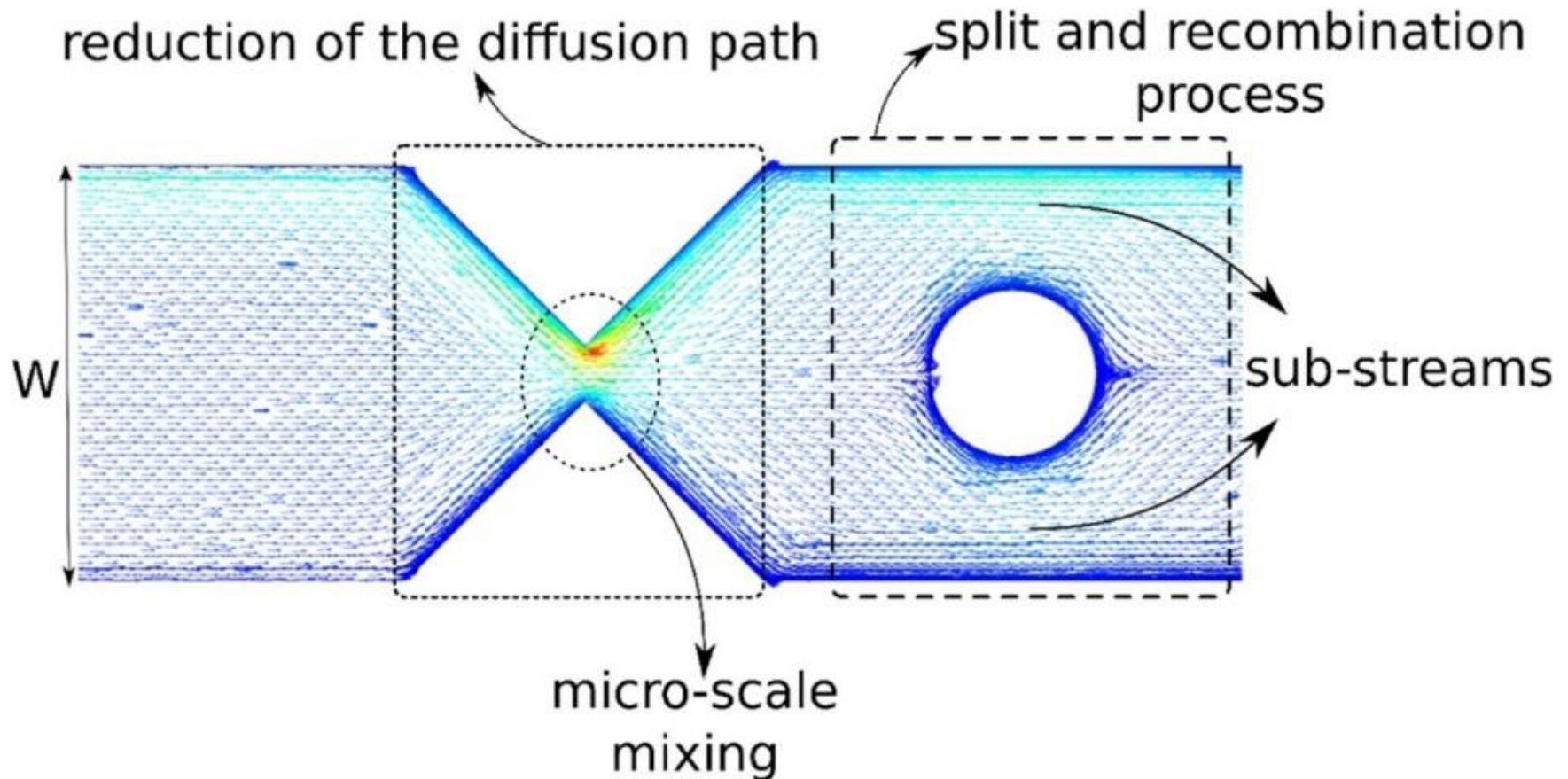


❖ 3D com base em espiral



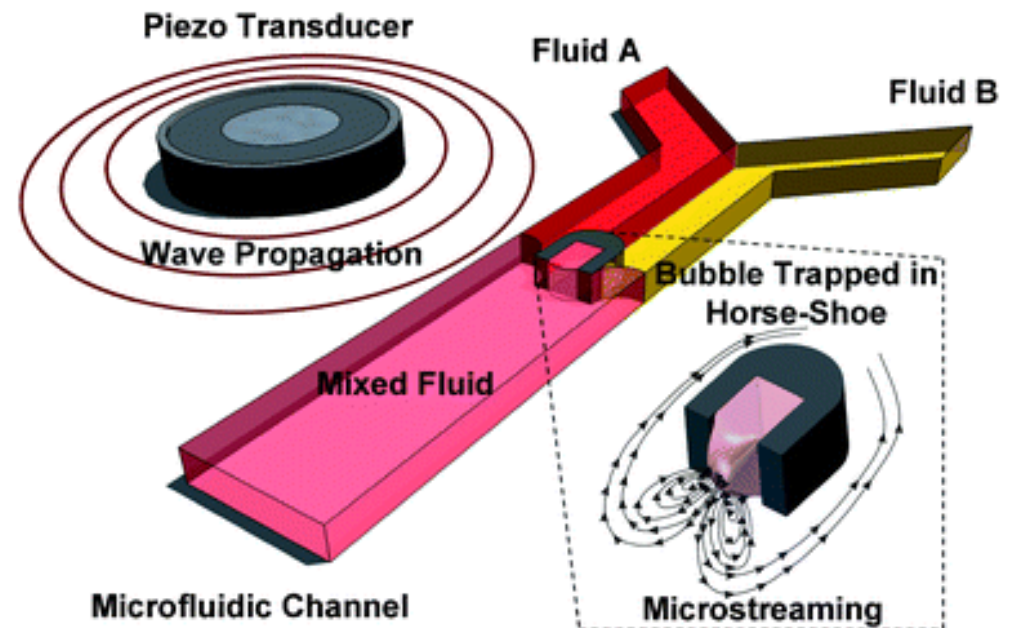
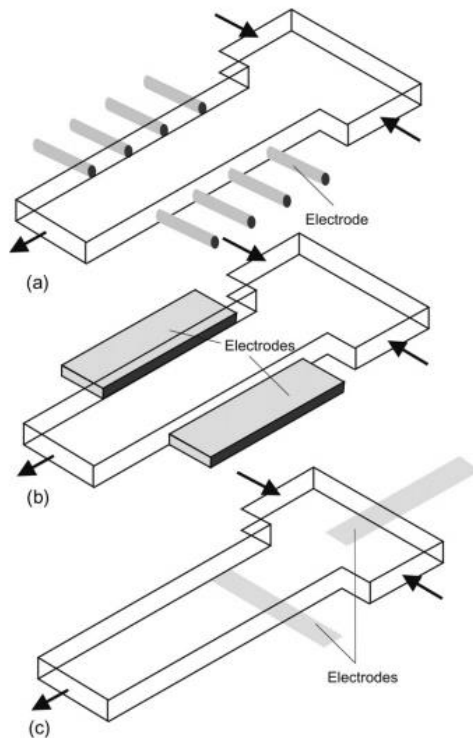
Micromisturadores Passivos

- Às vezes, um micromisturador pode apresentar vários princípios



Micromisturadores Ativos

❑ Micromisturadores ativos dependem de diferentes fontes de energia externas para perturbar os fluidos, aumentar a área de contato ou induzir a advecção caótica, aumentando assim o efeito de mistura.



Micromisturadores Ativos

❑ Com base nos tipos de fontes de energia externas, esses micromisturadores podem ser categorizados em diferentes tipos:

- ✓ Distúrbio impulsionado por **Pressão**
- ✓ Efeitos **Eletrocinéticos**
- ✓ Efeitos **Magnéticos e Eletromagnéticos**
- ✓ Distúrbio **Acústicos e Térmicos**

Micromisturadores Ativos

- ❑ O modelo *continuum* usando equações de conservação de massa e energia podem ser usados para descrever os efeitos do transporte nesses micromisturadores.
- ❑ Considere um micromisturador com efeitos eletrocinéticos (eletrosmose). A conservação do momento precisa considerar a força eletrostática criada pelo campo elétrico:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho_{el} \mathbf{E}_{el} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \varepsilon \mathbf{E}_{el} \nabla^2 \Psi.$$

Micromisturadores Ativos

□ Navier-Stokes e os Efeitos Magnéticos e Eletromagnéticos

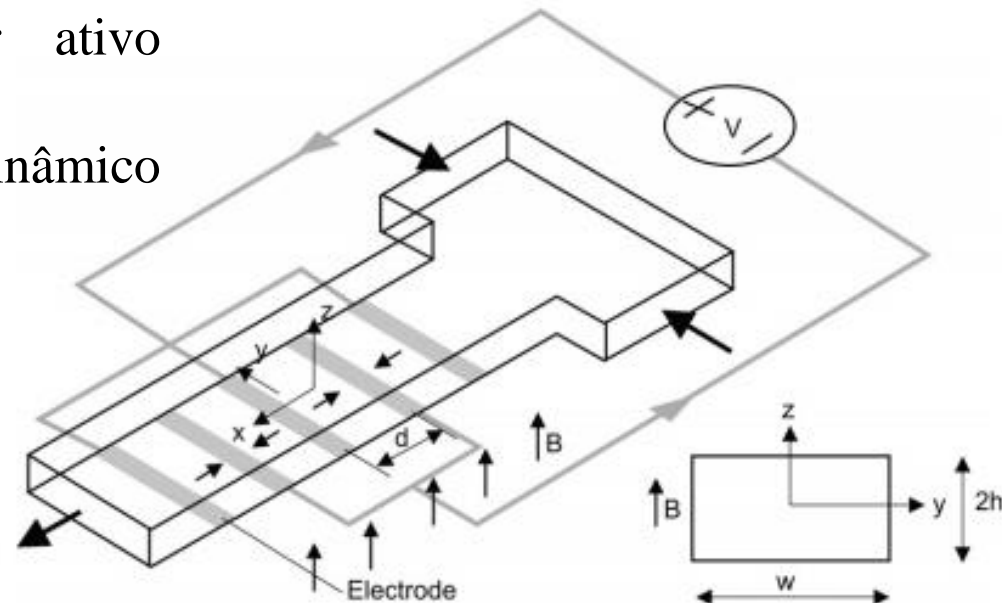
$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho \vec{f} + \mu \nabla^2 \vec{v} - \vec{\nabla} P$$

□ Considerando um micromisturador ativo

baseado em efeitos magneto-hidrodinâmico

(MHD):

$$\mathbf{f} = \mathbf{J} \times \mathbf{B}d$$

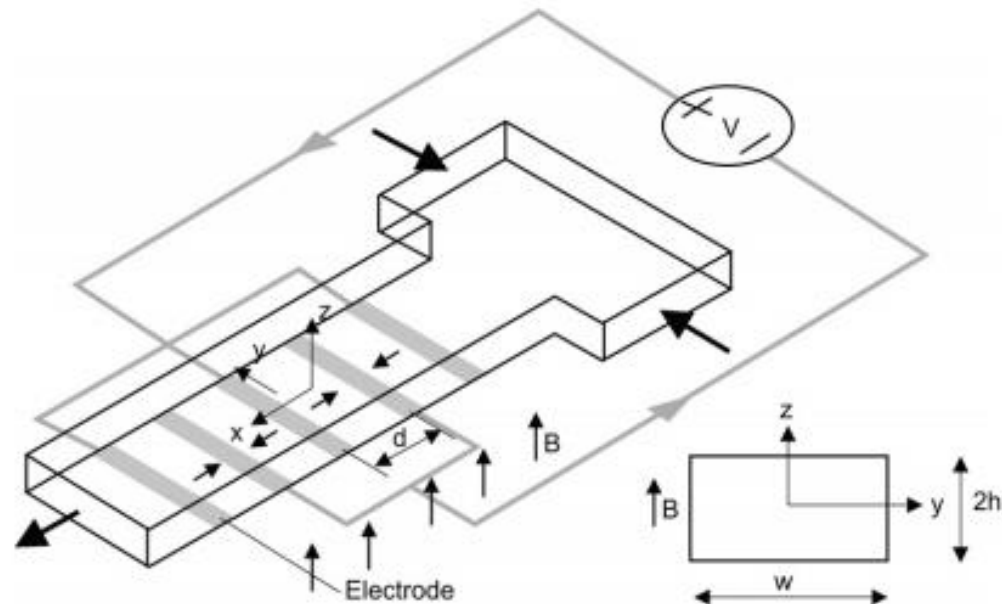


Micromisturadores Ativos

- ❑ Incorporando a força de Lorentz na equação de Navier-Stokes resulta na equação governante do fluxo no canal de mistura:

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} + \mu \nabla^2 \vec{v} - \vec{\nabla} P$$

$$\mathbf{J} = \sigma_{el}(\mathbf{E}_{el} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$



Micromisturadores Ativos

❑ Micromisturadores ativos são baseados em perturbação induzida por campos externos e esses campos podem ser utilizados em processos químicos

