

DESENVOLVIMENTO DE MESORREATORES QUÍMICOS POR MEIO DE USINAGEM CNC EMPREGANDO MATERIAIS POLIMÉRICOS

Caique Otani das Neves ¹; José Luiz Fejfar ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

Resumo. *Micro e Mesorreatores possuem aplicações tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial pela flexibilidade na produção, sendo muito úteis para reações rápidas exotérmicas e explosivas, devido vantagens como alta transferência térmica e mássica. Apesar de ser uma tecnologia recente ainda é muito caro. Neste trabalho foram estudadas novas metodologias simplificadas e de baixo custo para o desenvolvimento de mesorreatores aplicados à síntese orgânica. Construiu-se dois mesorreatores, com diferentes desenhos de canais, empregando borracha de silicone e resina epóxi. Após a construção dos mesmos, calculou-se as funções de distribuição do tempo de residência e as funções de distribuição cumulativa para ambos. A reação escolhida foi a síntese do alaranjado de metila, em fase aquosa, a partir de uma substituição entre o sal de diazônio derivado do ácido sulfanílico e a N,N-dimetilanilina. Os parâmetros cinéticos da síntese foram calculados a partir de ensaios em batelada na temperatura de 25 °C. Realizou-se também a síntese do alaranjado de metila em modo contínuo aplicando os mesorreatores construídos, assim obtendo o rendimento dos mesmos. Foi possível concluir que a síntese do alaranjado de metila é uma reação elementar. Um dos mesorreatores apresentou um tempo de residência próximo do esperado e outro uma antecipação da saída, ou seja, a existência de zonas mortas. A partir do número de Peclet concluiu-se que ambos mesorreatores se assemelham ao um comportamento de um fluxo empistonado. Observando os valores dos rendimentos não é possível afirmar uma melhoria a partir de diferentes desenhos. Foi possível construir um mesorreator a partir de materiais poliméricos e, apesar de não ter sido calculado, de baixo custo quando comparado a modelos de mercado, sendo possível em aplicações acadêmicas.*

Introdução

Micro e mesorreatores, também chamados de mili e minireatores, são equipamentos cujo diâmetro interno típico dos canais estão entre 10 e 500 μm no primeiro caso e diâmetros maiores no segundo caso sendo que em ambos o volume interno não ultrapassa alguns mililitros (Wiles, & Watts, 2011). Micro e mesorreatores tem aplicações que vão além de pesquisas acadêmicas sendo utilizados principalmente no setor farmacêutico (Szyborski, et al., 2018). Mesmo em pequena escala o volume dos reagentes não afeta significativamente as reações em nível molecular, no entanto, suas vantagens serão mais aproveitadas no ramo da engenharia, dentre elas a alta transferência térmica e mássica, possibilitando um processo mais eficiente e seguro sendo muito úteis em reações rápidas, exotérmicas e explosivas (Yao X, et al., 2015). Microrreatores também oferecem maior facilidade quanto ao aumento de escala pelo método *numbering up* em relação ao método convencional, *scale up*, possibilitando o aumento da produtividade, do rendimento e da seletividade do processo (Suryawanshi, et al., 2018). Seu custo elevado ainda é uma barreira para aplicações em pequena escala, como em pesquisas em escala laboratorial. Tendo em vista as características descritas, este projeto tem como objetivo estudar novas metodologias simplificadas e de baixo custo para o desenvolvimento de mesorreatores aplicados à síntese orgânica.

Material e Métodos

A escolha dos materiais foi feita a partir de suas propriedades físico-químicas. As resinas para a preparação da borracha de silicone branca de alta flexibilidade e do epóxi rígido foram compradas da empresa “Redelease”. Estes materiais podem ser facilmente moldados em qualquer formado além de serem mais quimicamente inertes em relação ao acrílico.

Fabricação do microrreator

Moldes de acrílico foram obtidos empregando-se de uma fresadora por comando numérico por computador (Fresadora CNC JCUT-4040 PCB) a partir de diferentes configurações, figura 1(a) e (b). Utilizou-se o *software* AutoCad 2013 para projetar os desenhos dos canais. Este mesmo método foi desenvolvido e realizado por Amorim, A. *et al* (2018) na fabricação de microrreatores de acrílico para emulsões de água e óleo. Embora o acrílico seja facilmente usinado, este não apresenta boa resistência química.

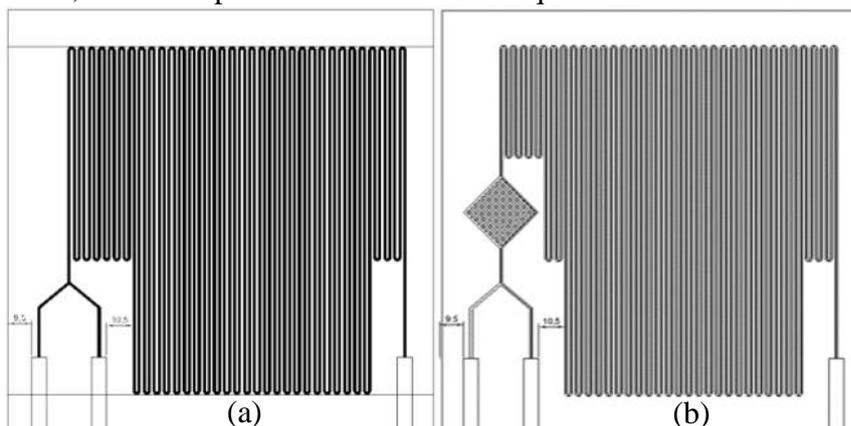


Figura 1 – (a) Desenho do mesorreator “Y” (b) Desenho do mesorreator “diamante”

Em nosso trabalho os moldes de acrílico usinados foram usados para obter cópias em silicone a partir das quais foram obtidas cópias em resina epóxi para construção do reator. Além das placas de epóxi contendo a gravura dos microcanais, placas lisas de silicone foram polimerizadas nas mesmas dimensões.

As seções transversais dos microcanais são quadradas de aresta igual à 1 mm. Sua vedação foi feita empregando-se as placas de silicone lisas moldadas para essa finalidade e a fixação das partes foi feita por meio de suporte plástico e parafusos.

A conexão da bomba peristáltica (IPC/IPC-N) empregada neste trabalho com o mesorreator foi efetuada por meio de parafusos de aço furados centralmente (parafuso máquina, 6 mm) nos quais tubos de Tygon® de diferentes diâmetros internos foram colados com cola de epóxi. Furos no mesorreator de epoxi foram feitos e a rosca interna construída para que o acoplamento fosse estanque.

Para verificar a existência de vazamentos nos microrreatores construídos, utilizou-se água destilada e corante alimentício efetuando-se o teste por meio de bombeamento da mistura.

Análise do Comportamento Hidrodinâmico

Reatores reais apresentam um comportamento diferente do esperado. A fim de quantificar este desvio da idealidade utiliza-se técnicas de modelamento para reatores não-ideais como a distribuição do tempo de residência (DTR). Este método é utilizado para determinar o tempo médio em que as moléculas permanecem no reator (idealmente este tempo é igual para todas as partículas) através de um estímulo. A partir dos dados obtidos experimentalmente é possível obter uma curva normal $E(t)$, na qual sua simetria traduz o comportamento hidrodinâmico dentro do equipamento, mostrando possíveis anomalias como a existência de caminhos preferencias e zonas mortas, para cada configuração a ser estudada.

Foi feito o método em degrau para determinar a curva $E(t)$. O traçador escolhido para estes ensaios foi o próprio alaranjado de metila em forma de solução a $28,6 \text{ mg.L}^{-1}$, utilizando espectroscopia na região do visível como metodologia de análise na saída do mesorreator. O espectrofotômetro (HACH, DR 3900) foi programado para fazer leituras a cada 10 segundos

em intervalos de 10 e 15 minutos utilizando uma célula de fluxo, permitindo realizar ensaios de modo contínuo. As leituras foram realizadas em 464 nm, comprimento de maior absorbância, e as concentrações foram obtidas através de uma curva de calibração previamente construída. A partir dos valores das concentrações e dos intervalos de tempo, utilizou-se ferramentas matemáticas apresentadas por Fogler (2009), para normalizar a curva obtendo a função F(t) e transformar a mesma em uma curva normal E(t) assim obtendo o tempo de residência médio (t_m) e a variância (σ^2).

Uma vez tendo obtido o tempo médio, foi possível compará-lo com o tempo espacial teórico ($\theta = V/v_0$). E para medir a extensão da dispersão axial, calculou-se o parâmetro adimensional (D/uL), que é o recíproco do número de Peclet pela equação (E.1).

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) + 2 \left(\frac{D}{uL} \right)^2 \left[1 - \exp \left(- \frac{uL}{D} \right) \right] \quad (\text{E.1})$$

Síntese Orgânica

A fim de visualizar o escoamento em tempo real optou-se por uma reação visualmente interessante, a síntese do alaranjado de metila, um azocorante muito utilizado como indicador ácido-base. As etapas da síntese foram adaptadas do livro “*Textbook of Practical Organic Chemistry*” (Vogel, 1989). A síntese do azocorante foi baseada na reação de um sal de diazônio do ácido sulfanílico e a N,N-dimetilanilina, figura 2.

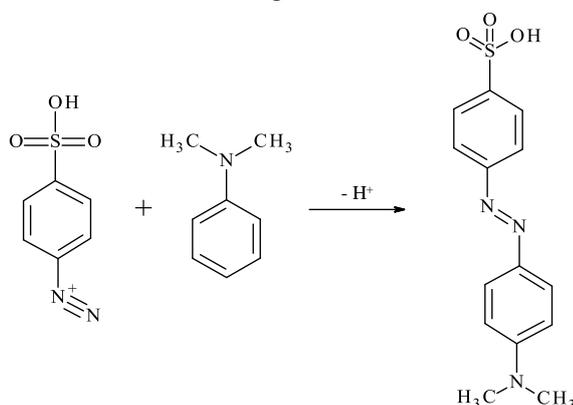


Figura 2 – Síntese do Alaranjado de Metila a partir do sal de diazônio do ácido sulfanílico e N,N-dimetilanilina

A reação de síntese do azocorante deve ser efetuada em temperaturas baixas (0-5°C) para evitar a degradação do sal de diazônio que pode ocorrer acima de 40°C formando subproduto fenólico. A temperatura baixa contribui para a diminuição da velocidade de reação e, conseqüentemente, o rendimento do processo. Vale ressaltar que a formação do alaranjado de metila ocorre por meio do mecanismo de substituição eletrofílica aromática (SEAr) e o aumento da temperatura favorece reações paralelas indesejáveis como a hidrólise do sal de diazônio.

O alaranjado de metila é um sólido em condições normais e sua precipitação é indesejável durante a síntese no mesorreator. Quatro soluções iniciais dos reagentes foram preparadas visando obter concentrações finais de alaranjado de metila, abaixo de sua saturação de 2000 mg.L⁻¹ a temperatura ambiente (Budavari, S. 1996); de 500 mg.L⁻¹ e 1000 mg.L⁻¹ considerando 100% de conversão. Todas as soluções foram preparadas empregando-se água de osmose reversa. Duas soluções aquosas foram preparadas para a síntese do azocorante nas concentrações finais citadas empregando-se a N,N-dimetilanilina P.A., 0,7 mL, ácido acético P.A., 0,5 mL, e 15 gotas de ácido clorídrico P.A. e metanol P.A. como co-solvente. A solução mais diluída foi preparada empregando-se 1100 mL de água e 100 mL de metanol – solução A, enquanto que a mais concentrada foi preparada empregando-se 550 mL de água e 50 mL de metanol – solução B. Também foram preparadas duas soluções aquosas para a síntese do sal de diazônio empregando-se carbonato de sódio anidro P.A., 0,32 g, ácido sulfanílico P.A., 0,91 g.

A solução mais diluída foi obtida empregando-se 2300 mL de água – solução C – e a mais concentrada 1150 mL de água – solução D. Antes de efetuarmos os testes com o mesorreator adicionou-se 16,5 mg de nitrito de sódio P.A. / 100 mL de solução para que ocorresse a formação do sal de diazônio. Este procedimento é necessário a fim de evitar a hidrólise deste composto durante a estocagem da solução.

As concentrações dessas soluções iniciais foram calculadas para que na alimentação do mesorreator fossem fornecidas quantidades estequiométricas dos reagentes.

Cinética da reação

Para a determinação dos parâmetros cinéticos α , β e a velocidade específica k , utilizou-se o método da velocidade inicial. Os ensaios foram realizados em batelada a temperatura constante de 25°C empregando um banho termostático. Alíquotas do meio reacional foram retiradas em intervalos de tempo determinados, diluídas em hidróxido de sódio 1M e analisadas no espectrofotômetro a 464 nm. A vantagem de diluir as amostras em solução de hidróxido de sódio, além de parar a reação pelo consumo do sal de diazônio, está no fato de evitar a viragem do alaranjado de metila, assim não afetando a análise quantitativa da concentração do alaranjado de metila.

Foram realizados três ensaios com três combinações diferentes da concentração inicial dos reagentes. A partir dos dados obtidos construiu-se um gráfico da concentração em função do tempo para cada ensaio. Através do software Excel, calculou-se a velocidade inicial para cada condição a partir da derivada dos polinômios gerados no tempo zero. Substituiu-se as velocidades iniciais e suas respectivas concentrações iniciais na equação da velocidade de reação, (E.2), levando em consideração a estequiometria da reação. Tendo-se obtido um sistema com três equações e três incógnitas (α , β e k) os parâmetros cinéticos foram calculados.

$$\frac{dC_c}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (E.2)$$

Procedimento de Estudo

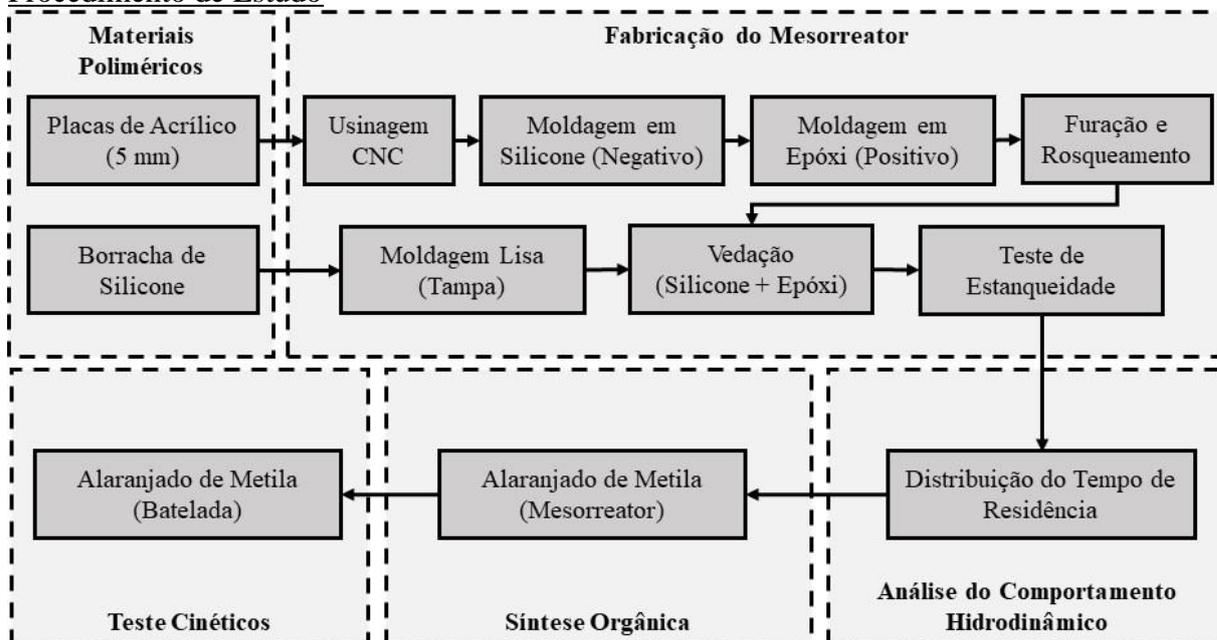


Figura 3 – Fluxograma do procedimento do estudo

Resultados e Discussão

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir da síntese do alaranjado de metila são mostrados na tabela 1. Observou-se através do gráfico, figura 4, que as ordens individuais de reação são

muito próximas para ambos reagentes, em duas das condições estudadas, e considerando os possíveis erros experimentais, os valores foram aproximados para uma ordem igual a 1,0.

Tabela 1 – Parâmetros Cinéticos Experimentais da Síntese do Alaranjado de Metila

k (25°C) (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	α	β
$3,73 \cdot 10^{-2}$	0,94	0,83

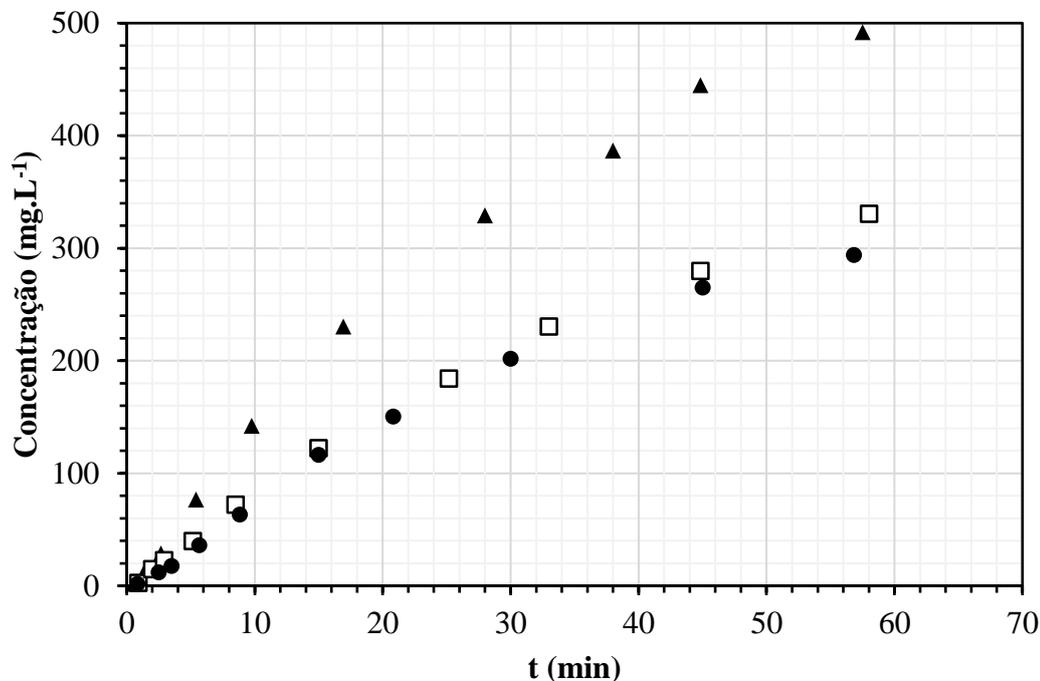


Figura 4 – Resultados dos ensaios para a determinação dos parâmetros cinéticos à 25°C; ▲ empregando-se soluções B e D, □ empregando-se soluções A e D e ● empregando-se soluções B e C.

As figuras 5(a) e (b) correspondem, respectivamente, as curvas $E(t)$ e $F(t)$ do mesorreator “Y”, observa-se que o pico principal ocorre em um tempo maior que o tempo esperado (θ), Tabela 2. Foi possível observar, a olho nu, adsorção na parede do mesorreator, que apresentou uma coloração alaranjada.

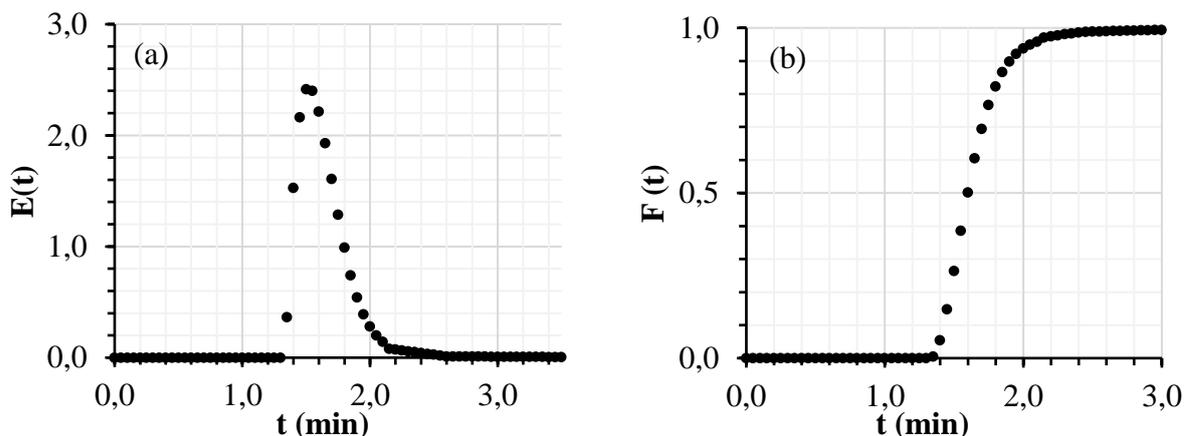


Figura 5 – (a) Função de Distribuição de Tempo de Residência do mesorreator “Y” (b) Função de Distribuição Cumulativa $F(t)$ do mesorreator “Y”

As figuras 6(a) e (b) correspondem aos resultados obtidos para o mesorreator em diamante. Pela curva $E(t)$ observou-se um tempo menor que o tempo espacial (θ), uma saída antecipada do fluido.

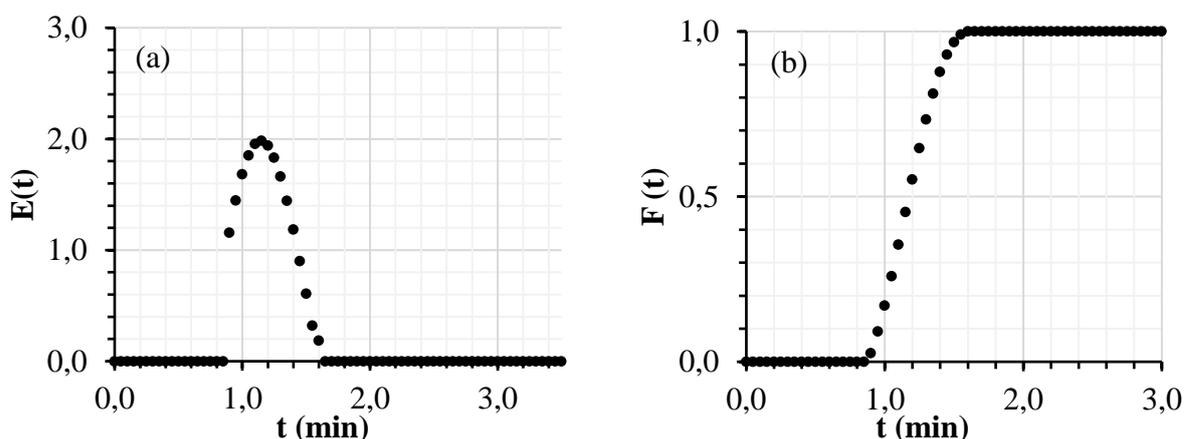


Figura 6 – (a) Função de Distribuição de Tempo de Residência do mesorreator “diamante” (b) Função de Distribuição Cumulativa $F(t)$ do mesorreator “diamante”

Nos cálculos dos volumes dos mesorreatores foi considerado os volumes dos tubos de Tygon®. O parâmetro adimensional para ambos os mesorreatores tendem a zero, Tabela 2.

Tabela 2 – Valores da Análise do Comportamento Hidrodinâmico

Reator	Volume (mL)	Q (mL.s ⁻¹)	Θ (s)	t_m (s)	(D/uL)	Erro (%)
Y	10,13	0,11	92,1	98,9	0,0114	7,4
Diamante	10,06	0,11	91,43	70,8	0,0106	22,6

A Tabela 3 apresenta os rendimentos da síntese do alaranjado de metila obtidos em diferentes vazões.

Tabela 3 - Rendimento dos mesorreator utilizando as soluções B e D

Reator	Vazão (mL.s ⁻¹)	Concentração Final (mg.L ⁻¹)	Rendimento (%)
Y	0,11	7,30	0,73
Diamante	0,11	8,98	0,90
Y	0,08	19,73	1,97
Diamante	0,08	16,76	1,68
Y	0,04	34,24	3,42
Diamante	0,04	27,21	2,72
Y	0,02	88,51	8,85
Diamante	0,02	71,06	7,11

Conclusões

Foi possível construir um mesorreator a partir de materiais poliméricos. É possível afirmar que a formação do alaranjado de metila é uma reação elementar que ocorre por colisão, com uma ordem global de reação igual a 2.

Após a análise do comportamento hidrodinâmico do mesorreator “Y” observou-se o pico principal ocorre em um tempo maior que o tempo esperado (θ), isto implica em duas hipóteses: 1 - o volume e/ou a vazão foram medidos incorretamente ou 2 - o traçador não é inerte e pode ter adsorvido na parede do equipamento. A primeira hipótese é pouco provável, uma vez que foram feitas diversas medidas. A segunda hipótese é mais provável, sendo que foi possível observar uma coloração alaranjada nos dois mesorreatores, no entanto, o mesmo resultado não foi observado no mesorreator “diamante”, ou seja, isto implica numa terceira hipótese: 3 – A adsorção não é significativa, uma vez que o erro experimental observado, 7,4 %, é baixo. Pela curva $E(t)$ do mesorreator “diamante” observou-se um tempo menor que o tempo espacial (θ), uma saída antecipada do fluido, isso significa que o reator possui zonas mortas, diminuindo o volume efetivo do mesorreator.

A priori, a partir da função de distribuição cumulativa de ambos reatores, observou-se qualitativamente um comportamento semelhante ao de um reator de fluxo empistonado (PFR). No entanto, o parâmetro adimensional (D/uL) dos mesorreator tendem a zero (PFR ideal), podendo afirmar que o mesorreator construído se assemelha à um PFR.

Os valores das concentrações de saída do mesorreator “Y” se mostraram ligeiramente superiores quando comparado ao mesorreator “diamante”, no entanto, foi observado um tempo de residência menor para o mesmo. As diferenças observadas entre os valores dos rendimentos de cada mesorreator, nas mesmas condições, não são grandes suficientes para concluir uma melhoria no rendimento a partir dos diferentes desenhos dos canais dos mesorreatores.

O rendimento da síntese do alaranjado de metila pode ser aumentado diminuindo-se a vazão nos mesorreatores construídos, ainda que os valores sejam baixos. O acoplamento de mesorreatores em série poderia ser uma alternativa para a melhora do rendimento. Uma vez tendo obtido os parâmetros cinéticos da reação é possível melhorar este processo, alterando as condições de alimentação, como temperatura e concentrações de entrada, desde que evite a degradação do sal de diazônio (temperatura) e a precipitação do alaranjado de metila (concentração).

Embora não tenha sido calculado o custo de construção dos mesorreatores é consideravelmente menor que os microrreatores comerciais sendo possível sua aplicação em laboratórios acadêmicos para finalidades didáticas.

Referências Bibliográficas

- A.I. Vogel. (1989) *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific and Technical, 5ª Ed. 951.
- Amorim, A.; Junior, C.; Hippolito, D.; Michel. (2018) Desenvolvimento de microrreator para o preparo de emulsão água óleo. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia Mauá.
- Budavari, S. (ed.). *The Merck Index – Na Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and CO., Inc., 1996., p. 1041
- Fogler, H. S. (2009) *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4ª Ed. Trad. V. Calado & E. C. Biscaia Jr. LTC, Rio de Janeiro.
- Lowe, H.; Ehrfeld, W.; Hessel, V. (2005) *Microrreactors: New Technology for Modern Chemistry*. 4ª Ed. Wiley-VCH, Alemanha.
- Suryawashi, P.; Sarang, G.; Bharat, B.; Shirish, S.; & Makarand, P. (2018) A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge. *Chemical Engineering Science* (189), 18.
- Szymborski, T.; Jankowski, P.; Garstecki, P. (2018) Teflon microreactors for organic synthesis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2274-2281.
- Wiles, C.; Watts, P., (2011) *Micro Reaction Technology in Organic Synthesis*, CRC Press.
- Yao, X.; Zhang Y.; Du, L.; Liu, J.; Yao, J. (2015) Review of the application of microreactor. *Elsevier – Renewable and sustainable energy reviews*, 47, 20.