

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

Caique Otani das Neves <sup>1</sup>; José Luiz Fejfar <sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $\mu\text{m}$  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.

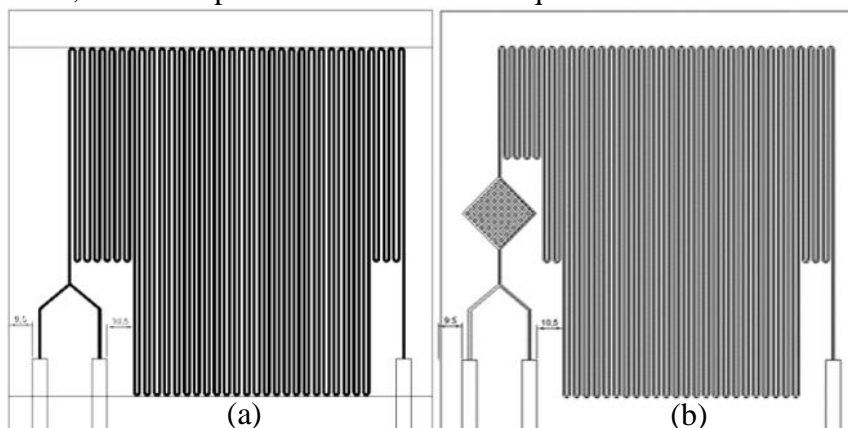


Figura 1 – (a) Desenho do mesorreator “Y” (b) Desenho do mesorreator “diamante”

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 absorvância, 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 ( $\sigma^2$ ).

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.

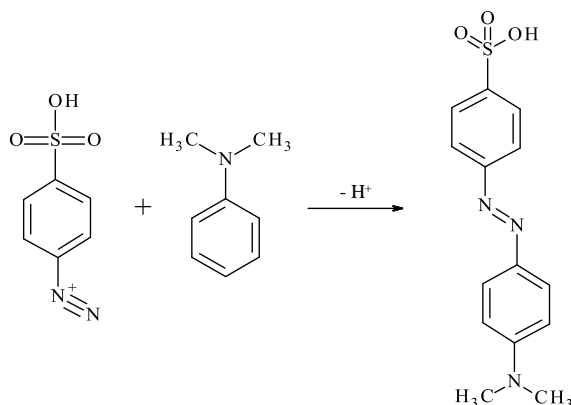


Figura 2 – Síntese do Alaranjado de Metila a partir do sal de diazônio do ácido sulfanílico e N,N-dimetilanilina

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<sup>-1</sup> a temperatura ambiente (Budavari, S. 1996); de 500 mg.L<sup>-1</sup> e 1000 mg.L<sup>-1</sup> 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  $\alpha$ ,  $\beta$  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 ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $k$ ) os parâmetros cinéticos foram calculados.

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

### Procedimento de Estudo

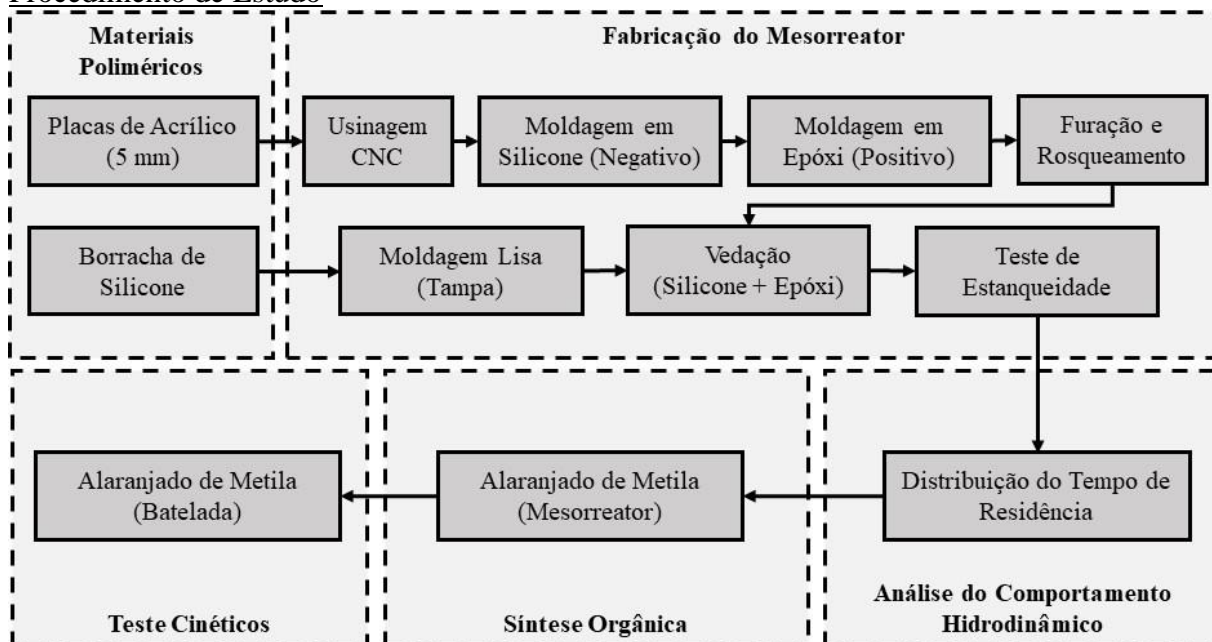


Figura 3 – Fluxograma do procedimento do estudo

### **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 <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\alpha$	$\beta$
$3,73 \cdot 10^{-2}$	0,94	0,83

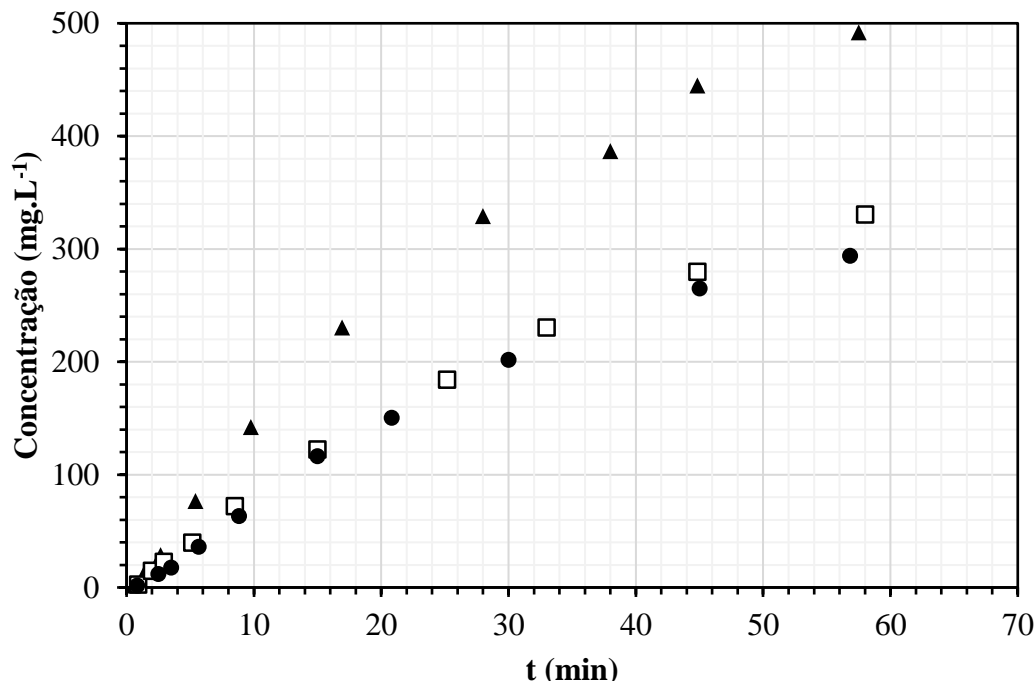


Figura 4 – Resultados dos ensaios para a determinação dos parâmetros cinéticos à 25°C; ▲ empregando-se soluções B e D, □ empregando-se soluções A e D e ● empregando-se soluções B e C.

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 ( $\theta$ ), Tabela 2. Foi possível observar, a olho nu, adsorção na parede do mesorreator, que apresentou uma coloração alaranjada.

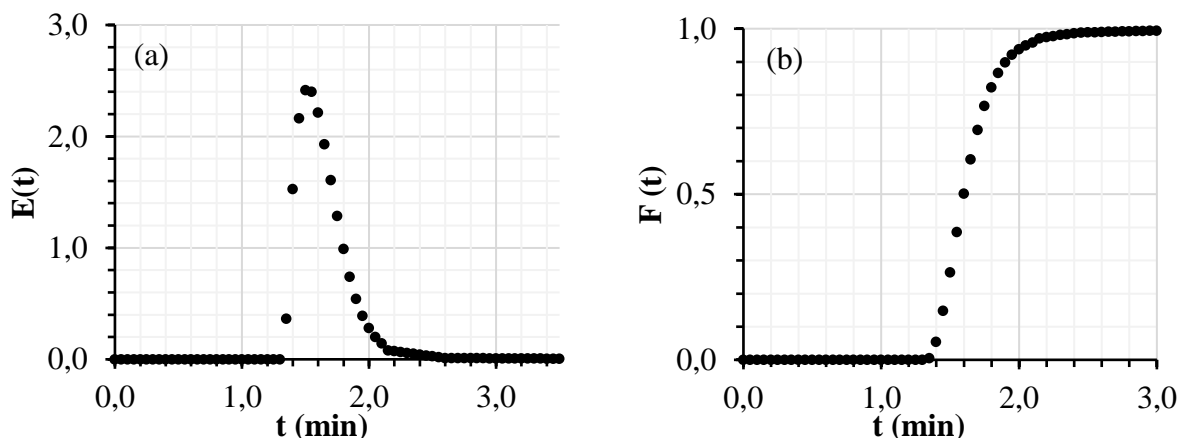


Figura 5 – (a) Função de Distribuição de Tempo de Residência do mesorreator “Y” (b) Função de Distribuição Cumulativa F(t) do mesorreator “Y”

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 ( $\theta$ ), uma saída antecipada do fluido.

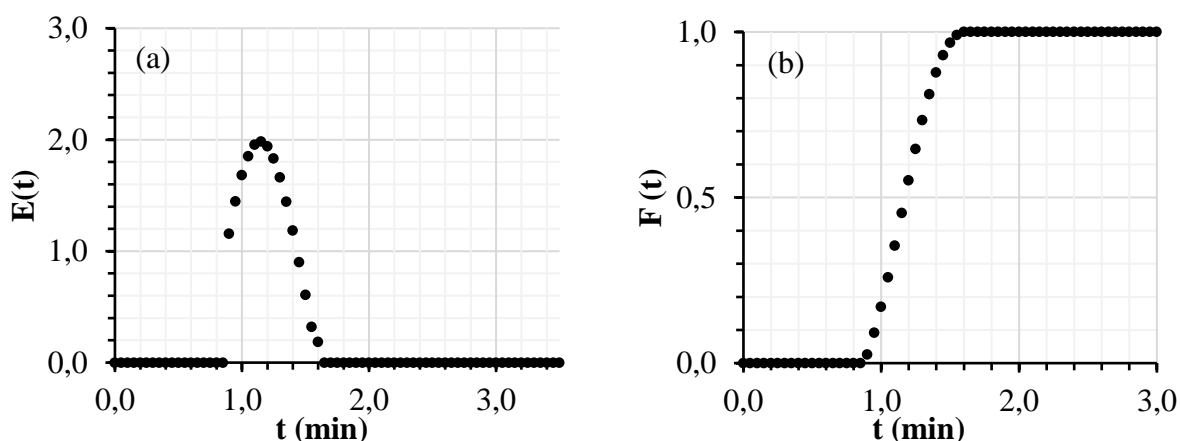


Figura 6 – (a) Função de Distribuição de Tempo de Residência do mesorreator “diamante” (b) Função de Distribuição Cumulativa  $F(t)$  do mesorreator “diamante”

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 <sup>-1</sup> )	$\Theta$ (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 <sup>-1</sup> )	Concentração Final (mg.L <sup>-1</sup> )	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 ( $\theta$ ), 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 ( $\theta$ ), 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.