



<http://dx.doi.org/10.15202/10.15202/1981-996X.2016v10n1p48>

MICRORREATORES: REDUZINDO A QUANTIDADE DE REJEITOS

MICROREACTORS: REDUCING THE AMOUNT OF WASTE

ARDSON DOS SANTOS VIANNA JUNIOR

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ),
Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Docente do departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP),
São Paulo, SP, Brasil
ardson@usp.br

RODRIGO DE ANDRADE COSTA

Mestre em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil

HÉLIO GIANNINI

Mestre em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Os microrreatores são equipamentos com dimensões micrométricas, ou seja, volumes de microlitros e diâmetros de micrometros. Isto resulta em vazões de microlitros por minuto, o que gera diminutas quantidades de rejeitos. Por isso, estes microdispositivos vêm sendo usado para testes de novos químicos com alto valor agregado, como os fármacos. Este trabalho apresenta conceitos fundamentais sobre microrreatores e dois estudos de casos de forma a exemplificar as características do equipamento.

Palavras-chave: Microrreatores. Intensificação de processos. Degradação. Emulsão.

ABSTRACT

The microreactors are devices with micrometric dimensions, and so, the volumes have microliters and diameters have microns. The result of this is flowrates of microliters per minute, which generates small amounts of waste. Therefore, these microdevices have been using to test new chemicals of high added value, such as pharmaceuticals. The present work presents some fundamental concepts about microreactors and two case studies, in order to illustrate the features of the equipment.

Keywords: Microreactors. Process intensification. Degradation. Emulsion.



1 INTRODUÇÃO

O microreator é um dispositivo que possibilita reação química, tais como os reatores convencionais, mas com dimensões menores, por exemplo, canais com 10 a 150 μm . As vantagens de se trabalhar em pequena escala são eficiência energética, maior rendimento, maior velocidade de reação, segurança, flexibilidade e controle de processo muito mais intenso (DUDUKOVIC, 2010).

A intensificação do processo é advinda da redução da resistência ao transporte e à miniaturização, sendo as vantagens:

- elevada relação superfície por volume;
- fluxo laminar;
- DTR controlável e backmixing;
- alta produtividade por volume ocupado;
- baixo custo de produção e operação; e
- aumento na segurança e 6-scale-up em paralelo (DUDUKOVIC, 2010).

Contudo, os microcanais são mais suscetíveis a entupimento e a vazamentos entre os canais, além de não se conhecer ao certo o tempo de vida e a confiabilidade.

Os microreatores possibilitam melhor transferência de calor e de massa, podendo também otimizar a seletividade (YOSHIDA et al., 2005). Já vem sendo utilizado para desenvolvimento e testes de fármacos (ROBERGE et al., 2005), para produção de explosivos (KOBAYASHI et al., 2004) e para otimizar a mistura em bioreatores (LI et al., 2008). Microconfigurações também vêm permitindo a melhor compreensão do fenômeno de micromistura (AOKI; HASEBE; MAE, 2004; BOTHE; STEMICH; WARNECHE, 2008; AMADOR et al., 2008).

Existem várias formas para gerar os microcanais. Os tubos metálicos simples já são comercializados pela Corning e Dolomite. Mas outros materiais podem ser usados como vidro, polímeros e cerâmicas. Dependendo do material, diversos métodos de fabricação podem ser usados como, fotolitografia e água-forte, powder-blasting, hot embossing, moldagem por injeção e corte a laser (ZHANG et al., 2006; STEINBACHER; MCQUADE, 2006).

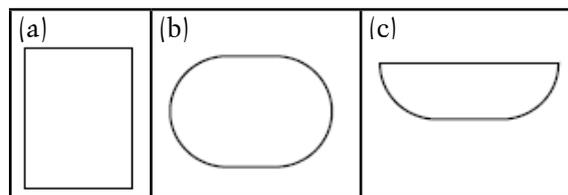
O objetivo deste trabalho é apresentar o conceito de microreator. A partir de dimensões características de um equipamento comercial, são feitas algumas análises somente com relações algébricas e números adimensionais. O

trabalho é concluído com a efetiva apresentação de resultados obtidos em um microreator de 250 ml: a geração de emulsão e a degradação de clorofenol com enzima.

2 DIMENSÕES E ANÁLISE PRELIMINAR

Os microdispositivos apresentam dimensões muito diferentes dos equipamentos convencionais. As dimensões são da ordem de micrômetro. Por exemplo, os microchips comercializados pela Syrris (syrris.com) podem ter 62,5; 250 e 1000 μL . Nestes, os canais podem ter alturas de 85 μm a 1.240 μm . A largura de uma seção reta tem por volta de 400 μm . Devido à forma como os canais são manufaturados, as seções não são circulares; os maiores reatores apresentam canais retangulares (a), os intermediários parecem circuitos ovais de corrida (b) e os menores são meio oval (c).

Figura 1: Seções retas dos reatores Syrris: 1000 μL (retangular) (a), 250 μL (circuito oval) (b), 62,5 μL (meio oval) (c)



Fonte: (AUTOR, ANO):.

A partir destes valores, já é possível fazer algumas análises algébricas simples e já tirar algumas conclusões. A primeira delas é avaliar a relação área/volume, conforme a equação 1.

Equação 1: Relação área/volume

$$\frac{\text{área}}{\text{volume}} = \frac{L^2}{L^3} = \frac{1}{L} \quad (1)$$

Para equipamentos convencionais, essas relações apresentam uma ordem de grandeza. Para um tubo de 1 polegada, tem-sena equação 2:

Equação 2: ordem de grandeza

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{1''} = \frac{1}{2,54 \text{ cm}} \cong 40 \text{ m}^{-1} \quad (2)$$

Considerando uma dimensão de 250 μm , o valor será de:

Equação 3: Exemplo de emprego da Equação 2

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{250 \mu\text{m}} = 4000 \text{ m}^{-1} \quad (3)$$

Portanto, os fenômenos de superfície são incrementados em duas ordens de grandeza. Ou seja, as transferências, de massa e calor, são muito mais intensas.

Também é possível utilizar tempos de residência menores e com precisão. As bombas da Syrris permitem vazões de $1 \mu\text{L min}^{-1}$ a 10 mLmin^{-1} .

Equação 4: Outro exemplo, para um volume de $250 \mu\text{L}$ e uma vazão de $250 \mu\text{L min}^{-1}$

$$\text{tempo de residência} = \frac{\text{volume}}{\text{vazão}} = \frac{250 \mu\text{L}}{250 \mu\text{L} / \text{min}} = 1 \text{ min}$$

Estes tempos permitem que o equipamento sirva para de tirar dados de forma a obter a cinética. Portanto, os microrreatores podem ser usados como reatores de fluxo (KNA-PKIEWICZ et al., 2012; JUNIOR et al., 2012) e cinéticas rápidas podem ser avaliadas com repetibilidade e precisão (AJMERA et al., 2001; AOKI; HASEBE; MAE, 2004).

Outra característica marcante é que os fluxos são laminares. Isto é obtido a partir da fórmula do número de Reynolds, que é a relação entre forças inerciais e forças viscosas:

Equação 5: Fórmula do número de Reynolds.

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\mu}$$

Para tubos o fluxo laminar acontece para valores inferiores a 2.100. Considerando que flui água dentro do tubo (viscosidade $\mu = 10^{-3} \text{ Pa s}$ e massa específica $\rho = 10^3 \text{ kgm}^{-3}$), que a velocidade no microcanal é $= \text{vazão}/\text{área} = 250 \mu\text{Lmin}^{-1} / 2,500 \mu\text{m}^2 = 66667 \mu\text{ms}^{-1}$ e que o comprimento característico do tubo é $250 \mu\text{m}$ (ver Equação 6):

Equação 6: Cálculo do número de Reynolds

$$\text{Re} = \frac{10^3 \text{ kg} / \text{m}^3 \cdot 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ m} / \text{s} \cdot 250 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{10^{-3} \text{ Pa s}} = 16,7 \quad (6)$$

Esses baixos números de Reynolds indicam que o fluxo é laminar, ou seja, as forças viscosas prevalecem sobre as inerciais. Portanto, a difusão prevalece sobre a convecção.

Essa discussão poderia se estender para o cálculo do tempo de difusão, para outros números adimensionais como Fourier (avalia a mistura), Peclet (considera a difusão), capilaridade (tensão superficial/forças viscosas), etc. Contudo isso pode ser encontrado em outros trabalhos (LAURENTI; VIANNA JUNIOR, 2015).

3. ESTUDOS DE CASO

São apresentados dois conjunto de dados experimentais retirados do sistema Syrris 120. Este é composto por vários módulos: bombas do tipo seringa(a), aquecimento e climatizador(b), microchips de vidro e quartzo e pressurizador(c).

Figura 2: Sistema de microrreação da Syrris em operação



Fonte: Os autores.

As bombas tipo seringa trabalham com vazões de $10,0 \mu\text{Lmin}^{-1}$ a $2,5 \text{ mLmin}^{-1}$ e pressões de até 20 bar. O microrreator pode ser aquecido até a temperatura de $250^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$. O Microrreator Chip é um reator de fluxo; o mi-

correator de 250 μL usado possui duas entradas e uma saída. A mistura das duas fases se dá no misturador estático "T" (double T mixing junction).

O primeiro experimento foi o estudo de polimerização em emulsão (GIANNINI, 2016). Foi explorada a capacidade do microchip de desenvolver gotas, sistemas multifásicos. No segundo, o equipamento foi usado para estudar a cinética rápida de degradação de clorofenol com enzima (COSTA, 2016).

3.1 Formação de emulsão

A primeira etapa de reação de polimerização é a formação da emulsão. Esta fluidodinâmica foi estudada em microrreator Syrris de 250 μL . Foi verificado a partir de qual relação das taxas de fluxos dos dois fluidos ocorrem a formação de gotas e que com o aumento da taxa de fluxo da fase contínua, aquosa Q_c , mantendo constante a taxa de fluxo da fase dispersa (Q_d), monômero foi verificado uma diminuição do diâmetro das gotas (D_g).

A tabela 1 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 $Q_d = 16,7 \mu\text{L min}^{-1}$. Para cada experimento foram feitas 5 réplicas e o diâmetro da gota de cada amostra é o resultado de uma média aritmética de dez medições.

Tabela 1: Resultados de D_g para experimentos com 1% SLS e $Q_d = 16,7 \mu\text{L/min}$

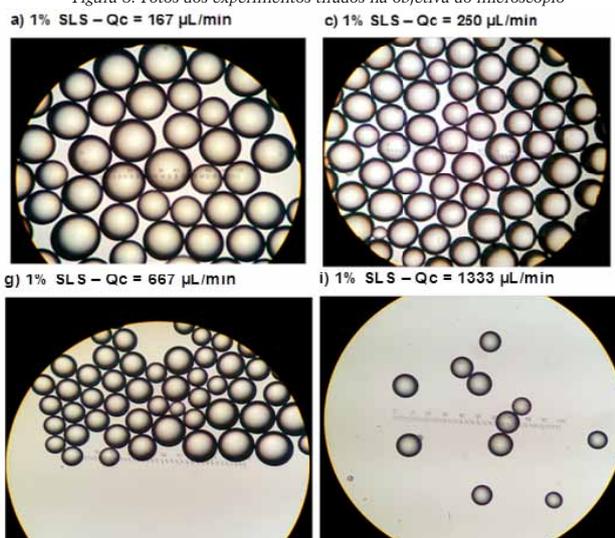
1% SLS	Q_c $\mu\text{L/min}$	Proporção Q_d / Q_c	Amostra - D_g [μm]					\bar{D}_g μm	$\hat{\sigma}$ μm	CV $\hat{\sigma}/\bar{x}$
			1	2	3	4	5			
Exp 1	16,7	1:1	não houve formação de gotas					-	-	-
Exp 2	83,5	1:5	não houve formação de gotas					-	-	-
Exp 3	167	1:10	296	245	247	247	244	255,8	12,71	0,050
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	23,69	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	60	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

Fonte: Os autores.

Nos experimentos de menor vazão da fase aquosa, ou seja, os experimentos 1 e 2 não houve formações de gotas. Na coleta da amostra na saída do microrreator, já era verificado que as fases ainda se mantinham separadas o que indica que as tensões superficiais dos dois líquidos nestas vazões eram importantes e ainda predominavam sobre as forças viscosas.

Foi constatada a redução do diâmetro das gotas com o aumento da vazão da fase contínua (Q_c), o que também foi relatado na literatura (STEINBACHER; MCQUADE, 2006).

Figura 3: Fotos dos experimentos tirados na objetiva do microscópio



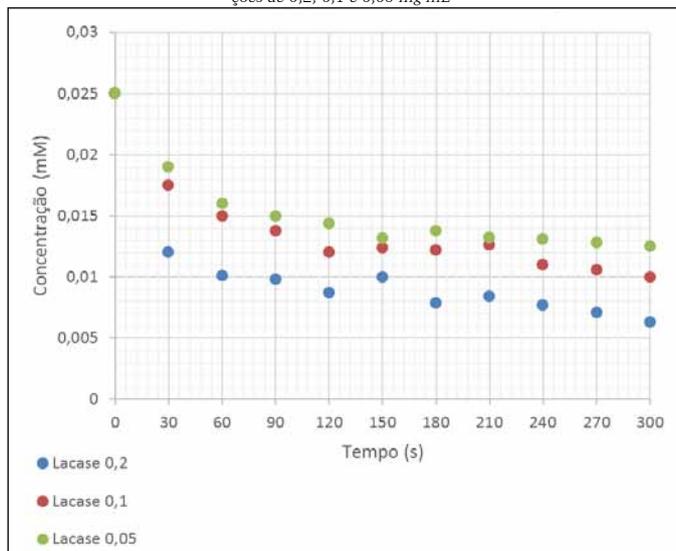
Fonte: Os autores.

Os experimentos comprovaram que o microrreator Syrris de 250 μL é uma ferramenta muito útil e pode ser utilizado para aplicações cujo controle de fluxo é um diferencial para criar diferentes condições de processamento.

3.2 Degradação de clorofenol com lacase

Os resultados que seguem são as curvas de degradação do 2,4,6 - triclofenol com a utilização de Lacase. Os dados experimentais foram obtidos em um microrreator Syrris de 250 μL . Na figura 4 estão apresentadas as curvas de degradação para três concentrações diferentes de Lacase: 0,05; 0,1 e 0,2 mg mL^{-1} . Os resultados são típicos de degradação com enzima, que ocorre muito rapidamente nos primeiros instantes de tempo e no final as taxas são baixíssimas. Os tempos na abscissa são os tempos de residências impostos com precisão ao equipamento. Portanto, é possível obter resultados com precisão para curtíssimos espaços de tempo.

Figura 4: Curvas de degradação de 2,4,6 clorofenol com Lacase em concentrações de 0,2, 0,1 e 0,05 mg mL⁻¹



Fonte: Os autores.

4 CONCLUSÕES

Os microrreatores são equipamentos que possibilitam algumas análises que podem ser inviáveis nos equipamentos convencionais. Devido a suas pequenas dimensões, as transferências são muito mais intensas e é possível avaliar reações rápidas e sistemas multifásicos.

A junção em T permitiu a obtenção de emulsões com diversos tamanhos de gota e será possível desenvolver polimerizações em emulsão com este sistema de microrreação.

O sistema Asia também pode resgatar dados para avaliar uma cinética rápida de degradação, no caso, a degradação com Lacase do 2,4,6 clorofenol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJMERA, S. K. et al. Microfabricated packed-bed reactor for phosgene synthesis. *AICHE Journal*, Houston, v. 47, n. 7, p. 1639-1647, 2001.
- AMADOR, C. et al. Design of a mesh microreactor for even flow distribution and narrow residence time distribution. *Chemical Engineering Journal*, Belfast, v. 135, p. 259-269, 2008.
- AOKI, N.; HASEBE, S.; MAE, K. Mixing in microreactors: effectiveness of lamination segments as a form of feed on product distribution for multiple reactions. *Chemical Engineering Journal*, Belfast, v. 101, n. 1/3, p. 323-331, 2004.
- BOTHE, D.; STEMICH, C.; WARNECHE, H. Computation of scales and quality of mixing in a T-shaped microreactor. *Computers & Chemical Engineering*, Texas, v. 32, n. 1/2, p. 108-114, Jan. 2008.
- COSTA, R. A. Degradação enzimática de clorofenol em microrreator. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2016.
- DUDUKOVIC, M. P. Reaction engineering: status and future challenges. *Chemical Engineering Science*, Brisbane, v. 65, n. 1, p. 3-11, Jan. 2010.
- GIANNINI, H. Polimerização em emulsão de estireno em microrreator. 2016. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2016.
- JUNIOR, I. I. et al. Lipase-catalyzed monostearin synthesis under continuous flow conditions. *Organic Process Research & Development*, Frankfurt, v. 16, 5, p. 1098-1101, 2012.
- KNAPKIEWICZ, P. et al. Nitration under continuous flow conditions: convenient synthesis of 2-isopropoxy-5-nitrobenzaldehyde, an important building block in the preparation of nitro-substituted hoveyda-grubbs metathesis catalyst. *Organic Process Research & Development*, Frankfurt, v. 16, n. 8, p. 1430-1435, 2012.
- KOBAYASHI, J. et al. A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions. *Science*, Washington, v. 304, n. 5675, p. 1305-1308, May 2004.
- LAURENTI, E.; VIANNA JUNIOR, A. S. Enzymatic microreactors in biocatalysis: history, features, and future perspectives. *Biocatalysis*, Ciudad de Mexico, v. 1, n. 1, p. 148-165, 2015.
- LI, X. et al. Improving mixing in microreactors. *Chemical Engineering Science*, Brisbane, v. 63, n. 11, p. 3036-3046, 2008.
- ROBERGE, D. M. et al. Microreactor technology: a revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries?. *Chemical Engineering & Technology*, Weinheim, v. 28, n. 3, p. 318-323, 2005.

- **STEINBACHER, J. L.; MCQUADE, D. T.** *Polymer chemistry in flow: new polymers, beads, capsules, and fibers.* **Journal of Polymer Science, Malden**, v. 44, n. 22, p. 6505–6533, 2006.
- **YOSHIDA, J. et al.** *Enhancement of chemical selectivity by microreactors.* **Chemical Engineering & Technology, Weinheim**, v. 28, n. 3, p. 259-266, 2005.
- **ZHANG, X. et al.** *Microreactor as tools for chemical research.* **Chemistry Today, Milano**, v. 24, n. 2, p. 43-45, 2006.