

MICROREATORES PARA AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO: SIMULAÇÃO, FABRICAÇÃO E TESTES

Alexsander Tressino de Carvalho¹, Eliphaz Wagner Simões¹, Maria Lúcia Pereira da Silva^{1,2}

¹Escola Politécnica da USP

²Prof^a. Dra. Plena, Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos, FATEC-SP
tressino@lsi.usp.br, eliphaz@lsi.usp.br, malu@lsi.usp.br

Resumo

A construção de microreatores que possuam facilidade de fabricação, baixo custo de produção e bom *design* para teste de adsorção é de fundamental importância para a caracterização de filmes finos e foi objetivo deste trabalho. O dispositivo foi simulado usando Fem Lab 3.2® e plataforma Pentium IV. A construção utilizou silício, como substrato, *Low fired Co-fired Ceramic* para produção dos lados do reator e selagem com vidro. A forma do dispositivo corresponde a uma depleção circular de 25mm de diâmetro e espessura variando de 125µm a 500µm. O filme fino avaliado quanto à adsorção, foi cobre depositado por *electroless plating*. Os testes usaram nitrogênio como gás de arraste e o comportamento do fluido/adsorção foi avaliado usando vapor de n-hexano e detecção por microbalança de quartzo. A simulação e os resultados experimentais mostraram grande coerência. Nestes dispositivos a adição de 10µL de n-hexano permitiu observar que há poucos espaços mortos. Ademais ocorreu adsorção no filme de cobre, e o aquecimento da estrutura remove volume cerca de três vezes maior do que o obtido sem o filme. Assim, este dispositivo funciona como microreator, é simples, barato, de fácil construção e permite avaliação de adsorção em filmes.

1. Introdução

Um reator pode ser algo tão simples como um béquer, usado em um laboratório químico, ou um sistema que requer inúmeros cuidados, que processa várias toneladas de material em uma única batelada e se encontra em uma indústria sofisticada. Microreatores, por sua vez, são sistemas miniaturizados que apresentam características únicas. A revisão das características destes dispositivos, feita por MELLO [1], revela como inegável vantagem a grande relação entre a superfície e o volume destes, o que facilita a transferência de calor. Além disso a proximidade da superfície impede, em reações de difícil controle, como as explosivas, a formação de radicais livres em grande quantidade. O tempo de residência também é adequado, porém as dimensões reduzidas favorecem o bloqueio do fluxo. Por fim, o custo de testes nestes dispositivos é bem menor do que os realizados em equipamentos convencionais de laboratório [2,3].

Muito embora microreatores possuam vários formatos, é muito comum o uso de microcanais [4]. Neste caso trata-se da construção em paralelo de vários canais com dimensão normalmente entre 0,25mm e

5mm [5]. O material de fabricação é bem variado, por exemplo, capilares [6] de quartzo ou sílica [7], recobertos principalmente por metais ou óxidos [8,9,10], zeolita [11,12], nanotubos de carbono [13], etc.

Dentre as inúmeras reações que podem ser avaliadas em microreatores encontra-se a catálise, tanto em fase líquida quanto gasosa. O dispositivo normalmente corresponde a um pequeno tubo de vidro preenchido com catalisador, mas em sistemas miniaturizados é comum a produção de uma depleção em um substrato – em geral silício – que é aquecido por resistências depositadas no lado oposto, e os catalisadores são normalmente metais e seus óxidos. Cobre, por exemplo, apresentou boa taxa de conversão de metanol (40%) mesmo a baixa temperatura (232°C) [14]. Os testes de catálise são mais comuns na fase gasosa e catálise de compostos orgânicos por metais é comum, por exemplo para hidrogenação de benzeno [15,16,17], ciclohexeno, etc. [18]. Assim, foi objetivo deste trabalho a fabricação de microreatores e testes de adsorção, etapa fundamental para ocorrer a catálise.

É interesse que o dispositivo apresente 1) *design* simples, para evitar que fenômenos secundários, tais como capilaridade, sejam muito evidentes; 2) baixo custo e facilidade de construção, o que permite rápida reposição para novos testes e, 3) que a adsorção seja mais dependente das propriedades químicas da superfície do que de outras características desta, tais como rugosidade. Testou-se como dispositivo uma cavidade selada, já descrita anteriormente [19] para testes de adsorção. Contudo, tal dispositivo não havia sido simulado ou testado quanto a importantes características, tais como limite de detecção.

2. Materiais e Métodos

2.1. Produção dos microreatores

As cavidades seladas utilizadas como microreatores são esquematizadas na Figura 1 sem a adição das conexões de entrada/saída. Estas estruturas foram construídas com altura de 125µm, 250µm e 500µm, portanto apresentam área da ordem de 10cm² e volume entre 0,06 cm³ e 0,25cm³. Portanto, a relação área/volume varia entre 41 cm⁻¹ e 160cm⁻¹. Contudo, apenas na base deposita-se filme adsorvente.

Os materiais de construção são: silício como substrato, *Low fired Co-fired Ceramic* (LTCC) para produção dos lados do reator e selagem com vidro. As conexões de entrada/saída são tubos de polietileno. As etapas de fabricação seguem o procedimento:

- 1.corte de silício e vidro em quadrados de 30mm de lado;
- 2.corte de círculo com 25mm de diâmetro em LTCC de 125 μ m de espessura;
- 3.confecção com furadeira de entrada/saída com 2mm de diâmetro no vidro;
- 4.umedecimento do silício com acetona e posicionamento mecânico da(s) fita(s) de LTCC sobre o silício;
- 5.umedecimento do vidro com acetona e posicionamento mecânico sobre a última fita de LTCC;
- 6.colagem dos tubos de entrada/saída com cola epóxi.

Para testes de adsorção, depositou-se cobre [19] por *electroless plating* sobre o silício.

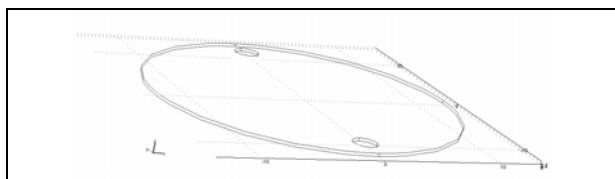


Figura 1 – Esquema das cavidades seladas utilizadas como microreatores.

2.2. Avaliação dos microreatores

Os microreatores foram testados em um sistema de detecção por microbalança de quartzo (QCM) [20]. O fluido carregador é nitrogênio (10 mLpadrão/min) e o reagente é inserido na forma de vapor e em pulsos pela injeção de aproximadamente 10 μ g de material. A remoção do reagente adsorvido pode ocorrer com uso de nitrogênio ou por aquecimento a 300°C.

2.3. Materiais

Os materiais utilizados são: silício tipo p, <100>, 10-20 Ω .cm, de 3” de diâmetro (Silicon Sense, EUA), vidro pirex® de 2mm de espessura (Vidrog Ltda, Brasil), LTCC (125 μ m de espessura, Du Pont, EUA), n-hexano P.A. (Casa Americana Ltda, Brasil) e nitrogênio (White Martins, Brasil).

2.4. Simulação das estruturas

A simulação das cavidades seladas considerou que estas têm diâmetro 25mm e os orifícios de entrada e saída foram posicionados o mais próximo possível da borda ou a 1 mm de distância desta. Os orifícios foram simulados com diâmetro interno de 1 mm e 2,5mm. A temperatura foi considerada ambiente. A espessura da cavidade foi suposta de 125 μ m, 300 μ m e 500 μ m. As simulações utilizaram construção 3D da estrutura para 250 μ m e 500 μ m. Nestas condições são necessários 39 mil e 45 mil elementos da malha, respectivamente, para simulação. Para 125 μ m, contudo, o número de elementos é excessivo e a simulação não é possível, utilizando-se, deste modo, construção 2D. Essa aproximação é válida considerando-se a pequena espessura do dispositivo. O dispositivo foi simulado usando Fem Lab 3.2® e computador Pentium IV com plataforma de 2,4 GHz, 2 GB de RAM.

3. Resultados e discussão

Este item apresenta os principais resultados obtidos por simulação seguidos da confirmação experimental do comportamento obtido.

3.1. Simulação das estruturas

Quanto ao comportamento do fluido, a Figura 2 apresenta as linhas de velocidade obtidas por simulação 2D quando os orifícios de entrada/saída estão próximos da borda mas diferem de tamanho (Figura 2A com 2,5mm e Figura 2B com 1mm) ou se afastam ligeiramente (Figura 2C com orifício a 1mm da borda). Para todas as situações, mas principalmente devido à proximidade da entrada/saída da borda da câmara de reação, vórtices são formados em várias regiões, mas nenhum caminho preferencial é evidenciado em qualquer situação.

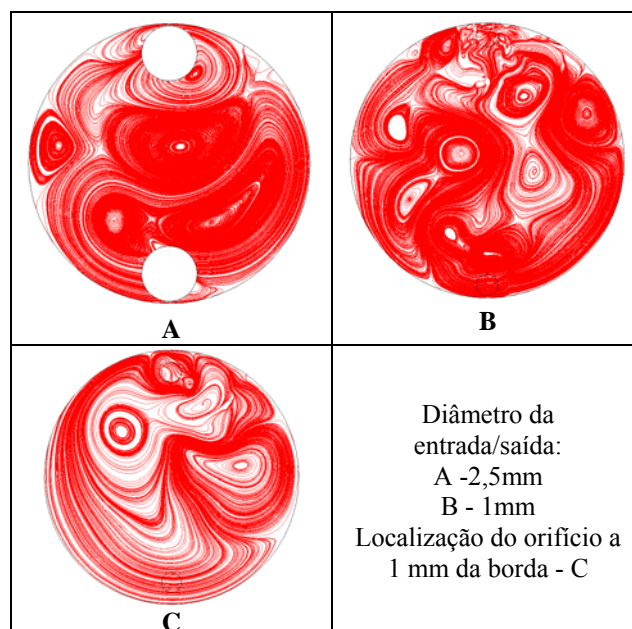


Figura 2 – Simulação 2D das cavidades. Linhas de velocidade obtidas quando os orifícios de entrada/saída diferem de tamanho ou da proximidade da borda.

Para 300 μ m de espessura da câmara, caminhos preferenciais são evidentes e a influência da proximidade ou não da entrada/saída do reagente em relação à borda da câmara de reação, ou mesmo o diâmetro dos orifícios, é muito pequena. Para 500 μ m de espessura os resultados são semelhantes e a Figura 3 apresenta resultados típicos.

Caminhos preferenciais devem ser evitados em reatores já que dificultam a mistura de produtos, podem diminuir o tempo de residência, etc., ou seja, prejudicam o desempenho do sistema. Assim, a melhor opção de microreator é com espessura de 125 μ m.

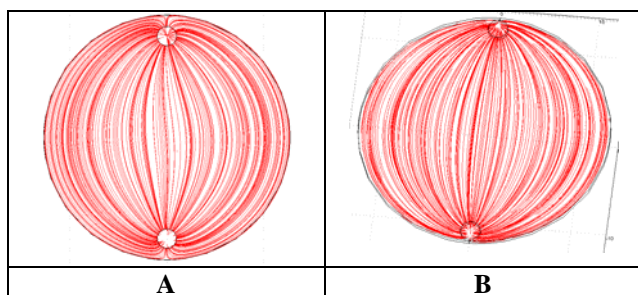


Figura 3 – Simulação 3D das cavidades com 300µm (A) e 500µm (B). Linhas de velocidade obtidas com os orifícios de entrada/saída próximos ou distantes da borda.

3.2. Testes dos microreatores

Os testes utilizando n-hexano foram aplicados em microreatores com ou sem filme de cobre sobre o silício e a Figura 4 apresenta medida típica para cavidade com 125µm de espessura. Observa-se que a saída do reagente sem a adição da estrutura é rápida (cerca de 30s), a inclinação abrupta no início da saída indica que a maioria do reagente é removida rapidamente (60% em 1 minuto) e a curva gaussiana que se segue é inerente ao equipamento, que possui válvulas e conexões que induzem a espaços mortos e dificultam o fluxo. A adição da cavidade aumenta o tempo para o início da saída do reagente, por aumentar o caminho e a perda de carga, porém, como o formato da curva é semelhante, não há indicação da adição de volumes mortos que dificultem a saída de reagente, por fim, a cavidade com filme de cobre apresenta uma inclinação menos abrupta e maior tempo para início de remoção do reagente, ou seja, não só a perda de carga como também a adsorção influem no processo e apenas 40% do reagente foi removido após 1 minuto. Portanto, esta estrutura é útil para teste de adsorção com fluidos gasosos e seu comportamento pode ser explicado pelos resultados obtidos com a simulação.

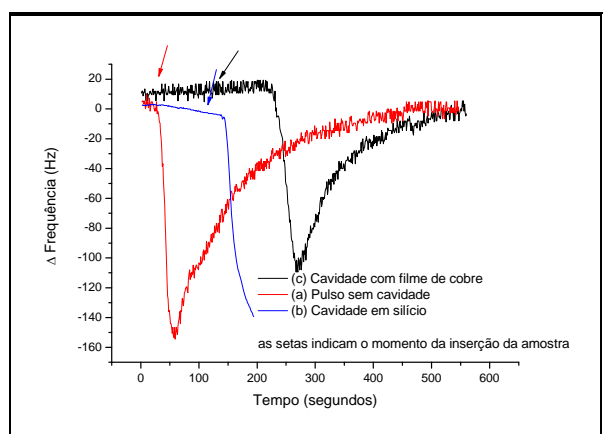


Figura 4 – Medida típica por microbalança de quartzo (a)sem cavidade e com cavidade (b)sem ou (c)com filme de cobre depositado.

Os microreatores com 250µm e 500µm apresentam grande facilidade de saída de reagente e o início das

curvas não diferem significativamente da curva obtida utilizando-se apenas o sistema, como pode ser visto na Figura 5A para cavidade de 500µm.

O aquecimento da cavidade permite que ocorra alguma dispersão e o fluido não se comporte mais como uma frente de propagação. A Figura 5B apresenta resultado típico para cavidades com filme de cobre aquecidas a 300°C. Na figura é possível observar que o pulso tem pico na intensidade próxima a 100 Hz, o que é da mesma ordem do obtido anteriormente, porém a curva é mais suave em seu início e a gaussiana é mais aberta. Após a adição do pulso, o aquecimento permite avaliar como ocorre a desorção e é possível observar que o pico é bem mais simétrico quando a cavidade é apenas aquecida, isto é, não existe a rápida saída de uma quantidade considerável de reagente, pois o processo é aleatório (*eddy diffusion*). O tempo total para remoção do produto adsorvido é dependente do fluxo de nitrogênio utilizado. Também é possível perceber que o tempo para a saída do fluido é pequeno se comparado à cavidade sem aquecimento.

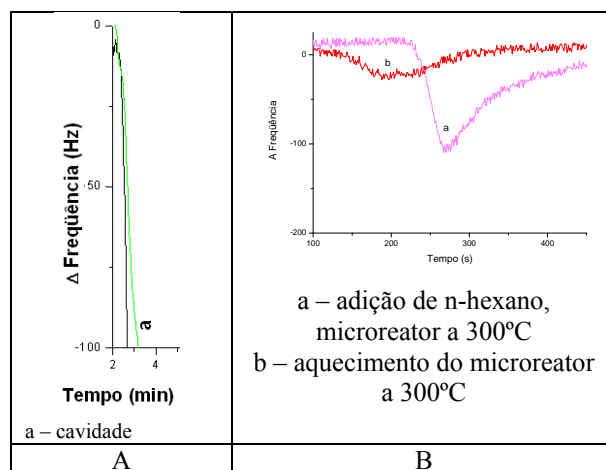


Figura 5 – Avaliação por QCM do comportamento dos microreatores: (A)adição de n-hexano na cavidade de 500µm comparada ao sistema isolado; (B) aquecimento a 300°C das cavidades de 125µm.

Portanto, o sistema permite a adsorção de pequenas quantidades de cobre (<10µL) e é útil para testes de adsorção.

Devido às características catalíticas do filme de cobre [21], o aquecimento dos microreatores pode mudar a tonalidade da superfície. A análise visual da cavidade de 125µm após vários ciclos de uso permite verificar um padrão de cor semelhante ao encontrado na respectiva simulação. A variação de cor decorre da adsorção e reação do produto, que favorece a formação de carbono. Portanto, o reagente utilizado, no presente caso n-hexano, foi preferencialmente adsorvido em determinadas regiões e sofreu posterior reação, permitindo a coloração do filme. A Figura 6 apresenta fotos da superfície de dois microreatores distintos após o uso.

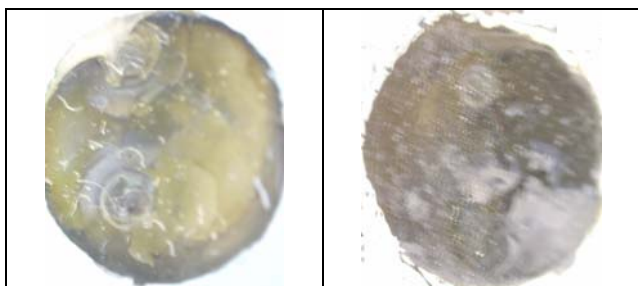


Figura 6 – Fotos de dois microreatores distintos após uso.

O uso dessas estruturas para ensino é bastante adequado, devido à facilidade de produção destas. Assim, um modelo qualitativo para os resultados obtidos pode ser esquematizado e um desenho explicativo é proposto na Figura 7. O comportamento é descrito nesse modelo como segue. Devido à baixa vazão, o pulso de n-hexano injetado no fluxo contínuo de nitrogênio comporta-se como uma “frente” havendo pouca ou nenhuma dispersão para os lados (Figura 7A). Ao encontrar a “constrição”, decorrente da existência da cavidade, uma pequena parte do fluido se dispersa, muito embora a grande maioria ainda percorra o caminho em um só bloco. O uso do filme de cobre, devido à adsorção, favorece ainda mais essa aparente distorção na frente (Figura 7B). Adicionando aquecimento, aumenta a dispersão significativamente dentro da cavidade e o fluido não mais a deixa como uma frente (Figura 7C). Portanto, este dispositivo é útil para testes de catalise, mas é preciso considerar que o limite de detecção deverá ser maior devido à dispersão na cavidade.

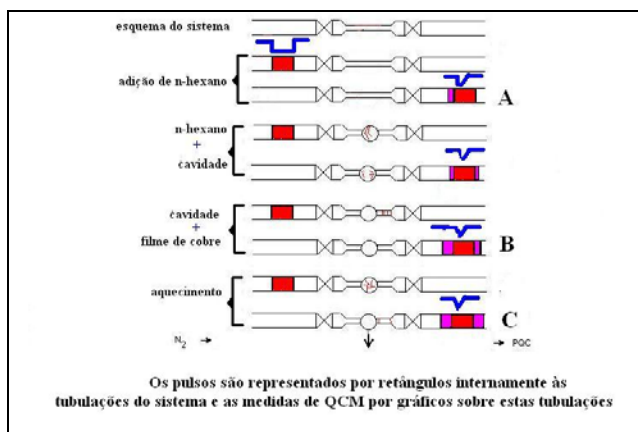


Figura 7 – Modelo qualitativo e esquemático para os resultados obtidos.

4. Conclusões

Este trabalho demonstrou as vantagens de utilizar como microreator um dispositivo simples, barato e de fácil construção. Seu uso não precisa se limitar ao teste de filmes, aqui demonstrado, e pode ser de grande valia também no ensino.

Diferentemente da maioria das configurações encontradas na literatura para microreatores, que se baseia primordialmente em microcanais, este trabalho

mostrou as vantagens de se usar uma depleção. Muito embora tal depleção apresente relação área/volume menor do que a encontrada em microcanais, a configuração em depleção diminui os efeitos secundários, tais como os de capilaridade, e portanto, os facilita a realização de testes de adsorção.

A simulação, que mostrou grande convergência com os resultados experimentais, aponta também as vantagens de se utilizar uma entrada/saída de pequenas dimensões e muito próxima da borda da depleção. Nestas condições não se observa a existência de caminhos preferenciais, desde que a espessura da depleção seja limitada, e, portanto, a mistura ou mesmo a adsorção de reagentes será privilegiada.

Neste dispositivo, pequenas amostras, da ordem de alguns μL , são facilmente detectadas e a variação de suas quantidades na saída permite avaliar não só a ocorrência de adsorção como também de reação. Por fim, o modo de saída dos reagentes em função do tempo explica o comportamento do fluido. Portanto, há usos possíveis tanto didáticos como de pesquisa aplicada para este conjunto experimental.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Mello, R. Wootton, **But what is it good for? Applications of microreactor technology for the fine chemical industry. Review developments in microreactor technology**, Lab. Chip, Vol. 2, p. 7N–13N, 2002.
- [2] R. S. Besser, et. al, **Microdevice-Based System for Rapid Catalyst Development**, [http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0001_imret%20v_besser%20\(17\).pdf](http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0001_imret%20v_besser%20(17).pdf)
- [3] K. F. Jensen, **Microreaction engineering: is small better?** Chem. Eng. Science, vol. 56, p. 293-303, 2001.
- [4] A. Rouge, B. Spoetzel, K. Gebauer, R. Schenk, A. Renken, **Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol**, Chem. Eng. Sci. Vol. 56, No. 4. p. 1419, Fev. 2001.
- [5] Editorial, **The microchannel revolution**, Focus on Catalysts Vol. 2005, No. 2, p. 1-2, Fev. 2005.
- [6] J. Bravo, A. Karim, T. Conant, G. P. Lopez, A. Datye, **Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers**, Chem. Eng. J., Vol. 101, No. 1-3, p. 113-121, Ago. 2004.
- [7] S. Mukherjee, M. K. Hatalis, M.V. Kothare, **Water Gas Shift Reaction in a glass microreactor** Catalysis Today Vol. 120, No. 1, p. 107-120, Jan. 2007.
- [8] A. Stefanescu, A. C. van Veen, C. Mirodatos, J. C. Beziat, E. Duval-Brunel, **Wall coating optimization for microchannel reactors**, Catalysis Today, Vol. 125, No. 1-2, p. 16-23, Jul. 2007.
- [9] O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert, **Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor**, Catalysis Today, Vol. 110, No. 1-2, p. 132-139, Dez. 2005.
- [10] Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Löwe, **Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—Primary screening and**

impact of gas additives, *Catalysis Today*, Vol. 125, No. 1-2, p. 81-87, Jul. 2007.

[11] O. de la Iglesia, V. Sebastián, R. Mallad, G. Nikolaidis, J. Coronas, G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, J. Santamaría, **Preparation of Pt/ZSM-5 films on stainless steel microreactors**, *Catalysis Today*, Vol. 125, No. 1-2, p. 2-10, Jul. 2007.

[12] G. Yang, X. Zhang, S. Liu, K. L. Yeung, J. Wang. **A novel method for the assembly of nano-zeolite crystals on porous stainless steel microchannel and then zeolite film growth**, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, Vol. 68, No. 1, p. 26-31, Jan. 2007.

[13] Y. Chin, J. Hu, C. Cao, Y. Gao, Y. Wang, **Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor**, *Catalysis Today*, Vol. 110, No. 1-2, p. 47-52, Dez. 2005.

[14] X. Yu, S. T. Tu, Z. Wang, Y. Qi, **Development of a microchannel reactor concerning steam reforming of methanol**. *Chem. Eng. J.* Vol. 116, No. 2, Pages 123-132, Fev, 2006.

[15] E. Dietzsch, et. al., The formation of cycloalkenes in the partial gas phase hydrogenation, http://www-user.tu-chemnitz.de/~edi/IMRETIV_PO_netz.pdf

[16] R. S. Besser, X. Ouyang, H. Surangalihar, **Hydrocarbon Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions in Microfabricated Catalytic Reactors**, [http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0002_chemengsc%20\(11\).pdf](http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0002_chemengsc%20(11).pdf)

[17] X. Ouyang, R. S. Besser, H. Surangalihar, **Experimental study of hydrocarbon hydrogenation and dehydrogenation reactions in silicon**, - *Chem. Eng. J.*, 2003 em [http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0002_chemengjournal%20\(1\).pdf](http://www.latech.edu/tech/engr/ifm/intranet/document%20archival/besser/0002_chemengjournal%20(1).pdf)

[18] J. Kobayashi, Y. Mori, K. Okamoto, R. Akiyama, M. Ueno, T. Kitamori, S. Kobayashi, **A Microfluidic Device for Conducting Gas-Liquid-Solid Hydrogenation Reactions**, *Science*, Vol. 304. No. 5675, p. 1305 – 1308, Mai. 2004.

[19] A. T. Carvalho, M. L. P. da Silva, A. P. Nascimento F^o, D. P. Jesus, S. G. Santos F^o, **Improvement on organic compound adsorption and/or detection by using metallic thin films deposited onto highly rough silicon substrates**, *Sensors and Actuators B*, Vol. 108, p. 947-954, 2005.

[20] L. C. dos Santos, dos; F. P. Beraldo, L. F. Hernandez, R. A. M. Carvalho, M. L. P. da Silva, **Desenvolvimento de testes semi-automatizados de miniestruturas**, *Rev. Bras. de Aplicações de Vácuo*, Vol. 25, No. 2, p. 75-81, 2006.

[21] A. T. de Carvalho, R. R. Lima, L. M. Silva, E. Fachini, M. L. P. da Silva, Nanostructured copper thin film used for catalysis, *Sensors and Actuators B*, 2007 em doi:10.1016/j.snb.2007.07.131

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq, pelo apoio financeiro e a A. P. Nascimento F^o pela colaboração nas medidas de QCM.