



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS  
QUÍMICOS

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DO LASER CO<sub>2</sub> NA PRODUÇÃO DE  
RESINA EPÓXI EM MICROREACTORES**

Autora: Natalia Lorena Parada Hernández  
Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho  
Co-Orientador: Dr. André Luiz Jardim

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo  
Setembro 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

P211e Parada Hernández, Natalia Lorena  
Estudo e avaliação da aplicação do laser CO2 na  
produção de resina epóxi em microreatores / Natalia  
Lorena Parada Hernández. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, Andre Luiz  
Jardini.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Resinas epóxi. 2. Cinética. 3. Processos químicos  
- Síntese. 4. Laser. 5. Fluidodinâmica computacional  
(CFD). I. Maciel Filho, Rubens. II. Jardini, Andre Luiz.  
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study and evaluation of CO2 laser application in the  
epoxy resin production in microreactors

Palavras-chave em Inglês: Epoxy resin, Kinetics, Chemical processes -  
Synthesis, Laser, Computational fluid dynamics  
(CFD)

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

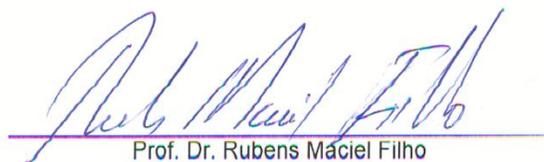
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia, Paula Sbaite  
Duarte dos Santos

Data da defesa: 28/09/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Natalia Lorena Parada Hernández e aprovada em 28 de Setembro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

  
Profa. Dra. Cecilia Amélia de Carvalho Zavaglia

  
Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.



Handwritten signature in blue ink, appearing to read "Paulo Maia Filho".

---

Orientador

## RESUMO

O estudo das resinas epóxicas é de grande interesse científico e tecnológico devido à versatilidade apresentada por estes materiais. Esta versatilidade é o resultado das diferentes reações químicas envolvidas e das características físico-químicas dos diferentes endurecedores, catalisadores e reagentes que possibilitam diferentes processos e combinação de propriedades objetivando aplicações específicas. A resina epóxi obtida a partir de epícloridrina e bisfenol A, o diglicidil éter de bisfenol A, continua sendo um intermediário importante na tecnologia da resina epóxi. Os microreatores tem provado melhorar a distribuição da massa molar dos polímeros sintetizados dentro destes microaparelhos, isto como consequência das altas taxas de transferência de calor e massa e da mais rápida e melhor mistura apresentada nos microcanais graças à diminuição do tamanho.

Levando isto em conta, foi estudada a síntese da resina epóxi em microreatores usando o laser na polimerização rápida da resina dentro destes pequenos reatores. Para o desenvolvimento do projeto foi estudada a síntese da resina em escala laboratorial e calculados os parâmetros cinéticos da reação de obtenção da resina epóxi líquida. O projeto de microreatores requer o conhecimento do comportamento da mistura dentro dos microcanais destes aparelhos, razão pela qual se fez uso da fluido dinâmica computacional, CFD, o qual permitiu a avaliação da mistura dos reagentes dentro das configurações testadas neste trabalho, uma configuração tipo T e tipo Y.

***Palavras chaves: Resinas epóxi, Cinética, Processos químicos-Síntese, Laser, Fluido Dinâmica Computacional (CFD).***

## **ABSTRACT**

Epoxy resin study is of a great scientific and technologic interest due to the versatility showed for these materials. This versatility is the result of different chemical reactions involved and the physical-chemical characteristics of the several hardeners, catalysts, and reagents that make possible uncountable process and properties combination objectify specific applications. Epoxy resin from epichlorohydrin and bisphenol-A continues being an important intermediary in the epoxy resin technology. Microreactors have shown to improve molecular weight distribution of the synthesized polymer within these microdevices; this can be explained by the high heat and mass transfer fluxes, and the faster and better mixture shown in the microchannel due to the size reduction.

In this context, the epoxy resin synthesis was studied using a laser in the rapid polymerization of the resin within these small reactors. It was studied the resin synthesis in laboratorial scale and calculated the kinetic parameters of the liquid epoxy resin obtaining reaction. Since microreactor design requires knowing the mixture behavior in the microchannels, computational fluid dynamics (CFD) was used in order to evaluate the mixture grade of the reagents for the tested configuration in this work, the “T” and “Y” configuration types.

***Key Words: Epoxy resin, Kinetics, Chemical processes - Synthesis, Laser, Computational Fluid Dynamics (CFD)***

# ÍNDICE

RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
ÍNDICE DE TABELAS .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
NOMENCLATURA .....	xi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1 POLÍMEROS.....	3
2.1.1 Estrutura e Propriedades dos Polímeros: .....	3
2.1.2 Massa Molar .....	4
2.1.3 Polimerização .....	6
2.2 RESINAS EPÓXI .....	7
2.2.1 Estrutura .....	8
2.2.2 Síntese .....	9
2.2.3 Diglicidil Éter de bisfenol A (DGEBA) .....	12
2.2.4 Cinética de Reação .....	16
2.2.5 Resinas epóxi curadas .....	24
2.2.6 Caracterização de Polímeros .....	24
2.2.7 Aplicações .....	29
2.3 MICROREATORES.....	32
2.3.1 Vantagens do uso de Microreatores .....	33
2.3.2 Tipos de Microreatores .....	35
2.3.3 Modelagem e Simulação de Microreatores .....	44
2.3.4 ANSYS .....	46
2.3.5 Técnicas de Fabricação.....	50
2.4 TECNOLOGIA LASER.....	52
2.4.1 Laser de Fibra bombeado por diodos .....	53
2.4.2 Propriedades do Laser .....	53
3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	56

3.1	Matéria Prima.....	57
3.2	Síntese da Resina Epóxi Líquida .....	57
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA .....	59
3.3.1	Espectroscopia Infravermelha .....	59
3.3.2	Método Padrão para o Conteúdo Epóxico das Resinas .....	60
3.3.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	63
3.4	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO.....	64
3.4.1	Obtenção dados experimentais .....	64
3.4.2	Tratamento dos Dados Experimentais.....	67
3.5	SIMULAÇÕES FLUIDODINÂMICAS COMPUTACIONAIS (CFD).....	68
3.5.1	Caracterização Experimental dos Fluxos de Trabalho do Simulador	69
3.5.2	Construção da geometria e da Malha.....	69
3.5.3	Casos de Estudo e Análise de Resultados .....	70
3.6	OBTENÇÃO DA RESINA NO MICROREATOR.....	71
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
4.1	Espectroscopia de Infravermelho .....	73
4.2	Conteúdo Epóxi da Resina.....	75
4.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	75
4.4	Cinética da Resina Epóxi Líquida .....	77
4.4.1	Estimativa das Constantes Cinéticas.....	78
4.4.2	Energia de ativação e Fator de frequência .....	80
4.5	Fabricação do Microreator .....	81
4.5.1	Fabricação do Microreator em quartzo .....	85
4.6	Simulações em CFD .....	86
4.6.1	Geometria e Malha .....	86
4.6.2	Casos de Estudo .....	89
4.7	Síntese da Resina no Microreator .....	94
4.7.1	Análise no DSC da resina obtida no microreator .....	96
5.	CONCLUSÕES .....	99
6.	SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	102
7.	REFERÊNCIAS.....	103

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismos e modelos cinéticos da formação da resina epóxi extraídos da literatura. ....	20
Tabela 2. Tamanho aproximado da amostra segundo peso epóxi esperado.....	61
Tabela 3. Dados fornecidos ao simulador para os casos de estudo. ....	70
Tabela 4. Dados de velocidades fornecidos ao simulador. ....	70
Tabela 5. Atribuição proposta para as bandas NIR da resina epoxídica [67, 68]..	73
Tabela 6. Cálculos Conteúdo Epóxi da Resina (concentração do ácido padronizado 0,1431 N).....	75
Tabela 7. Energia de Ativação e Fator de Frequência. ....	81
Tabela 8. Características da Malha do microreator tipo “T” .....	87
Tabela 9. Características da Malha do Reator tipo “Y” .....	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Anel de oxirano. ....	9
Figura 2. Mecanismo de síntese da resina epóxi. ....	10
Figura 3. Obtenção de diglicidil éter de bisfenol A .....	13
Figura 4. Aplicações e Características das Resinas Epóxi .....	30
Figura 5. Representação esquemática de contato de fases líquida e gasosa em uma configuração de filme descendente[39]. ....	38
Figura 6. Aparelho microfluídico para a ATRP do HPMA, Microreator com microcanais de 500 $\mu\text{m}$ $\times$ 600 $\mu\text{m}$ , implementado com uma pequena barra magnética para atingir a mistura. ....	40
Figura 7. Diagrama esquemático de selecionados princípios de micromistura ativa e passiva [51] .....	42
Figura 8. Microreator com canais em ômega [52] .....	43
Figura 9. Região de fluxo de uma tubária é discretizada em um set finito de volumes de controle. ....	46
Figura 10. Elementos de volume usados na FEA. ....	47
Figura 11. Etapas para simulação em ANSYS.....	47
Figura 12. Critério para medir a qualidade da malha. ....	48
Figura 13. Configuração de um laser de fibra simples. A luz de bombeio é iniciada desde o lado esquerdo em direção a um espelho dicróico dentro do centro da fibra dopada. A luz de laser gerada é extraída no lado direito [65]. ....	53
Figura 14. Metodologia usada para o desenvolvimento do Projeto .....	56
Figura 15. Montagem para síntese da resina .....	57
Figura 16. Filtração da Resina .....	58
Figura 17. Rotoevaporador.....	59
Figura 18. Espectrômetro One FT-IR da Perkin Elmer.....	59
Figura 19. Cambio de cor no ponto de equivalência da titulação. ....	62
Figura 20. Foto do Calorímetro diferencial de varredura DSC 823e pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP. ....	63
Figura 21. Sensor do DSC 823e .....	64

Figura 22. Montagem para analisar a cinética da reação.....	65
Figura 23. Descrição das etapas usadas para estudo da cinética da reação de obtenção da Resina Epóxi.....	67
Figura 24. Etapas seguidas para realizar as simulações em FLUENT. ....	68
Figura 25. Laser de fibra Yb bombeado por diodos, modelo YLR-40 da IPG Photonics, pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.....	71
Figura 26. Bomba de Seringa Samtronic 670.....	72
Figura 27. Pirômetro usado para o monitoramento da temperatura dentro do microreator. ....	72
Figura 28. Espectros FT-NIR (6500 a 4400 $\text{cm}^{-1}$ ) da Resina epoxídica sintetizada (línea vermelha) e a Resina Comercial. ....	74
Figura 29. Conversão vs Tempo para diferentes taxas de aquecimento. ....	76
Figura 30. Dados Experimentais obtidos para o NaOH.....	77
Figura 31. Concentração do hidróxido de sódio com o tempo. ....	78
Figura 32. Perfis teóricos de Concentração dos grupos funcionais envolvidos na reação de síntese da resina. ....	79
Figura 33. Regressão Linear .....	80
Figura 34. Microreator 1. (a) peças, (b) microreator montado [62].....	82
Figura 35. Microreator 2. (a) peças, (b) microreator montado [62].....	82
Figura 36. Máquina FDM da Stratasys Inc [62]. ....	83
Figura 37. Protótipos construídos na Z-Corporation [62].....	83
Figura 38. Máquina Z Corporation.....	84
Figura 39. Micromisturadores em vidro e quartzo [62]. ....	86
Figura 40. Dimensões dos Microreatores tipo "Y" e "T" usadas nas simulações. .	86
Figura 41. Detalhe da malha criada para o microreator tipo "T".....	87
Figura 42. Índice de Skewness da Malha do Microreator tipo "T". ....	87
Figura 43. Detalhe do malhado criado para o microreator tipo "Y".....	88
Figura 44. Índice de Skewness da Malha do Microreator tipo "Y". ....	89
Figura 45. Contorno da Fração Mássica da Mistura 2 no microreator tipo "Y" para uma razão de velocidade de 0,0705 (esquerda) e 1 (direita) .....	90

Figura 46. Contorno de velocidade no microreator tipo "Y" para uma razão de velocidade de 0.0705 (esquerda) e 1 (direita). .....	91
Figura 47. Contorno de fração mássica da mistura <sup>2</sup> no microreator tipo "T" para uma razão de velocidade de 0,0705 (esquerda) e 1 (direita) .....	92
Figura 48. Contorno de velocidade dentro do microreator tipo "T" .....	93
Figura 49. Montagem para a síntese da resina no microreator usando o Laser de CO <sub>2</sub> .....	94
Figura 50. Montagem para síntese da resina no microreator usando o laser de fibra Yb.....	95
Figura 51. Tamponamento apresentado no canal de síntese do microreator (direita) em comparação com o microreator vazio (esquerda). .....	96
Figura 52. Caracterização Térmica da Resina líquida e da amostra obtida no microreator.....	97
Figura 53. Caracterização Térmica dos Reagentes. ....	98

## NOMENCLATURA

n ou DP	grau de polimerização
$\overline{M}_n$	massa molar média numérica
$\overline{M}_w$	massa molar média por peso
$n_i$	numero de moléculas da classe i
$M_i$	massa molar de classe i
DGEBA	diglicidil éter de bisfenol A
ECH	epicloridrina
K	constante cinética de reação
NaOH	hidróxido de sódio
LM	Levenberg-Marquardt
EEW	Peso equivalente em epóxi
FTIR	Espectroscopia Infravermelha
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DETA	Dietilenotriamina
LOPCA	Laboratorio de Otimização, Projeto e Controle Avançado
FEA	Análise de elementos finitos
NIR	Infravermelho Próximo
E	energia de ativação (kJ/mol))
A	Fator de frequência (s-1)

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo das resinas epóxi é de interesse científico e tecnológico devido à versatilidade apresentada por estes materiais. Esta versatilidade é fruto das diferentes reações químicas envolvidas e das características físico-químicas dos diversos agentes de cura, catalisadores, e reagentes que possibilitam inúmeras combinações de processamentos e propriedades objetivando aplicações específicas.

Um microreator é um reator químico de pequenas dimensões. Os microreatores estão ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento. A teoria mostra que estes reatores podem ser usados com vantagem para reações perigosas, reações fortemente exotérmicas em que podem ocorrer pontos quentes, e em análises químicas portáteis. Os microreatores podem ser combinados em paralelo para produzir quantidades maiores de produto. No entanto, como a reação ocorre em dispositivos fechados, o perigo de um reagente ou produto se libertar está limitado.

Como a razão área de contato / volume é alta, o calor de reação dissipa-se rapidamente e os pontos quentes são evitados. As altas taxas de transferência de calor permitem um eficiente controle da temperatura, permitindo a condução praticamente ou próxima das condições isotérmicas de reações fortemente exotérmicas. Por outro lado, as pequenas dimensões dos canais de fluxo asseguram uma rápida e completa mistura dos reativos. É possível conduzir reações explosivas ou cobrir intervalos de temperatura e pressão que resultariam bastante perigosas em plantas convencionais. Estes reatores podem ser aplicados ao controle de processos químicos, testes em reações catalíticas, sensores bioquímicos, micro dispositivos com canais para análise química de

fluídos e gases, e ambientes sujeitos a altas temperaturas, como micro combustor de células combustível, e micro gerador termoelétrico.

Aproveitando as vantagens apresentadas pelos microreatores e levando em conta a importância comercial das resinas epóxi, foi o objetivo principal deste trabalho, estudar a síntese da resina epóxi em microreatores usando o laser como fonte de calor para a reação.

É assim que se podem encontrar neste trabalho, as condições para a síntese da resina epóxi em escala laboratorial, assim como os parâmetros cinéticos da reação de obtenção. Também são apresentados os contornos de velocidade, pressão e fração mássica obtidos nas simulações usando ANSYS FLUENT para conhecer com antecedência aos experimentos, o comportamento de mistura dos reagentes dentro dos canais do microreator, obtendo deste modo as melhores condições de síntese. Finalmente, foi feita a montagem para a produção da resina líquida no microreator usando o laser para levar a mistura à temperatura de reação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica do trabalho. Abordam-se os principais aspectos relacionados ao tema de estudo proposto, como Resinas epóxi, microreatores e laser de CO<sub>2</sub>.

### 2.1 POLÍMEROS

Um polímero (das palavras gregas *poly-* “muitos” e *-mer* vem de *meros*, que significa “parte” ou “membro”.) é uma grande molécula constituída pela repetição de muitas unidades pequenas ligadas por ligações covalentes, estas pequenas moléculas são chamadas de meros. O numero de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização (simbolizado como *n* ou DP), este é uma das características mais importantes das longas cadeias de moléculas que formam os polímeros [1]. Os polímeros são macromoléculas cuja massa molar pode atingir os milhões, na grande maioria dos polímeros industrializados, a massa molar encontra-se entre 10<sup>4</sup> e 10<sup>6</sup> g/mol.

#### 2.1.1 Estrutura e Propriedades dos Polímeros:

As características moleculares do polímero são de grande importância devido ao impacto que estas têm nas propriedades e desempenho do material polimérico. É por isto que ter conhecimento da estrutura molecular leva a um melhor entendimento das propriedades do polímero [1].

De acordo com a forma em que os átomos estão distribuídos e ligados, ou seja sua constituição pode-se ter polímeros lineares, ramificados ou reticulados;

sendo que um polímero linear é normalmente termoplástico e relativamente solúvel.

No caso dos polímeros ramificados, a quantidade de cadeias laterais pode ser bem pequena que não altera as propriedades do polímero formado, ou podem ser tantas que seja o fator principal influenciando propriedades tais como, solubilidade, ponto de amolecimento, etc.

Os polímeros reticulados consistem em longas cadeias ligadas dentro de uma rede tridimensional, esta estrutura é característica dos polímeros termorrígidos; a insolubilidade, infusibilidade, força e baixa extensão dos polímeros termoestáveis são atribuídos à grande quantidade de ligações cruzadas (reticulação) o que impossibilita separar os segmentos da estrutura [1].

### **2.1.2 Massa Molar**

Considera-se talvez uma das características mais importantes que diferencia os polímeros das espécies de baixa massa molar, é a existência de uma distribuição do comprimento da cadeia e, portanto, graus de polimerização e massas molares [2]. As interessantes e úteis propriedades mecânicas que estão unicamente associadas com materiais poliméricos são uma consequência da sua alta massa molar [3].

Todos os processos de polimerização levam a alguma forma de distribuição do tamanho da cadeia das moléculas, graças à natureza estatística de crescimento do polímero, à natureza da mesma distribuição, sendo uma função da química da reação de polimerização, o tipo de reator usado e as condições físicas durante o processo de polimerização [4]

Quando se tenta fazer uma medição da massa molar de um polímero, podem-se obter dois tipos de médias: a massa molar média numérica (number-average molecular weight) e a massa molar média por peso (weight-average molecular weight), os quais são função do método experimental usado.

Para todos os métodos (densidade de gás, crioscópico, ebulioscópico, pressão osmótica), a grandeza do efeito que é medido depende do número de moléculas em um volume de solvente dado, assim a massa molar obtido por estes métodos é a massa molar média numérica ( $\overline{M}_n$ ), a qual é representada pela expressão:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Sendo  $n_i$  é o número de moléculas de classe  $i$ ;  $M_i$  a massa molar de classe  $i$ .

A massa molar média por peso ( $\overline{M}_w$ ) depende da massa das moléculas do polímero em solução, é representada pela expressão:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

Esta é obtida por métodos como espalhamento de luz (*light scattering*) e método de viscosidade [5]

Para um polímero polidisperso (quando há variação nas massas molares) se tem:

$$\overline{M}_w > \overline{M}_n$$

Uma média da polidispersidade do polímero e o quociente entre estas duas massas molares ( $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ ) o qual será tanto maior quanto mais distinta forem as massas molares [6].

### **2.1.3 Polimerização**

Têm-se dois mecanismos cinéticos principais para a formação do polímero, reações de polimerização em cadeia e em etapas; o entendimento destes dois processos é essencial para desenhar e controlar apropriadamente reatores de polimerização [4].

Usualmente, os termos reação de condensação e de etapas são usados como sinônimos, assim como os termos reação de adição e de cadeia; este não é sempre o caso, já que a classificação em polímeros de adição e condensação é feita segundo a composição ou estrutura do polímero, enquanto a classificação etapa-cadeia é feita segundo o mecanismo da reação de polimerização [3].

Um polímero é classificado como um polímero de condensação se:

- na sua síntese está envolvida a eliminação de pequenas moléculas,
- ou este contém grupos funcionais como parte da cadeia do polímero
- ou a unidade que se repete carece de certos átomos que estão presentes no monômero ao qual este pode ser degradado.

Se o polímero não cumprir qualquer destes requerimentos, ele pode ser classificado como um polímero de adição [3].

Quanto aos mecanismos de polimerização, as reações em cadeia e em etapas diferem basicamente na quantidade de tempo requerido para completar o crescimento total das moléculas.

A polimerização em etapas ocorre por uma série de reações entre os grupos funcionais dos reagentes, na qual o tamanho da molécula aumenta a uma taxa lenta, passando de monômero a dímero, trímero, tetrâmero e assim em diante até eventualmente formar as grandes moléculas do polímero. Duas espécies de moléculas qualquer podem reagir ao longo da polimerização [3].

No caso da polimerização em cadeia as moléculas do polímero são produzidas quase imediatamente depois do início da reação, esta polimerização requer de um iniciador com um núcleo reativo que pode ser um radical livre, cátion ou ânion. A polimerização ocorre pela propagação do núcleo reativo devido à sucessiva adição de um grande número de monômeros em uma reação em cadeia, isto ocorre em segundos e, usualmente, em tempos menores. Neste caso o monômero pode reagir somente como o núcleo reativo, não com outro monômero. O crescimento da cadeia do polímero reduz a medida que o núcleo reativo é destruído por uma das muitas reações de terminação possíveis [3].

O polímero usado neste projeto, as resinas epóxicas, são classificadas como polímeros de condensação que reagem por uma série de reações em etapas.

## **2.2 RESINAS EPÓXI**

As resinas epóxi são provavelmente uma dos membros mais conhecidos da família dos polímeros termorrígidos. A preparação da primeira das resina epóxi

moderna baseada em bisfenol A foi patenteada em 1934 por Schlack na Alemanha. Não obstante, sua importância econômica foi reconhecida simultânea e independentemente por Castan da De Trey Frères, Ltd na Suíça e Greenle of Devoe & Reynolds nos Estados Unidos. Embora a patente básica de Castan foi concedida em 1943, a história tecnológica da epiclóridrina de bisfenol A começou em meados de 1947.

Sob as resinas epóxi se tem um grande interesse, mais que qualquer outra resina termorrígida disponível comercialmente; isto se deve à uma ampla variedade de reações químicas e materiais que podem ser usados na cura e as muitas diferentes propriedades que resultam [7].

A maioria das resinas epóxi curadas produzem um material termoestável com excelente resistência mecânica e tenacidade, notável resistência química e a corrosão, boas propriedades térmicas, adesivas e elétricas, na cura não há emissão de voláteis e a contração é baixa ou pouca; todas elas fazem parte de uma combinação única de propriedades não encontradas geralmente em qualquer outro material plástico.

O maior uso das resinas epóxi é em recobrimentos protetores (mais de 50%), o restante é usado em diferentes aplicações estruturais como: circuitos impressos ou PCB (printed circuit board) que são placas usadas para sustentar componentes eletrônicos, como agentes encapsulantes, fabricação de ferramentas, moldagem, fundição, pavimentação e adesivos.

### **2.2.1 Estrutura**

As resinas epóxi são uma classe importante de materiais poliméricos que se caracterizam pela presença de mais de um grupo epóxi ou oxirano Figura 1. O

grupo epóxi consiste em um anel de três membros, um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. O grupo pode estar no meio da molécula, mas usualmente é um grupo terminal.

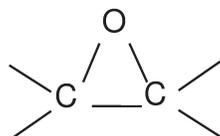


Figura 1. Anel de oxirano.

Por definição, as resinas epóxi referem-se a monômeros sem ligações cruzadas ou oligômeros que contêm grupos epóxi, mas na prática, o termo é usado livremente para incluir sistemas epóxi curados (reticulação) [8]. O grupo epóxi é altamente resistente na sua estrutura e reativo com muitas substâncias, especialmente com doadores de prótons.

Na nomenclatura, os termos epóxi e epoxide são geralmente usados para descrever o anel de oxirano; o termo glicidil é usado para descrever o grupo epóxi terminal. O prefixo é modificado pela palavra “éter”, “éster”, “amina”, etc de acordo com o grupo aderido ao terceiro átomo de carbono.

### 2.2.2 Síntese

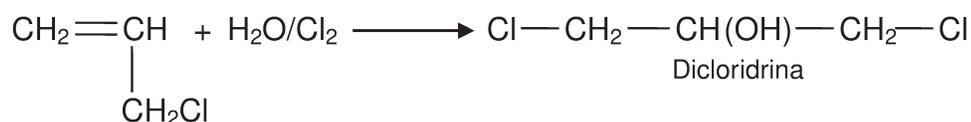
A maioria das resinas epóxi comercialmente importantes são preparadas pela reação de componentes com hidrogênios ativos como a epícloridrina, seguida de uma dehidrohalogenação, como se apresenta a seguir [8]:



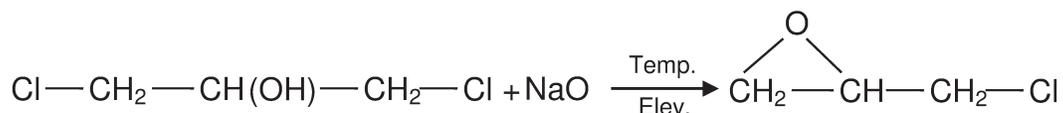
1. Cloração de propileno para formar o cloreto de alila



2. Reação do cloreto de alila com ácido hipocloroso produzindo dicloridrina de glicerol

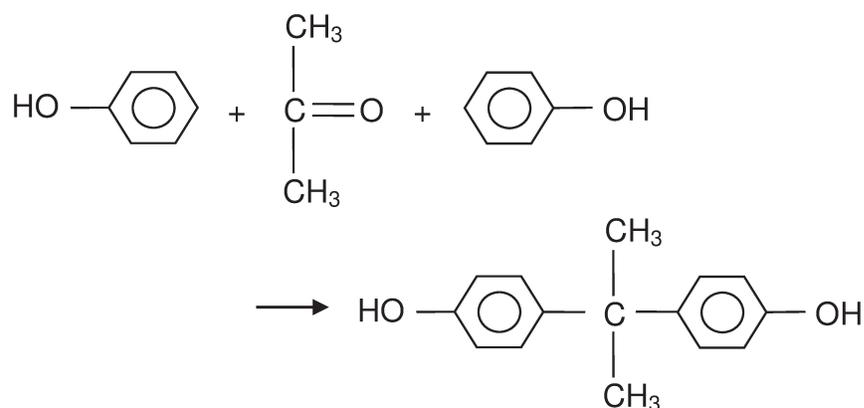


3. Finalmente, a dicloridrina é dehidroclorada por hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio:



### 2.2.2.1.2 Bisfenol A

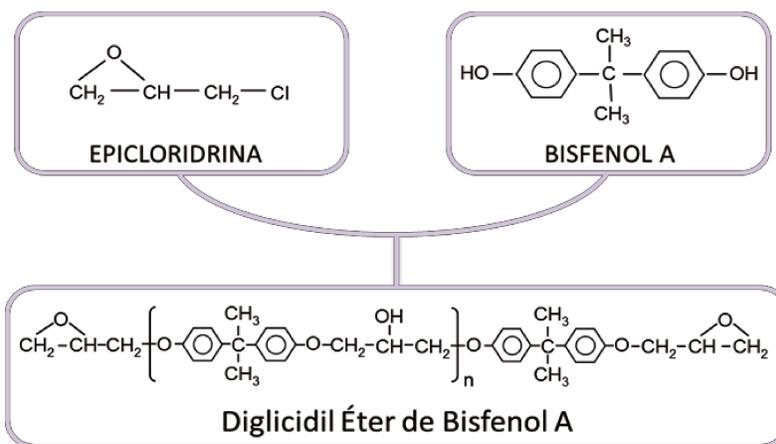
O bisfenol é preparado usando um catalisador ácido para reagir a acetona com o bisfenol em um processo fechado e contínuo em condições moderadas de temperatura e pressão [11].



Devido à disponibilidade do fenol e da acetona, e a fácil manufatura do bisfenol, este intermediário não é de alto custo, sendo esta uma das razões pela qual é preferido na produção de resinas epóxi. O maior consumo do bisfenol A está na produção das resinas de policarbonato (67% do consumo total) e resinas epóxi [12]

### 2.2.3 Diglicidil Éter de bisfenol A (DGEBA)

O intermediário mais importante na tecnologia da resina epóxi é a reação produto da epicloridrina (EHC) e bisfenol A, em outras palavras, o diglicidil éter de bisfenol A, cuja estrutura se apresenta abaixo:



**Figura 3. Obtenção de diglicidil éter de bisfenol A**

As resinas com uma média de unidades repetidas de  $0.1 < n < 0.6$  são líquidas e consistem em uma mistura de trímeros (1 unidade de bisfenol e 2 unidades de epóxi;  $n = 0$ ) e oligômeros de alta massa molar. Resinas com  $n > 2$  são sólidas [13]. O grau de polimerização “n” pode ser tão alto como 35, mas usualmente encontra-se entre 0 e 6, sendo 0 o monômero [14].

Muitas das resinas líquidas comerciais consistem essencialmente de diglicidil éter de bisfenol A de baixa massa molar ( $n \approx 0.2$ ) junto com pequenas quantidades de polímeros de alta massa molar, com viscosidades de 11.000-16.000 MPa s a 25°C e um peso equivalente em epóxi de 188 [8].

Já que a massa molar da resina pode-se aumentar diminuindo a razão epicloridrina/bisfenol A (2 mols de EHC:1mol bisfenol) [15], é aconselhável usar um excesso de epicloridrina, geralmente 2 a 3 vezes a quantidade estequiométrica para assim obter uma maior produção de diglicidil éteres (aproximadamente 70% do produto da reação), além de evitar a produção de produtos de condensação [7].

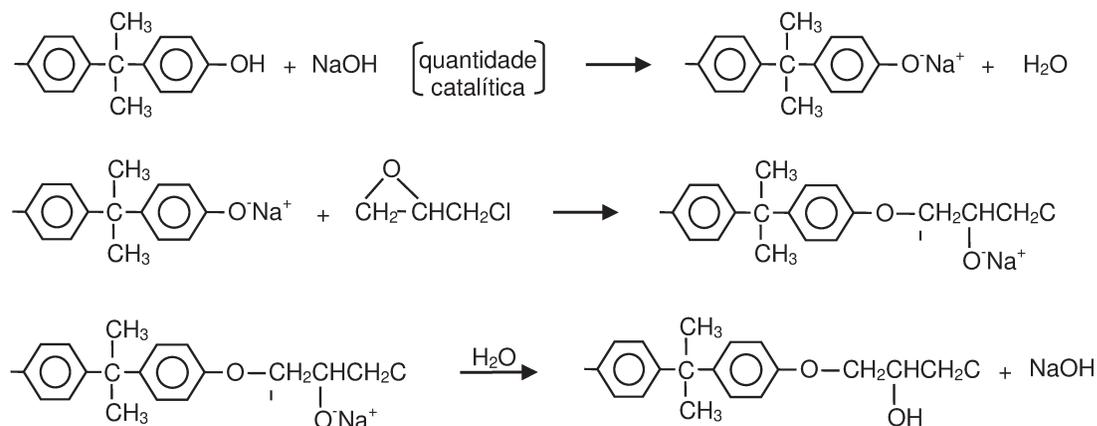
As resinas epóxicas de bisfenol A líquidas são preparadas em uma reação que ocorre em duas etapas [7, 8]; a primeira etapa é o acoplamento da epicloridrina e bisfenol A catalisado por uma base (podem ser usadas: hidróxido de sódio, sais de lítio e sais quaternários de amônio) para produzir uma cloridrina. Na segunda etapa, a dehidrohalogenação da cloridrina intermediária é feita com a quantidade estequiométrica de base, o que permite obter o diglicidil éter.

O processo de produção pode-se dividir em duas categorias segundo o tipo de catalisador usado para o acoplamento da epicloridrina e bisfenol A [8].

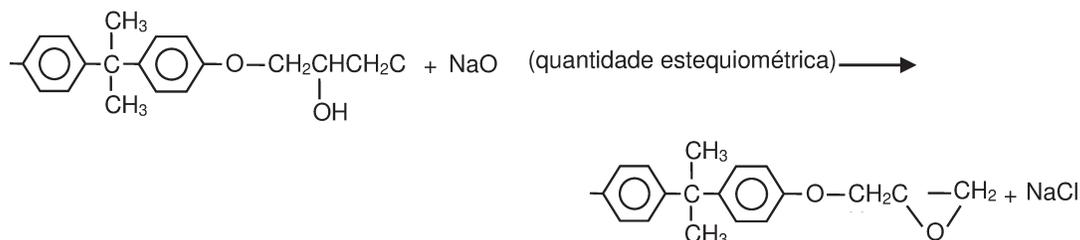
### 2.2.3.1 Processo de acoplamento

Neste processo a soda cáustica é usada com dois propósitos:

1. Catalisador para a abertura nucleofílica do anel do grupo epóxi (reação de acoplamento) no carbono primário da epicloridrina pelo grupo hidroxil fenólico, sendo que um íon de fenóxido é formado o qual é continuamente regenerado.



2. Agente dehidrohalogenador para a conversão da cloridrina



Neste processo, aproximadamente 20-50% de hidróxido de sódio em água é adicionado lentamente a uma mistura agitada de epicloridrina e bisfenol A, ocorrendo a etapa inicial da reação. Uma vez completada a reação de acoplamento, a dehidrohalogenação torna-se a reação predominante, é nesse momento que uma alta razão (usualmente 10:1) de epicloridrina/bisfenol A é carregado ao reator para maximizar a produção do monomérico DGEBA. Nestas condições, o monômero com  $n=0$  compreende mais de 85% da mistura do produto da reação [8].

**2.2.3.2 Processo Catalítico de transferência de fase**

A reação de acoplamento e dehidrohalogenação podem ser realizadas por separado usando catalisadores, tais como: sais quaternárias de amônio, as quais não são o suficientemente fortes como para promover a dehidrohalogenação. Assim, uma vez a primeira etapa é completada, soda cáustica é adicionada para completar a segunda etapa da reação. Podem-se obter mais de 90% do monômero  $n=0$  por este método [8]

Na síntese da resina, tem-se reações paralelas como a hidrólise e alcoólise que resultam em uma resina com valor epóxico menor e massa molar maior que as quantidades teóricas [16]; também podem ocorrer dehidroclorações

incompletas, as quais aumentam o nível de cloro hidrolisável afetando as propriedades elétricas [8]; outras reações que podem-se apresentar são: adição anormal da epicloridrina, resultando em um grupo terminal que é difícil de dehidroclorinar; reação da epicloridrina com grupos hidroxí na cadeia do polímero e formação de oligômeros.

É válido ressaltar que têm-se desenvolvido técnicas para superar estas dificuldades e obter produtos de alta qualidade [7, 15]

#### **2.2.4 Cinética de Reação**

A cinética química trata-se de estudos quantitativos das taxas às quais os processos químicos ocorrem, os fatores dos quais essas taxas dependem e o mecanismo da reação envolvido. A cinética faz referência a quão rápido as reações acontecem, se muito rápido, então o equilíbrio determina o que deixará o reator. Se não tão rápido, então a taxa de reação química e talvez também a transferência de calor e massa determinarão o que acontecerá [17].

Muitas variáveis de processo podem afetar a taxa na qual os reagentes são convertidos em produtos. Entre as variáveis que podem influenciar a taxa de conversão do sistema estão: temperatura, pressão e composição, propriedades do catalisador (se estiver presente) e parâmetros do sistema que controlam os diferentes processos de transporte físicos (como condições de fluxo, grau de mistura, parâmetros de transferência de massa e calor do sistema) [17].

Nos estudos de taxa de reação um dos objetivos é a descrição fenomenológica de um sistema em termos de um número limitado de constantes empíricas. Uma descrição como esta permitiria prever o comportamento com o

tempo de sistemas similares. A constante da taxa de reação  $k$  não depende da composição do sistema, portanto, é independente do tempo em um sistema isotérmico. Esta constante pode mudar com a temperatura absoluta do sistema (seguindo a lei de Arrhenius), o solvente para a reação e a concentração de qualquer catalisador que possa estar presente no sistema [17].

As resinas epóxi são sintetizadas por mecanismos de polimerização em etapas; como já foi falado antes, esta acontece com um incremento lento da massa molar. Já que qualquer das espécies presentes podem reagir durante o processo de polimerização, podem se apresentar reações como:

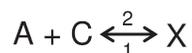


etc.

Portanto, a taxa de reação da polimerização em etapas, é a soma das taxas de reação entre moléculas de diferentes tamanhos, como as reações apresentadas acima. Uma cinética com tantas reações separadas seria difícil de analisar, não obstante, e possível fazer simplificações admitindo *igual reatividade dos grupos funcionais*, o que implica que a reatividade dos dois grupos funcionais de um monômero bifuncional são iguais; a reatividade de um grupo funcional de um reagente bifuncional é igual sem importar onde tem reagido o outro grupo, e a reatividade de um grupo funcional é independente do tamanho da molécula à qual esta aderido [3]. Tem-se justificativa teórica para a independência da reatividade de um grupo funcional com o tamanho da molécula [18].

A taxa de uma polimerização em etapas é convenientemente expressada em termos das concentrações dos grupos funcionais envolvidos na reação. Segundo o tipo de monômero usado, a polimerização em etapas pode se classificar em dois grupos: o primeiro grupo envolve dois monômeros bifuncionais diferentes ou monômeros polifuncionais (cada monômero tem um grupo funcional só, e o segundo grupo envolve um único monômero que contém dois tipos de grupos funcionais [3]

Muitos dos polímeros de condensação formados por este tipo de mecanismo são reações de equilíbrio [3], fato que pode ser aproveitado no momento de testar a correspondência entre o mecanismo proposto e o experimento, o qual se faz supondo a existência de dois tipos de intermediários [19]. Um destes intermediários se tem onde um catalisador homogêneo com concentração inicial  $C_0$  está presente em duas formas, como um catalisador livre  $C$  ou combinado em um grau apreciável para formar o intermediário  $X$ , assim considerando que  $[C_0] = [C] + [X]$  e que o intermediário está em equilíbrio com seus reagentes, temos:



A: reagente

C: catalisador

X: intermediário

Sendo que

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[X]}{[A][C]}$$

Deste modo, se tem uma expressão para a concentração do intermediário em função de concentrações que podem ser medidas. A cinética para obtenção de resinas epóxi sólida tem sido estudada [16, 20]. E os postulados e modelos apresentados por estes autores se resumem na Tabela 1.

### 2.2.4.1 Modelo Cinético para a Resina Epóxi

O modelo escolhido neste estudo foi o proposto por Enikolopyan, quem descreve o processo de formação das resinas epóxi como um número de reações paralelas que têm a seguinte sequência [16]:

Primeiro, acontece um equilíbrio ácido-base no qual a base é rodeada por diferentes componentes contendo o grupo hidroxila (principalmente grupos fenólicos devido a sua maior acidez e concentração). Os ânions do correspondente grupo fenil formam parte das reações seguintes



Segundo, ocorre a formação de éteres de cloridrina na reação entre grupos fenólicos e epicloridrina. A base não é consumida nesta reação

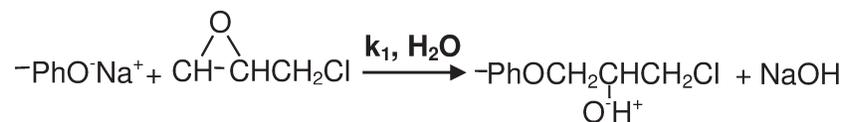
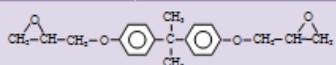
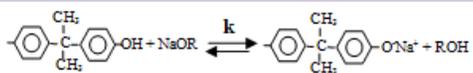
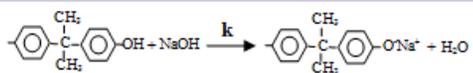
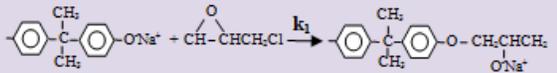
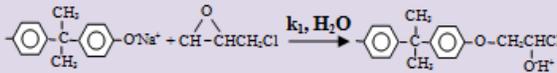
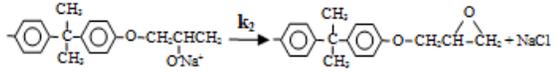
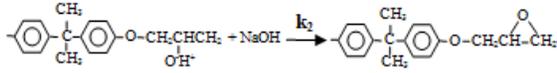
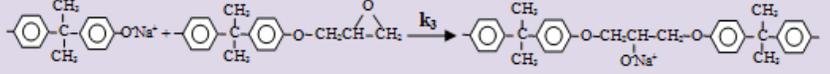
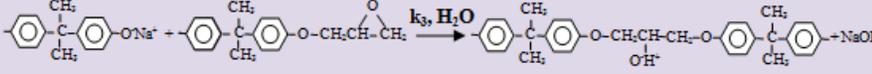
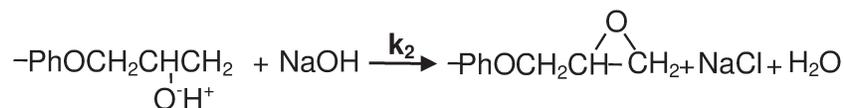


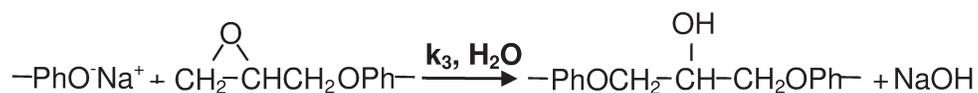
Tabela 1. Mecanismos e modelos cinéticos da formação da resina epóxi extraídos da literatura.

EKINOLOPYAN (1982) [16]		GAO JUANG (1993) [20]	
 DIGLICIDIL ETER DE BISFENOL A			
 <b>1a.</b>	 <b>1b.</b>		
 <b>2a.</b>	 <b>2b.</b>		
 <b>3a.</b>	 <b>3b.</b>		
 <b>4a.</b>	 <b>4b.</b>		
<b>POSTULADOS</b> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. A relação de acidez dos grupos fenólicos/grupos cloridrina/H<sub>2</sub>O(o álcool) é: 10<sup>2</sup>:10<sup>2</sup>:1<sup>12</sup>.</li> <li>2. Todos os grupos fenólicos possuem igual reatividade</li> <li>3. A taxa de descloração dos éteres de cloridrina em presença do álcali nas quantidades requeridas para completar esta reação é muito maior que a taxa de condensação da ECH com os grupos hidroxila fenólicos. Pode-se considerar que as reações <b>3a</b> y <b>4a</b> acontecem em uma etapa nestas condições.</li> <li>4. ECH e os grupos epóxi terminais formados são primeiro consumidos na reação com grupos fenólicos na primeira etapa. Depois eles são usados para reagir com outros grupos hidroxila (denominada segunda etapa)</li> </ol>	<b>EQUAÇÕES CINÉTICAS</b> $\frac{d[\sim Ph]}{dt} = k_1 NE + k_2 N[\sim epox]$ $-\frac{d[\sim epox]}{dt} = -k_1 NE + k_2 N[\sim epox]$ $\frac{dE}{dt} = \frac{dN}{dt} = k_1 NE$ <p>[~Ph]= concentração grupos fenolicos terminais no oligomero</p> <p>[~epox]= concentração de grupos epoxi terminais no oligomero</p> <p>N= concentração do álcali E= concentração da ECH</p>	<b>POSTULADOS</b> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Todos os grupos fenólicos no monômero e cadeias terminais possuem a mesma reatividade que o fenol.</li> <li>2. A reação <b>1b</b> é mais rápida que a <b>2b</b> e a <b>4b</b>. -PhONa= NaOH</li> <li>3. A taxa de descloração do éter de cloridrina (CHE) em presença do álcali nas quantidades requeridas para completar esta reação é muito maior que a taxa de condensação dos grupos hidroxila fenólicos com a ECH e a taxa de reação dos grupos hidroxila fenólicos com os grupos epóxi terminais. (ou seja, k<sub>2</sub>&gt;&gt;k<sub>1</sub>, k<sub>3</sub>)</li> </ol>	<b>EQUAÇÕES CINÉTICAS</b> $-\frac{d[ECH]}{dt} = k_1 [NaOH][ECH]$ $-\frac{d[NaOH]}{dt} = k_2 [NaOH][CHE] = k_1 [NaOH][ECH]$ $-\frac{d[EG]}{dt} = k_2 [NaOH][EG] - k_1 [NaOH][ECH]$ <p>[ECH] = Concentração de epicloridrina [NaOH] = Concentração de hidróxido de sódio</p>

Terceiro, dehidrocloração dos éteres de cloridrina. Nesta reação são formados os grupos epóxi finais.



Aumento da massa molar dos oligômeros (etapa de propagação) pela interação entre grupos terminais fenólicos e grupos epóxi. Os produtos formados nesta etapa têm estrutura linear.



Os postulados nos quais Enikolopyan se baseou para a descrição cinética do processo se apresentam na Tabela 1.

A concentração de hidroxilas fenólicas é maior do que a concentração do hidróxido de sódio, portanto, toda a soda é ligada como íons de fenolato devido à maior acidez dos grupos de hidroxila fenólicas. Por isso, reações paralelas de hidrólise e alcoólise de epícloridrina e grupos epóxi estão praticamente ausentes.

Tomando em conta os postulados e supondo que a reação segue uma cinética de segunda ordem, Enikolopyan e colaboradores apresentam as equações cinéticas de consumo dos grupos funcionais:

$$\frac{d[\sim Ph]}{dt} = k_1[N][ECH] + k_3[N][\sim epox]$$
$$\frac{d[\sim epox]}{dt} = k_1[N][ECH] - k_3[N][\sim epox]$$
$$\frac{d[ECH]}{dt} = k_1[N][ECH]$$
$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[N][ECH]$$

sendo:

$[\sim Ph]$  = concentração de grupos fenólicos terminais.

$[\sim epoxi]$  = concentração de grupos epóxi terminais no oligômero.

$[ECH]$  = concentração de epicloridrina

$[N]$  = concentração de hidróxido de sódio

#### 2.2.4.2 Estimativo de Constantes Cinéticas

Na construção de modelos matemáticos para síntese ou análise de processos, os dados experimentais possuem dois papéis de importância fundamental: a validação do modelo proposto e o ajuste do modelo. A necessidade do ajuste do modelo aos dados experimentais surge quando o modelo proposto apresenta parâmetros não mensuráveis que não estão disponíveis e podem apenas ser estimados [21].

Este é o caso das constantes cinéticas de reação que se apresentam no modelo proposto acima. Uma vez obtida a estrutura do modelo, se faz necessário estimar os parâmetros do modelo, ou seja, encontrar o conjunto de k's que faz com que o modelo reproduza os dados experimentais da melhor forma possível.

Neste caso, para estimativa de parâmetros foi empregada a técnica de Levenberg-Marquardt (LM), a qual estima parâmetros usando o método de mínimos quadrados não linear [22].

#### **2.2.4.2.1 Metodo de Levenberg-Marquardt**

Problemas de mínimos quadrados têm como objetivo encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados de tal modo que a soma dos quadrados das distâncias (tomadas na vertical) entre o modelo (curva ajustada) e cada um dos pontos dados seja a menor possível. Essas diferenças entre a curva ajustada e cada um dos dados são denominadas resíduos [23].

O algoritmo de LM é uma técnica alternativa que localiza o mínimo de uma função multivariável que é expressa como a somatória dos quadrados de funções. LM pode se entender como uma combinação do método de gradiente descendente e o método de Gauss-Newton. Quando a solução atual esta afastada da correta, o algoritmo se comporta como um método de gradiente descendente: lento, mas garantindo a convergência. Quando a solução atual está perto da solução correta, este se converte em um método de Gauss-Newton [24].

#### **2.2.4.3 Perfis de Concentração**

O modelo cinético não é representado por uma equação, as vezes se apresenta como equações diferenciais; como acontece com o modelo escolhido neste estudo. Para solucioná-lo e poder conhecer a concentração das espécies envolvidas na reação em um tempo “t” é preciso usar métodos numéricos, por exemplo, os métodos de Runge-Kutta.

### 2.2.4.3.1 Método de Runge-Kutta

O método de Runge-Kutta pode ser entendido como um aperfeiçoamento do método de Euler, com uma melhor estimativa da derivada da função. No método de Euler a estimativa do valor de  $y_{n+1}$  é realizada com o valor de  $y_n$  e com a derivada no ponto  $x_n$ . No método de Runge-Kutta, busca-se uma melhor estimativa da derivada com a avaliação da função em mais pontos no intervalo  $[x_n, x_{n+1}]$ . Um método de Runge-Kutta de ordem  $n$  possui um erro da ordem de  $O(h_{n+1})$ . O método de Runge-Kutta de 4ª ordem é o mais usado na solução numérica de problemas com equações diferenciais ordinárias [25]

## 2.2.5 Resinas epóxi curadas

As resinas epóxi são componentes capazes de ser convertidas a uma forma termorrígida ou uma estrutura com rede tridimensional de ligações cruzadas (reticulação). O termo cura é usado para descrever o processo pelo qual um ou mais reagentes, por exemplo, um epóxi e um agente de cura, são transformados de materiais de baixa massa molar a redes altamente entrecruzadas [5].

Há dois tipos de agentes de cura, catalíticos e agentes de reticulação polifuncionais. Alguns sistemas podem envolver os dois sistemas [26]. Os agentes de cura mais comuns são aminas primárias e secundárias, fenóis, tióis, ácidos carboxílicos, aminas ternárias, entre outros [8].

## 2.2.6 Caracterização de Polímeros

Os polímeros comerciais não são 100% puros, por isso, se faz necessário conhecer suas propriedades com o objetivo de se obter uma melhor formulação da resina. As resinas epóxi líquidas são usualmente caracterizadas por parâmetros como: conteúdo epóxi, viscosidade, cor, densidade, cloro hidrolisável, conteúdo

volátil. Também se tem técnicas como cromatografia de permeação em gel (gel-permeation chromatography, GPC), cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), técnicas analíticas como ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de infravermelho (IR), estas são realizadas para determinar massa molar, distribuição da massa molar, composição do oligômero, grupos funcionais e impurezas [8]

O conteúdo epóxi das resinas líquidas é expresso como o peso equivalente em epóxi (EEW, equivalent epoxy weight) ou peso por epóxi (Wpe, weight per epoxy), o qual é definido como o peso da resina em gramas que contém uma grama de equivalente epóxi. Um método químico comum para analisar o conteúdo epóxi de resinas líquidas é a titulação do anel epóxi com brometo de hidrogênio em ácido acético [8].

A viscosidade é uma característica importante que afeta o manejo, processo e aplicação das formulações, assim, se a resina tem alta viscosidade não permite uma boa mistura com os agentes de cura e tem um desempenho fraco; por outra parte se a viscosidade for muito baixa poderá afetar sua aplicação em recobrimentos, a viscosidade é determinada empregando um viscosímetro [8].

A presença de cloro hidrolisável na resina é resultado de dehidrohalogenação incompleta. Este valor pode ser usado para calcular o conteúdo aproximado de grupos cloridrina presentes na resina [5], sendo determinado pela dehidrohalogenação com uma solução de hidróxido de potássio em condições de refluxo, seguida de uma titulação potenciométrica com nitrato de prata [8].

### 2.2.6.1 Espectroscopia de Infravermelho

Quando a síntese de um polímero é levada a cabo, é importante conferir se o processo foi bem sucedido ou não. Esta questão tem muitos aspectos a considerar, por exemplo, se a molécula obtida tiver a constituição esperada, como as unidades monoméricas estão ligadas, como é a estrutura da unidade repetitiva, quais são os grupos finais obtidos na macromoléculas, etc. Para responder todas estas questões a espectroscopia e técnicas espectroscópicas são requeridas.

A espectroscopia de infravermelho é um método popular para caracterização de polímeros. Esta técnica é baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro infravermelho é obtido ao passar radiação infravermelha através de uma amostra determinando qual fração da radiação incidente é absorvida a uma energia particular. A energia à qual qualquer pico aparece em um espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte da molécula na amostra [27].

A espectroscopia de infravermelho é realizada principalmente em espectrômetros infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR). Este método é baseado na interferência de radiação entre dois feixes para resultar em um interferograma. Os dois domínios de distancia e frequência são interconvertíveis pelo método matemático de transformada de Fourier.

A resposta de um instrumento de infravermelho se chama de espectro. O inverso das unidades do comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) no eixo x se conhece como escala. O eixo “y” pode se representar pela porcentagem de transmitância, com o 100% no topo do espectro. É comum ter a opção de transmitância e absorbância como media da intensidade da banda. A transmitância é usada tradicionalmente

para interpretação espectral, enquanto a absorvância é usada para trabalhos quantitativos.

A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas

10	a	400 $\text{cm}^{-1}$	IR longínquo ou afastado	(FIR)
400	a	4000 $\text{cm}^{-1}$	IR médio	(MIR)
4000	a	12820 $\text{cm}^{-1}$	IR próximo	(NIR)

A espectroscopia no IR longínquo ou afastado (FIR) é pouco utilizada em estudos de polímeros, pois nesta faixa espectral aparecem as frequências vibracionais de modos de rede, modos de torção, estiramentos e deformações angulares de átomos pesados. A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ( $v = 0$ ) e o primeiro nível vibracional excitado ( $v = 1$ ). A região de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparecem a maior parte das frequências vibracionais fundamentais ( $\Delta v = 1$ ).

A região do IR próximo (NIR) está se desenvolvendo intensivamente por conta da sua utilização em controle de qualidade e controle de processo em aplicações industriais.

### 2.2.6.2 Conteúdo Epóxi

O conteúdo epóxi das resinas é uma variável importante na determinação de sua reatividade e as propriedades de revestimentos feitos a partir desta. Para calcular o conteúdo epóxi da resina líquida obtida foi usada a Norma ASTM 1652-04 [28] na qual a resina é dissolvida em diclorometano e a solução resultante é titulada com ácido perclórico padronizado. O brometo de hidrogênio reage estequiometricamente com os grupos epóxi para formar bromidrinhas, portanto, a quantidade de ácido consumido é uma medida do conteúdo epóxi.

### 2.2.6.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Quando um material experimenta uma mudança do estado físico ou uma reação química se tem uma troca, liberação ou absorção de calor; as entalpias destes processos podem ser determinadas por calorímetros de varredura diferencial, já que eles medem o fluxo calorífico requerido para manter a amostra do material e a amostra da referência à mesma temperatura. Como amostra de referência se toma aquele que não experimenta nenhum tipo de mudança estrutural ou de reação aparente.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) usa um sistema que mede a energia absorvida ou liberada por uma amostra, a partir do fluxo calorífico diferencial, necessário para manter a amostra em estudo e outra de referência (inerte), à mesma temperatura. Este sistema denomina-se *princípio de balanço nulo* de temperatura.

Para realizar os experimentos foi necessário fornecer ao calorímetro de um circuito de nitrogênio (como gás de purga), também possui um intracooler para

atingir temperaturas de até  $-50^{\circ}\text{C}$ , isto permite uma melhor estabilização da temperatura de início. O aparelho mantém a amostra e a referência a mesma temperatura graças ao fornecimento de diferentes quantidades de calor. A diferença de potências necessária para manter esta condição isotérmica é registrada como função da temperatura e do tempo.

Ao mesmo tempo é registrado um sinal proporcional à potência diferencial, obtendo-se uma curva de potência versus tempo ou temperatura. A área encerrada pela curva é diretamente proporcional à energia absorvida ou liberada no processo.

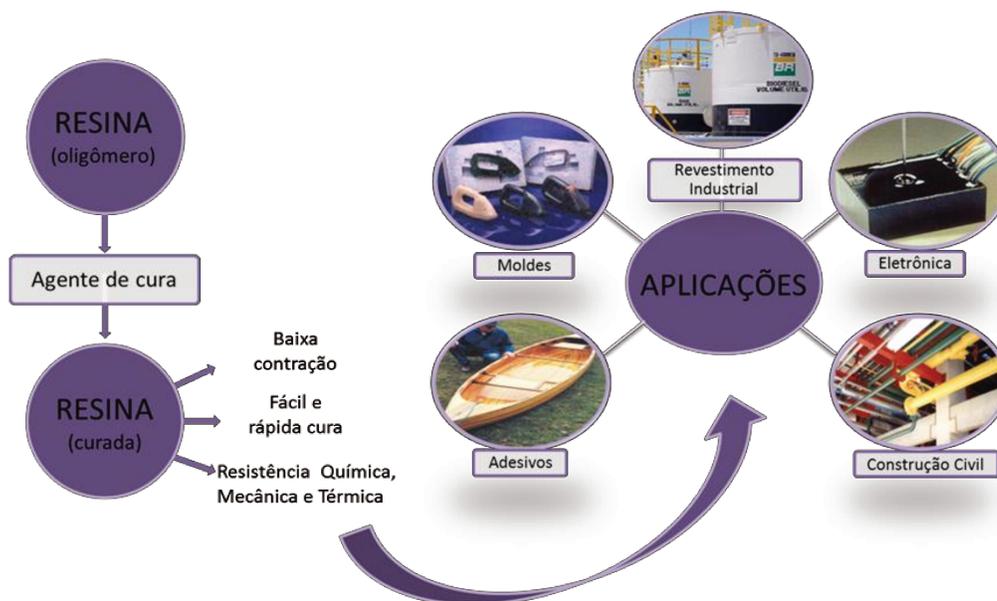
Aproveitando o amplo uso da calorimetria de varredura diferencial no estudo da cinética dos processos de polimerização, se quis comparar o comportamento da resina sintetizada com aquele de uma resina comercial encontrada no mercado quando reagida com um agente de cura, neste caso dietilenotriamina (DETA). Nos estudos cinéticos baseados nesta técnica é assumido que a taxa de geração de calor é proporcional à taxa de reação de cura.

As propriedades dos sistemas epóxi podem-se controlar por mudanças tanto na formulação quanto as condições de cura. Assim, as melhores propriedades são atingidas quando são usadas as proporções adequadas dos reagentes. Nesta condição o sistema consegue a estrutura de rede mais completa já que atinge a conversão máxima. Segundo estudos realizados pelo grupo de pesquisa, LOPCA [29], a proporção ótima resina/agente de cura é 100 gramas de resina por 14 gramas de DETA.

### **2.2.7 Aplicações**

Recobrimentos de alto desempenho continuam sendo a principal aplicação a nível mundial das resinas termorrígidas, seguida por laminados elétricos e

eletrônicos, adesivos, aplicações para piso e pavimentação. Compósitos e produtos de tooling (ferramental) e moldes são outros dos maiores usos finais [30].



**Figura 4. Aplicações e Características das Resinas Epóxi**

A maioria dos recobrimentos epóxi é baseada em DGEBA ou modificações deste, os quais pós-cura à temperatura ambiente e/ou temperatura elevada são convertidos em lâminas com resistência química e a corrosão [8].

Solventes são usados comumente para facilitar a dissolução das resinas, fácil manuseio e aplicação; os solventes para recobrimentos devem ser cuidadosamente escolhidos com o propósito de atingir as melhores propriedades tanto no interior quanto na superfície da lâmina seca final. As propriedades físicas mais importantes são a solubilidade (habilidade para reduzir a viscosidade) e a taxa de evaporação [5].

O maior mercado dos recobrimentos epóxi está na indústria naval e recobrimentos protetores industriais e tem como função básica proteger estruturas

metálicas e de concreto da degradação em ambientes agressivos por períodos prolongados de tempo. Na sequência estão os mercados de recobrimentos em pó, automotriz (excelente aderência) e recobrimentos de recipientes [8].

Os adesivos com base epóxi fornecem uma poderosa união entre materiais similares e não similares tais como: metais, vidro, cerâmicos, madeira, roupa e muitos tipos de plásticos, além de oferecer baixo encolhimento e arrastamento, alto desempenho sob uma ampla faixa de temperaturas e não liberação de subprodutos durante a cura. As epóxi tem se convertido no adesivo engenharia/estrutural mais versátil, usado amplamente em indústrias como aeroespacial, elétrica e eletrônica, automotriz, de construção, transporte, dental e consumidores. Resinas líquidas de DGEBA de baixa massa molar são as mais usadas comumente; para melhorar sua força adesiva são usadas resinas de DGEBA de alta massa molar [8]

O grande interesse da indústria elétrica e eletrônica nas resinas epóxi se deve a sua capacidade dielétrica, baixa contração pós-cura, boa adesão e a sua habilidade de reter propriedades em diferentes condições ambientais [31]. Um dos maiores usos das resinas epóxi é nos circuitos impressos, os quais são usados em todo tipo de equipamento eletrônico, a resina epóxica baseada em lâminas de fibra de vidro é utilizada já que fornecem um material de alto desempenho. Atualmente, os circuitos mais usados são fabricados para a especificação de retardante de chama, isto é atingido com uma avançada resina líquida DEGEBA com tetrabromobisfenol A (TBBA). Aproveitando a liberdade oferecida pelas técnicas de fundição, as resinas são usadas para produzir transformadores, isoladores, acessórios para cabos de alta tensão, entre outros. Uma aplicação importante dos compostos moldados com epóxi é a encapsulação de componente eletrônicos como chips semicondutores entre outros.

Atributos das resinas epóxi como fácil instalação, rápida cura, adesão a muitos substratos, excelente resistência química, baixa contração, boa resistência mecânica, e durabilidade fazem deste material uma opção conveniente no mercado da construção, pavimentação e engenharia civil. Recentes desenvolvimentos nesta área conseguiram obter um concreto inteligente, um dos sistemas está baseado em uma resina epóxi encapsulada, a qual quando é acionada pela fratura, se abre e cura o concreto [32]

## **2.3 MICROREACTORES**

O controle sobre reações altamente exotérmicas e/ou que requerem uma mistura eficiente dos reagentes está limitado pelas taxas relativamente baixas entre a área de contato e o volume de reação em recipientes de vidro em reatores convencionais [33], estes são alguns dos problemas aos quais o recente progresso em microtecnologia tem ajudado a solucionar.

Especificamente, tem se construído e aplicado sistemas de reação em microestruturas para levar as reações químicas de reatores convencionais para aparelhos com microdimensões [33]. Esta redução em tamanho e integração de diferentes funções tem o potencial de produzir estruturas com características que superam os sistemas macroscópicos convencionais e incorporar nova funcionalidade para se tornar potencialmente possível a produção em massa a baixo custo [34].

Os microreatores são definidos usualmente como sistemas miniaturizados de reação fabricados, pelo menos parcialmente, por métodos de microtecnologia e engenharia de precisão, estes possuem estruturas internas extremamente pequenas (10-100  $\mu\text{m}$ ) [33, 35].

É importante enfatizar que o termo microreator não descreve implicitamente um sistema de reação miniaturizado completamente, sua função e fornecer uma classe de regime de fluxo peculiar que garante um aumento forte na transferência de massa e calor [33], é assim, que se tem microreatores com tamanho oscilando desde a dimensão de um cartão de credito até o tamanho de uma caixa de sapatos [36].

### **2.3.1 Vantagens do uso de Microreatores**

O pequeno tamanho dos microreatores assim como a possibilidade de ter múltiplas repetições de unidades básicas destes aparelhos microestruturados são aspectos característicos que oferecem vantagens fundamentais dos microreatores.

#### **2.3.1.1 Vantagens pela diminuição do tamanho físico**

A diminuição nas dimensões lineares aumenta o gradiente para uma diferença em uma propriedade física dada, especialmente aquelas que são importantes para processamento em reatores químicos como a temperatura, concentração, densidade, ou pressão [35]. É assim como as forças motrizes para a transferência de calor, transporte de massa, ou fluxo difusional por unidade de volume ou área aumentam quando se faz uso dos microreatores; permitindo desta forma, por exemplo, obter reações em condições mais agressivas com maior rendimento que em reatores convencionais [34]

O aumento na razão superfície/volume é uma consequência da diminuição na espessura da capa do fluxo, e como no caso anterior, favorece a transferência de calor assim como também favorece, por exemplo, os processos multifásicos

nos quais pelo menos uma das fases fluídicas tenha uma espessura da superfície na ordem dos micrometros.

Devido à redução das dimensões lineares, o volume dos microreatores decresce significativamente comparado como os reatores de grande escala, chegando a uns poucos microlitros. Os pequenos volumes empregados levam a um processo mais seguro e devido aos menores tempos de residência a seletividade é melhorada. Assim, no caso do reator ter uma falha, a pequena quantidade de químico liberado acidentalmente poderia ser controlada com maior facilidade [34].

#### **2.3.1.2 Vantagens devido ao aumento do número de unidades [35]**

O aumento no número de unidades permite uma investigação econômica mais rápida de materiais e processos, como acontece na investigação de materiais inorgânicos, catalisadores e polímeros. Os microreatores para pesquisa, além de permitirem processar um maior número de amostras, também permitem obter mudanças precisas na temperatura, concentração e pressão. Em particular, se tem a possibilidade de conseguir uma operação isotérmica e de alta eficiência na transferência de massa, fornecendo uma base de informação, por exemplo, permitindo a medição de propriedades cinéticas intrínsecas.

A flexibilidade na produção também é beneficiada. É possível aumentar a quantidade de trabalho feito pelo microreator aumentando o número de unidades do mesmo, ao invés de levar a uma escala maior; isto garante que as características desejadas de uma unidade básica, sejam conservadas quando se aumenta o tamanho total do sistema, ressaltando a importância de fornecer uma boa distribuição do fluxo nas diferentes unidades para a eficiência da unidade total de reação.

Em teoria poderia se trocar ou adicionar um certo número de sistemas à produção da planta química, podendo se modificar a demanda da produção. Esta flexibilidade pode ser mantida em uma faixa consideravelmente maior de condições de operação de um microreator em comparação com um sistema macroscópico.

Não obstante, os múltiplos benefícios devido as características dos microreatores, seu potencial encontra-se limitado para reações que evitam formação de sólidos ou substâncias altamente viscosas, as quais interfeririam com a natureza contínua da química nestes sistemas. Uma interferência deste tipo nos microcanais levaria a um rápido aumento da pressão e subsequente interrupção do fluxo contínuo. No caso da reação ser muito lenta, não é conveniente o uso de microreatores, já que os tempos de residência em processos contínuos são limitados [33]. Cabe ressaltar que um longo tempo de residência não implica uma cinética de reação lenta, muitas vezes o tempo de reação é ajustado a um valor muito maior do que o cineticamente necessitado devido à baixa transferência de massa e calor de um sistema com uma baixa área superficial específica.

Conseqüentemente, é de grande importância analisar cuidadosamente as condições da reação antes de ser transferida de um reator convencional para um microreator.

### **2.3.2 Tipos de Microreatores**

Não se tem uma classificação específica para os microreatores, a diferença dos reatores convencionais, os quais são usualmente classificados segundo seu

modo de operação em reatores contínuos, em batelada e *plug flow*. Os microreatores podem operar em contínuo ou batelada, não obstante, a maioria deles opera em contínuo; este é um dos benefícios potenciais destes microaparelhos, já que a substituição de reatores em batelada por um processo contínuo em um microreator pode, devido ao rápido transporte nas superfícies finas de fluxo, resultar em uma notável diminuição dos tempos de contato [35]; poderiam se classificar também segundo sua aplicação em análises, seja como ferramentas analíticas para adquirir informação ou ferramentas sintéticas fornecendo quantidades milimétricas de produtos, ou seja, como sistemas de reação.

Ehrel, Hessel e Löwe [35] como uma alternativa de classificação e organização da informação apresentada em sua publicação, os classificam como reatores para reações em fase gasosa, fase líquida e fase gás/líquido; esta classificação também será usada neste trabalho, fazendo especial ênfase nos reatores de fase líquida e ressaltando os casos onde foram empregados para realizar polimerizações.

### **2.3.2.1 Microreatores para reações em fase gasosa**

Muitas das reações em fase gasosa são excelentes candidatas para ser processadas em microreatores ao cumprir os requerimentos que se precisam para beneficiar-se da miniaturização. Segundo Wörz e colaboradores [37], um reator químico deve desempenhar três tarefas básicas: provisão do tempo de residência necessário para a reação, eficiente remoção ou fornecimento de calor e provisão de uma interface suficientemente ampla no caso de reações multifásicas; para todas estas tarefas, o microreator oferece particulares vantagens. Os primeiros aspectos são válidos para muitas reações em fase gasosa, no caso de oxidações

parciais ou totais estas procedem em questão de milisegundos a temperaturas elevadas [38]. Já que na maioria das reações gasosas se faz uso de catalisadores, se apresenta mais de uma fase (gás/sólido), cumprindo assim o terceiro aspecto. O cumprimento destes critérios faz das reações em fase gasosa apropriadas para microprocessamento químico.

A diferença dos reatores convencionais nos quais são usados *pellets* recobertos com material catalisador em reatores de leito fixo, ou pó ativo disperso em um reator de leito fluidizado, em um microreator, estes conceitos não podem ser aplicados por muitas razões; por exemplo, o empacotamento do um catalisador (pó ou *pellets*) anularia uma das vantagens destes aparelhos, um perfil de concentração e temperatura uniforme, também aumentaria a queda de pressão, além disso, o fato de encher microestruturas com partículas em microescala dificultaria seu uso.

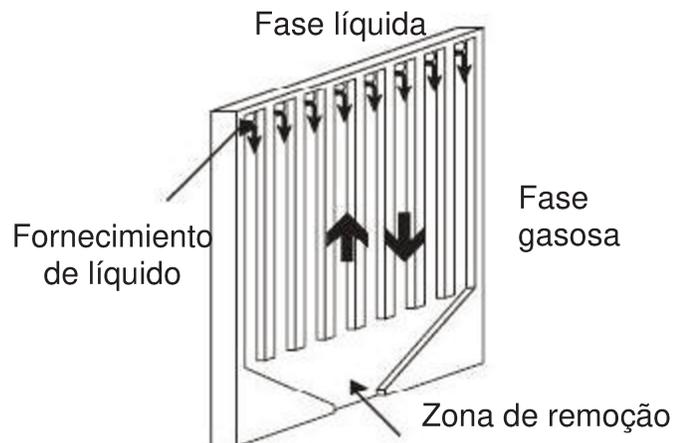
Por estas razões, a comunidade científica, tem centrado seu interesse no desenvolvimento de técnicas para fornecer o catalisador nos microreatores, por exemplo, os catalisadores são aplicados por impregnação de suportes de plaquetas nanoporosas, deposição física de vapor (DFV) assim como também deposição química de vapor (DQV) de superfícies finas catalíticas nas superfícies dos microreatores [35, 38].

### **2.3.2.2 Microreatores gás/líquido**

Contato de gases e líquidos em microreatores é um tema pesquisado recentemente, porém, o contato de fases imiscíveis pode aproveitar o amplo número de arranjos de fluxo disponíveis para mistura de fluidos miscíveis. Assim, tem-se testado duas chamadas de “contato de duas subcorrentes” e “injeção de

muitas subcorrentes de dois componentes”, estas produzem sistemas dispersos gás/líquido composto de bolhas em um meio líquido. Estes sistemas dispersos são atingidos geralmente por uma configuração de mistura em T, podendo-se apresentar regimes de escoamento como o regime de bolhas, o segmentado, o *slug* e o anular [35]. A vantagem do princípio de dispersão é a simplicidade do conceito, ou seja, o gasto técnico para atingir a dispersão é mínimo [38].

Outro conceito desenvolvido para contato gás/líquido referente ao contato de fases imiscíveis é o uso de filmes descendentes, neste caso as correntes não se combinam gerando-se assim uma ampla interface específica para a transferência de massa:



**Figura 5. Representação esquemática de contato de fases líquida e gasosa em uma configuração de filme descendente[39].**

Uma importante vantagem de usar o conceito de contato de duas correntes reside no fato de trabalhar com superfícies de fluxo de geometria definida com conhecimento de uma interface definida, a diferença da maioria dos sistemas dispersos nos quais apresentam uma distribuição de tamanho das suas bolhas ao longo do líquido.

### 2.3.2.3 Microreatores para reações em fase líquida

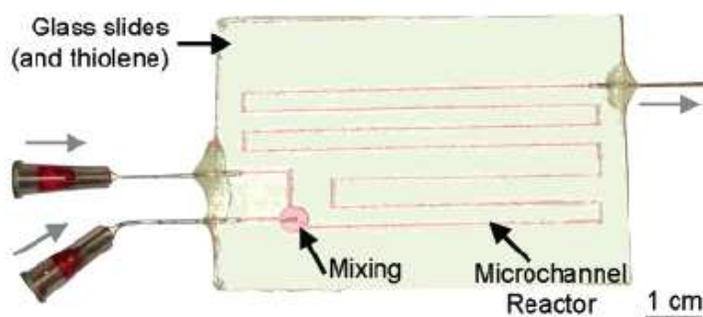
As reações em fase líquida desenvolvidas em microreatores não são tão comuns como as reações gasosas, isto devido ao alto gasto técnico apresentado algumas vezes, como as altas quedas de pressão a ser superadas, especialmente para líquidos viscosos; além dos mais longos tempos de reação apresentados ao ser comparados como os processos com reações gasosas. As reações líquidas são realizados com frequência em micromisturadores conectados a canais que atuam como ciclos retardantes, em microtrocaadores de calor ou uma combinação destas duas unidades [35].

As reações de polimerização frequentemente distinguem-se por um comportamento altamente exotérmico e como no caso da polimerização por radicais livres, são reações rápidas, e com a eficiente transferência de massa e calor apresentada nos microreatores, é evidente o grande benefício que poderia receber a síntese de polímeros. No entanto, a tecnologia da microreação não foi de grande interesse para a química dos polímeros até finais dos 90, isto devido em maior parte às altas viscosidades das soluções poliméricas e da dificuldade em se obter tecnologias e processos adequados para produção de microreatores [33].

Iwasaki and Yoshida [40] usaram um microreator capilar equipado com um micromisturador em T (diâmetro interior 800  $\mu\text{m}$ ) e três seções de fluxo com diâmetros interiores entre 250 e 500  $\mu\text{m}$  para a polimerização via radical livre de cinco diferentes monômeros. Ao comparar os resultados obtidos em macroescala em um reator em batelada e aqueles obtidos no microreator, os autores mostraram uma significativa melhora no controle da distribuição da massa molar para as polimerizações altamente exotérmicas do acrilato de butila, metacrilato de metila e metacrilato de benzila. Enquanto as polimerizações menos exotérmicas do benzoato de vinila e estireno, a melhora não foi tão significativa como nos

casos anteriores, concluindo-se assim que, enquanto mais exotérmica seja a polimerização, mais efetivo é o microreator para controlar a distribuição da massa molar.

Beer e colaboradores [41] utilizaram um microdispositivo para a polimerização radicalar controlada do 2- hidroxipropil-metacrilato (HPMA) (Figura 6. Aparelho microfluídico para a ATRP do HPMA, Figura 6) usando a técnica de polimerização radicalar de transferência de átomo (siglas em inglês, ATRP). Eles demonstraram uma notável facilidade de controle da massa molar do polímero obtido pela simples variação das taxas de fluxo assim como a possibilidade de obter diferentes amostras de polímeros com diferentes propriedades em um único experimento. Eles desenvolveram assim, um método econômico e simples para a síntese de bibliotecas de polímeros com propriedades controladas em termos de massa molar e arquitetura.



**Figura 6. Aparelho microfluídico para a ATRP do HPMA, Microreator com microcanais de  $500\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$ , implementado com uma pequena barra magnética para atingir a mistura.**

Yoshida e colaboradores [42] usaram um microsistema formado por dois micromisturadores (um do tipo de multilaminação e outro de dispersão-recombinação) e um reator de microtubo para a polimerização catiônica de diferentes vinis ésteres. Este sistema permitiu um controle da massa molar pela variação do monômero alimentado por meio da respectiva taxa de fluxo; a distribuição da massa molar foi mais estreita que a obtida em um reator em

batelada convencional. Estudos posteriores de Yoshida [43], mostraram os mesmos benefícios apresentados anteriormente usando um iniciador diferente para a polimerização e um sistema de microreação equipado com um micromisturador em T.

Tem-se reportado mais estudos onde o ponto em comum é a obtenção de materiais poliméricos com características superiores em termos de distribuição da massa molar e um menor esforço experimental [44-47]. Na obtenção de dendrímeros e polímeros hiper-ramificados tem-se reportado considerável diminuição dos tempos de reação [48, 49].

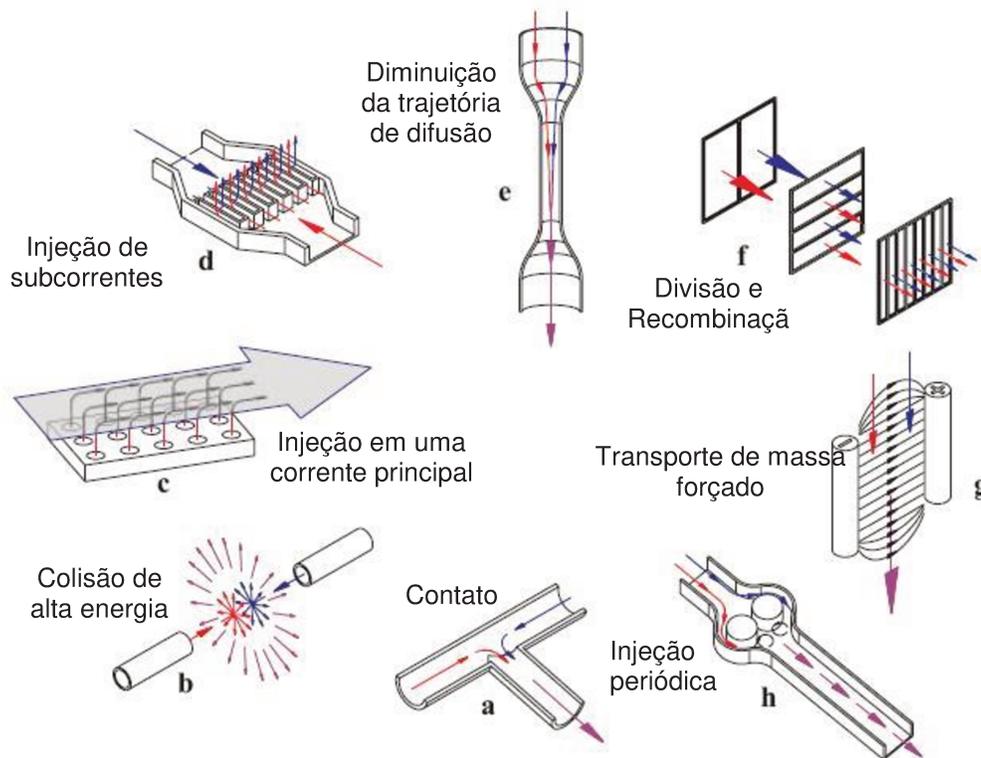
Deve-se sempre levar em conta que uma eficiente mistura dos reagentes é crucial, enquanto a mistura em recipientes convencionais é atingida via agitação mecânica, em microreatores com regime laminar esta é predominantemente resultado da difusão na interface das delgadas superfícies reagentes controladas pela geometria do micromisturador.

#### **2.3.2.3.1 Micromisturadores**

A mistura em pequenos espaços obedece principalmente a dois princípios, difusão e convecção. No início, a difusão entre pequenas distâncias graças ao desenho de canais cada vez menores, era o princípio aplicado com maior frequência; isto logo converteu-se em um problema devido às incrustações e altos custos de sua microfabricação. Como solução a este problema, tem se desenvolvido diferentes métodos, todos eles baseados na indução de padrões de fluxo secundários (padrões convectivos) superpostos no fluxo principal, com frequência, em direção vertical ao eixo de fluxo [50].

Os micromisturadores podem se dividir em passivos e ativos; os passivos fazem uso da energia do fluxo aplicada na alimentação para gerar esquemas

especiais de fluxo com seções ultra finas, enquanto os micromisturadores ativos estão baseados na movimentação de partes ou aplicação de forças externas como pressão ou campos elétricos. Devido ao maior complexidade de fabricação dos micromisturadores ativos, tem-se desenvolvidos um maior número de micromisturadores passivos. Na Figura 7 se apresenta arranjos genéricos de fluxo baseados nos conceitos de mistura.



**Figura 7. Diagrama esquemático de selecionados princípios de micromistura ativa e passiva [51]**

Bi-laminação pode ser atingida por o contato de duas correntes em estruturas de fluxo em T e Y (Figura 7, a), estas estruturas usam difusão em regime laminar para a mistura, ocorrendo por uma diminuição de distâncias e aumento das interfaces específicas. As colisões de duas subcorrentes de alta energia geram uma maior superfície de contato devido à pulverização ou atomização do líquido (Figura 7, b). Injeção de muitas subcorrentes (por exemplo,

mediante um arranjo de bicos injetores) em uma corrente principal, gera microcolunas de amplas interfaces (Figura 7, c). Multilaminação pode ser feita mediante estruturas com correntes de alimentação alternadas como ocorre nas estruturas interdigitais (Figura 7, d) ou com bifurcações. Pode se conseguir uma mais rápida mistura diminuindo a trajetória de difusão (perpendicular à direção do fluxo) por um aumento da velocidade do fluxo (Figura 7, e). Outra forma de criar multi-lâminas é pela divisão e recombinação da corrente, princípio bem conhecido e aplicado em muitos misturadores macroscópicos estáticos (Figura 7, f). A mistura também pode ocorrer por um transporte de massa forçado externamente, como agitação, ondas ultrassônicas, energia térmica e elétrica (Figura 7, g). Injeção periódica de pequenos segmentos de fluxo (Figura 7, h).

Liu Yang e colaboradores [52] têm desenhado, fabricado e testado um microreator com microcanais em forma de ômega (Figura 8) e comparado seu desempenho quanto a conversão e eficiência na mistura com os comumente usados canais retos ou em *zig-zag*.

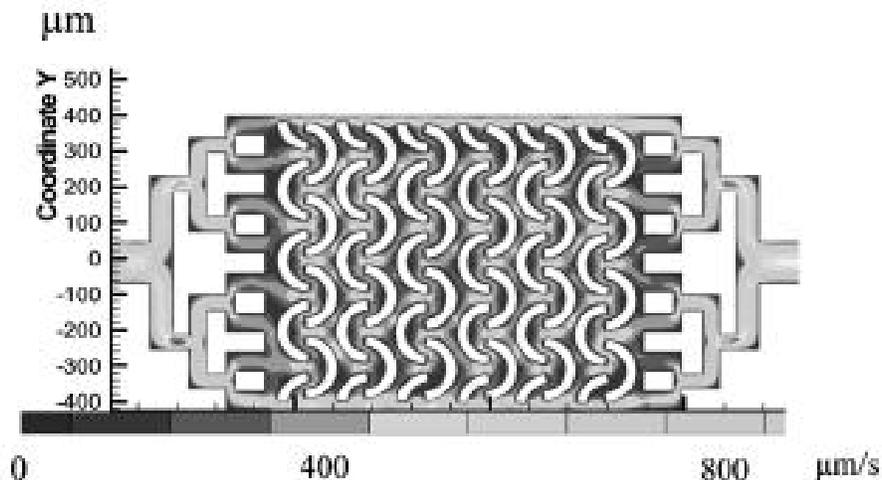


Figura 8. Microreator com canais em ômega [52]

Mediante simulação fluidodinâmica computacional (CFD, Computational Fluid Dynamic) em três dimensões foram pesquisadas as propriedades de fluxo e mistura das três configurações mencionadas encontrando que os canais em ômega apresentam fluxo com maior velocidade, geração de vórtices e *back flow*, características que se traduzem em incremento da mistura. Um modelo estocástico foi desenvolvido para comparar a eficiência dos três microreatores, a eficiência foi inferida da distribuição de tempo de residência ou probabilidade que uma molécula exista em um determinado tempo, os resultados do modelo indicam que os microcanais em ômega têm os maiores tempos de residência médios. Reações de Fischer-Tropsch foram realizadas nos três microreatores, encontrando-se uma maior conversão nos reatores em ômega. Tanto a simulação fluídica como o modelo estocástico, assim como os resultados experimentais revelam a vantagem dos microcanais em forma de ômega comparados como os microcanais retos e em *zig-zag*.

### 2.3.3 Modelagem e Simulação de Microreatores

O entendimento do processo de fluxo em microcanais e micromisturadores é essencial para o desenho de dispositivos microfluídicos como os microreatores [53]. Entender o processo de mistura que está ocorrendo é importante, já que da eficiência dos micromisturadores vai depender o desempenho do todo o processo; de fato, a mistura vai afetar diferentes parâmetros do processo, como: taxas de transferência de massa e calor, tempo de operação do processo, custos e segurança, assim como também qualidade do produto [54].

Com o propósito de desenhar efetivamente microcanais para operações de mistura, é requerida uma metodologia que permita avaliar o desempenho da mistura. O desempenho da mistura geralmente é avaliado pelas características da

dispersão gerada (tamanho de bolha e tamanho da distribuição) e da hidrodinâmica do fluido [54].

Atualmente, se têm muitas metodologias para caracterizar o desempenho de diferentes tipos de operações de mistura em microdispositivos. Existem técnicas experimentais e numéricas, cada uma com vantagens e limitações. A modelagem do fenômeno de mistura por métodos de simulação (por exemplo, CFD) é uma opção atrativa já que fornece informação local em três dimensões do fluxo, o qual pode ser difícil ou incluso impossível de aceder com técnicas experimentais [54].

### **2.3.3.1 Fluido Dinâmica Computacional (CFD)**

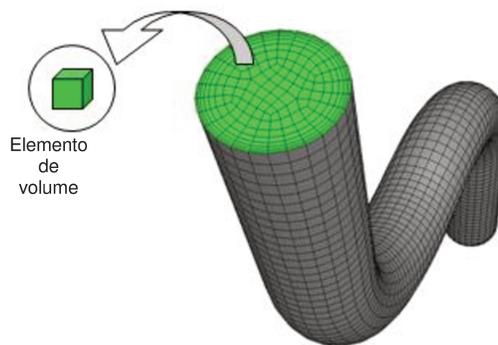
A fluido dinâmica computacional é a ciência de predição de fluxo de fluidos, transferência de massa e calor, reações químicas, e fenômenos relacionados pela solução numérica de um set de equações matemáticas:

- Conservação de massa;
- Conservação do momento;
- Conservação de energia;
- Conservação de espécies;
- Efeitos das forças dos corpos, etc.

As simulações CFD são uma ferramenta poderosa para pesquisar o efeito de parâmetros de desenho de microestruturas, assim como diferentes parâmetros não dimensionais no desempenho da mistura. Entre esses parâmetros podem-se numerar: os números de Reynolds, Strouhal, Stokes, Schmidt e Péclet, a razão do volume do pulso ao volume de interseção (PVR), e a forma do pulso [55].

### 2.3.4 ANSYS

ANSYS é uma suíte de modelagem de elementos finitos de propósitos gerais para a solução numérica de uma grande variedade de problemas. Estes problemas incluem análise estrutural (linear e não linear), estático/dinâmico, transferência de massa, e problemas de fluidos, assim como também problemas de acústica e eletromagnetismo [56]. Equações gerais para conservação (transporte) de massa, momento, energia, espécies, entre outros, são resolvidos no set de volumes de controle.



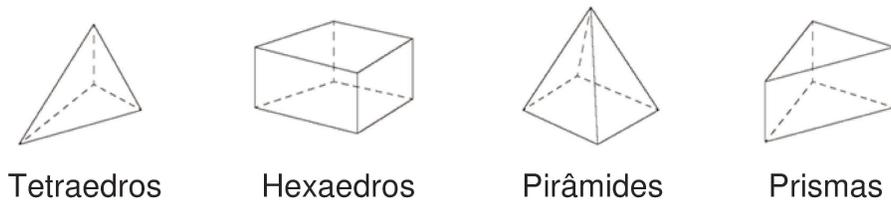
**Figura 9. Região de fluxo de uma tubéria é discretizada em um set finito de volumes de controle.**

O **método de análise de elementos finitos (FEA)** é uma técnica computacional poderosa para soluções aproximadas para uma variedade de problemas de engenharia que tem domínios complexos sujeitos a condições de fronteira.

A FEA tem se convertido em uma etapa importante no desenho e modelagem de fenômenos físicos em diferentes áreas da engenharia. O fundamento da FEA está baseado na decomposição do domínio em um numero

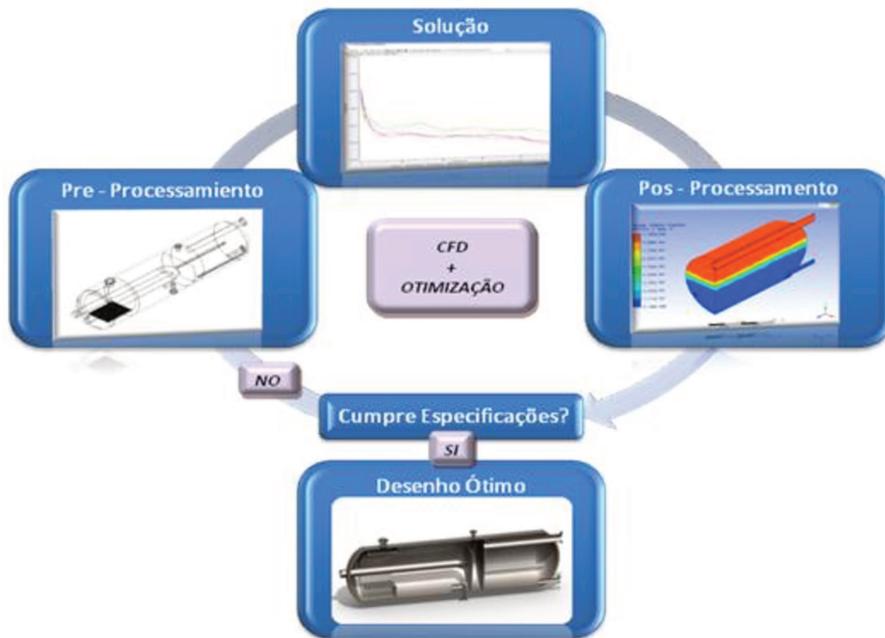
finito de subdomínios (elementos) para o qual e construída uma solução sistemática aproximada pela aplicação de métodos de pesos residuais [57].

Dependendo da geometria e da natureza física do problema, o domínio de interesse pode ser discretizado pelo emprego de uma linha, área, ou elemento de volume. Alguns dos elementos comuns usados na FEA são:



**Figura 10. Elementos de volume usados na FEA.**

Na Figura 11 se apresentam as três etapas principais em uma análise típica de ANSYS [57].



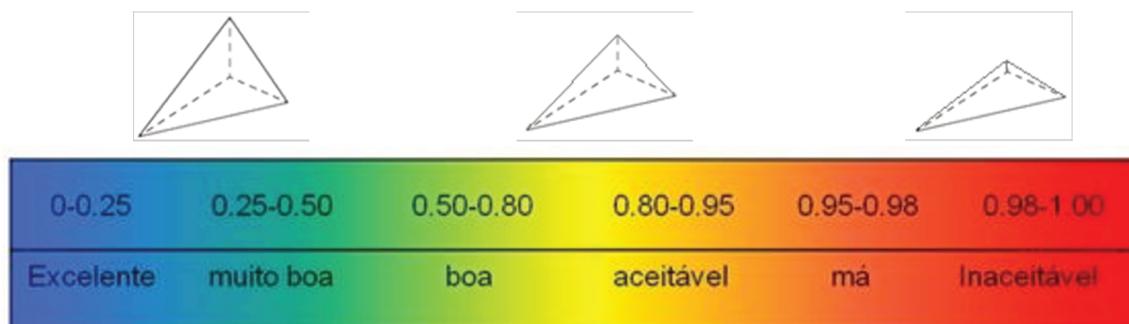
**Figura 11. Etapas para simulação em ANSYS**

### 2.3.4.1 Pré-Processamento

A geração do modelo é feita nesta etapa, isto implica definição do material, criação de um modelo sólido, e finalmente, malhado. Tarefas importantes neste processador são:

- Especificar o tipo de elemento;
- Definir as constantes reais (se for requerido pelo tipo de elemento);
- Definir as propriedades do material;
- Criar a geometria do modelo;
- Gerar a malha.

Em áreas de alta complexidade geométrica os elementos da malha podem ser distorcidos. Elementos de baixa qualidade podem levar a resultados de baixa qualidade até não fornecer resultado nenhum. Existem diferentes critérios para medir a qualidade da malha, por exemplo, esta o índice de Skewness (Figura 12), o qual é uma medida da distorção relativa de um elemento comparado com a sua forma ideal, o índice toma valores de 0 (excelente) a 1 (inaceitável).



**Figura 12. Critério para medir a qualidade da malha.**

### 2.3.4.2 Solução

Nesta etapa é obtida a solução para o modelo de elementos finitos que é gerado na anterior etapa. As tarefas realizadas nesta são:

- Definir o tipo de análise e opções de análise;
- Especificar as condições limite;
- Obtenção da solução.

#### **2.3.4.2.1 SOLVER**

Para dar solução ao modelo planteado deve-se escolher o tipo de solver a usar. ANSYS FLUENT oferece dois métodos numéricos: *Pressure-Based* (baseado na pressão) e *Density-Based* (baseado na densidade). Historicamente, o solver baseado na pressão foi desenvolvido para fluxos incompressíveis a baixa velocidade, enquanto o baseado na densidade foi usado principalmente para fluxos compressíveis a altas velocidades. No entanto, recentemente ambos métodos tem sido reformulados e ampliados para resolver e operar em uma ampla faixa de condições de fluxo além de seus objetivos originais.

#### **2.3.4.2.2 Modelos**

Ansys Fluent fornece extensas opções de modelagem para uma ampla faixa de problemas de fluxos compressíveis e incompressíveis, laminares e turbulentos, assim como análises em estado estável ou transitório. Alguns exemplos de aplicações do simulador incluem: fluidos laminares não newtonianos em equipamentos de processo; fluxo através de compressores, bombas; fluxos multifásicos em colunas de bolhas e leitos fluidizados, entre outros. Segundo as características do sistema em estudo, é possível escolher entre os diferentes modelos apresentados: multifásico, viscoso, de energia, de espécies.

O modelo turbulento é escolhido no caso de se ter um fluxo turbulento; a escolha entre os diferentes modelos turbulentos vai depender da física abrangida no fluido, o nível de exatidão requerida, os recursos computacionais disponíveis, e

a quantidade de tempo disponível para a simulação. Para fazer a escolha do modelo mais apropriada, devem-se entender as capacidades e desvantagens das diferentes opções.

O modelo de energia é usado quando no sistema ocorre transferência de calor, seja por condução, convecção ou radiação. Neste caso, ANSYS FLUENT resolverá uma variação da equação de energia que leva em conta o método de transferência de energia especificado.

No modelo de espécies a modelagem de mistura e transporte de espécies químicas é feita pela solução de equações de conservação que descrevem convecção, difusão e fontes de reação para cada componente.

#### **2.3.4.3 Pós-Processador**

Nesta etapa os resultados do modelo são revisados. Isto inclui gráficos de contornos, exibição de vetores, figuras deformadas, e listagem de resultados em tabelas.

#### **2.3.5 Técnicas de Fabricação**

Uma diversidade de materiais e métodos de fabricação estão disponíveis para a construção de microreatores e componentes de microprocessos, onde o custo e os requerimentos do processo determinarão o material de construção e método de fabricação a ser escolhido.

Forschungszentrum Karlsruhe, Instituto de Pesquisa em Ciência e Engenharia da Europa e o IMM (Insitute for Microtechnology Mainz) têm constituído as pautas para a fabricação em metal de microreatores com multicanais, micromisturadores e microtrocaadores usando uma seqüência de

processos litografia, galvanoplastia e micromoldagem, e a tecnologia LIGA (acrônimo alemão para Lithographie, Galvanoformung, Abformtechnik). Estes aparelhos têm sido empregados em diferentes reações gás-liquido, líquidas e reações gasosas catalisadas [35].

Aparelhos semelhantes têm sido fabricados por o processo de usinagem por microdescargas elétricas  $\mu$ EDM (microelectrodischarge machining). Nesta tecnologia aplicada para o processamento de metais, o material é removido devido a uma descarga de alta energia gerando assim, estruturas com geometrias altamente complexas e materiais com resistência química [35].

Embora a maioria de aparelhos na tecnologia de microreação são confeccionados em metais, é evidente um crescimento do uso de polímeros [58]. Tem-se fabricado reatores em polímeros por moldagem e técnicas de usinagem, assim como também um microtrocador de calor por microestereolitografia [58]. A maior desvantagem destes aparelhos é a máxima temperatura que pode ser usada sem induzir a fundição do material com o consecutivo arraste, normalmente é menor de 200°C [59].

O uso de cerâmica e vidro como materiais de reatores é muito promissório para aplicações que implicam altas temperaturas e corrosão. Embora os materiais cerâmicos exijam maior esforço nos processo de fabricação e técnicas de junção, comparado com os metais o silicone, estes têm sido aplicados satisfatoriamente em aplicações térmicas e químicas. Quanto ao vidro, tem se desenvolvido e manufaturado microreatores por muitas companhias, usando técnicas como *blasting*, fotolitografia com erosão química, assim como métodos mecânicos [60].

A fabricação de microreatores usando prototipagem rápida, especialmente a técnica de microestereolitografia, tem sido reportada [61].

### 2.3.5.1 Fabricação do Microreator

A criação de dispositivos de micromistura elaborados em vidro que possam ser acoplados aos microreatores permitem o monitoramento da qualidade da mistura na microescala. Este material é apropriado para a caracterização e monitoramento de mistura graças a que o material é transparente o que permite a toma de imagens em tempo real, além de permitir a absorção da luz emitida pelo laser [62]. Sendo que neste estudo a fonte de calor foi fornecida por um laser, o vidro tornou-se o material mais adequado para fabricação do microreator.

## 2.4 TECNOLOGIA LASER

O Laser (acrônimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) é um feixe coerente e amplificado de radiação eletromagnética com comprimento de onda que vai desde o ultravioleta até o infravermelho. O elemento chave que faz um laser prático é a amplificação da luz atingida pela emissão estimulada por a incidência de fótons de alta energia [63].

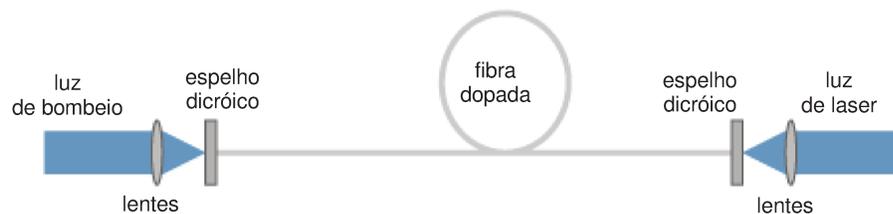
O laser consiste de três componentes principais, o meio ativo, mecanismo de excitação do meio ativo para seu estado de amplificação e um sistema óptico de entrega/retorno. O meio ativo pode ser sólido (Nd:YAG), líquido (corante) ou gasoso (CO<sub>2</sub>, He, Ne, etc) [64].

A luz laser se diferencia da luz comum devido aos fótons terem a mesma frequência, comprimento de onda e fase, deste modo, os feixes de luz laser são altamente direcionais, tem alta densidade de potência e melhores características de focalização. Como resultado, o laser tem aplicações em diferentes campos, tais

como: comunicação, metrologia, reprografia, entretenimento, militar, médico e fonte de calor (prototipagem rápida, manufatura, usinagem).

### 2.4.1 Laser de Fibra bombeado por diodos

Os lasers de fibra usualmente estão feitos com fibras ópticas como meio ativo, porém podem se encontrar também lasers com um meio ativo semiconductor. Na maioria dos casos, o meio ativo é uma fibra dopada com íons terras raras como: Érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ), Neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), Itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ), Túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ ) ou Praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) e um ou vários diodos de laser são usado para bombear [65].



**Figura 13. Configuração de um laser de fibra simples. A luz de bombeio é iniciada desde o lado esquerdo em direção a um espelho dicróico dentro do centro da fibra dopada. A luz de laser gerada é extraída no lado direito [65].**

Os lasers de fibra tem se destacado por serem menos susceptíveis aos efeitos termo ópticos, em parte, devido à sua geometria diferenciada. Sua excelente capacidade de dissipação de calor vem da elevada relação superfície-volume ativo. Adicionalmente, a qualidade do feixe do modo guiado é determinada pela forma do núcleo da fibra, sendo então totalmente independente da potência.

### 2.4.2 Propriedades do Laser

O grande interesse pelo laser foi originado pelas características próprias desta nova radiação, as fundamentais são:

**Monocromatismo:** Geralmente considera-se que uma radiação é monocromática se possui o intervalo espectral suficientemente estreito (da ordem dos hertz), e ao mesmo tempo, pode ser caracterizada por uma frequência ou comprimento de onda. Como consequência, o monocromatismo determina a largura da banda ou largura do espectro da mesma radiação.

**Coerência:** o termo significa união, enlace, concordância. Para o laser constitui uma das propriedades primordiais e indica, em primeira instância, a capacidade de gerar vibrações (ondas eletromagnéticas) as quais sempre estão em fase.

Em outras palavras, significa a concordância entre as fases da onda em diferentes pontos do espaço para um mesmo instante de tempo, ou a concordância entre as fases da onda em um ponto para diferentes instante de tempo.

**Direção da radiação:** a diferença de outros tipos de geradores, os quais emitem nos limites de um ângulo sólido grande (em muitas direções), o laser permite obter uma radiação que se propaga em um ângulo sólido pequeno e sua orientação é definida pelo ressonador, já que ela sai do exterior perpendicular dos espelhos.

Quanto menor o ângulo, maior será a direção da radiação. Além disso, sendo a radiação coerente, a frente da onda produzida no laser representará uma superfície plana ou parte de uma esfera de raio grande. Deste modo, o laser pode ser considerado como uma fonte de raios paralelos, os quais praticamente não divergem.

**Concentração de radiação:** Ou concentração de energia. Para fontes comuns, é difícil concentrar a radiação enquanto um laser permite focar a

energia radiada em um ponto de pequenas dimensões, obtendo assim uma enorme densidade de energia sem ter que dispor de sistemas ópticos especiais para atingir isto.

**Polarização:** radiação polarizada é aquela em que ao vetor de campo elétrico é dada uma orientação determinada de maior predomínio. A radiação estritamente polarizada deve ser necessariamente monocromática. Na maioria das fontes a radiação chega a ser parcialmente polarizada, enquanto a radiação laser é polarizada.

**Potência de saída.** Faz referência à energia transportada pela radiação por unidade de tempo. Esta representa para o laser uma propriedade que lhe dá primazia sobre qualquer outro tipo de gerador, dado os valores próprios que ela possui. Se a potência se relaciona à unidade de intervalo espectral na qual acontece a radiação, é chamada de intensidade espectral ou densidade espectral de potência.

### 3. METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O objetivo deste capítulo é descrever os materiais, metodologias, procedimentos e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho, segundo as etapas apresentadas na Figura 14. Primeiro, se faz uma descrição da matéria prima usada para a síntese da resina, assim como a montagem usada para a reação. Segundo, a descrição das análises e dos equipamentos usados para caracterização da resina sintetizada. Terceiro, a metodologia experimental e tratamento matemático para obter os dados cinéticos. Quarto, a metodologia usada para as simulações de mistura dos reagentes no microreator e, finalmente, a descrição da montagem usada para sintetizar a resina no microreator.



Figura 14. Metodologia usada para o desenvolvimento do Projeto

### 3.1 Matéria Prima

Para a síntese da resina foi usada Epicloridrina do laboratório Synth, Bisfenol A fornecido pela Rhodia, Álcool Etílico da Synth e Hidróxido de Sódio.

### 3.2 Síntese da Resina Epóxi Líquida

Para a síntese da resina foi usado um balão de três bocas acoplado com um condensador e um termômetro (Figura 15).



**Figura 15. Montagem para síntese da resina**

A síntese foi feita segundo condições testadas na patente da Shell Development Company [66], com a diferença que foi usado um álcool primário como solvente. Uma solução foi preparada contendo 456 partes em peso de bisfenol A em 1850 partes de epicloridrina e uma quantidade de álcool etílico

correspondente a 200% em peso de epícloridrina. 173 partes de hidróxido de sódio foram adicionadas como uma solução ao 40% em peso.

Ao balão foram adicionados 0.08 moles de BPA, 0.8 moles de Epícloridrina e 51,6 ml de etanol. A mistura foi agitada e aquecida rapidamente até atingir a temperatura de reação de 80°C. Depois, 0,19 moles de hidróxido de sódio foram adicionadas e a solução agitada até completar uma hora de reação.

A água formada na reação foi removida por destilação junto com a epícloridrina que não reagiu e o álcool. O sal foi removido do resíduo praticamente anidrido por filtração (Figura 16).



**Figura 16. Filtração da Resina**

A epícloridrina remanescente foi removida por destilação a vácuo do filtrado a uma temperatura de 150°C por trinta minutos (Figura 17).



Figura 17. Rotoevaporador

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA

#### 3.3.1 Espectroscopia Infravermelha

Esta técnica espectroscópica foi usada neste estudo para caracterizar a resina sintetizada e poder identificar assim a presença dos principais grupos funcionais que representam esta resina. As amostras foram analisadas em um Espectrometro *Spectrum One FT-IR* da Perkin Elmer (Figura 18); os espectros foram obtidos em cela de NaCl na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 18. Espectrômetro One FT-IR da Perkin Elmer

### 3.3.2 Método Padrão para o Conteúdo Epóxico das Resinas

#### 3.3.2.1 Reagentes

1. Ácido acético glacial
2. Brometo de tetraetilamônio
3. Ácido perclórico, solução ao 60%
4. Anidrido acético,
5. Diclorometano (*methylene chloride*)
6. Violeta de metila
7. Ftalato ácido de potássio.

#### 3.3.2.2 Preparação dos reagentes

##### 3.3.2.2.1 Solução de Violeta de Metila

Foi preparada uma solução de cristal violeta ao 0.1% em ácido acético glacial

##### 3.3.2.2.2 Solução 0.1 normal de Ácido Perclórico em Ácido acético glacial.

Para a preparação da solução 250 mL de ácido acético foram adicionados em um béquer volumétrico de 1 L, seguido de 13 mL de ácido perclórico ao 60% e 50 ml de anidrido acético foram adicionados e misturados. A solução foi diluída até 1 L com ácido acético glacial. É necessário deixar esta solução pelo menos 8 horas para completar a reação entre a água e o anidrido acético.

Foi preparada uma solução usando 0,4 g de ftalato ácido de potássio em 50 mL de ácido acético glacial para padronizar a solução de ácido perclórico. Adicionou-se 8 gotas da solução de violeta de metila e se deu início à titulação com ácido perclórico agitando continuamente a solução. O ponto final é uma mudança de cor

de azul para verde a qual permaneceu estável por 2 minutos. A normalidade do ácido perclórico foi calculada como:

$$N = \frac{W \cdot 1000}{204,2 \cdot V}$$

N= normalidade do ácido perclórico

W= ftalato ácido de potássio usado, gramas.

V= volume de ácido perclórico requerido para titular o padrão.

### **3.3.2.2.3 Solução de tetraetilamônio em ácido acético glacial.**

100 gramas de brometo de tetraetilamonio foram dissolvidas a temperatura ambiente em 400 mL de ácido acético glacial.

### **3.3.2.3 Procedimento**

Foi pesada a quantidade requerida da resina epóxi segundo o equivalente em peso de epóxi esperado como segue na Tabela 2:

**Tabela 2. Tamanho aproximado da amostra segundo peso epóxi esperado.**

EEW	Tamanho Aproximado da Amostra (gramas)
170-375	0,4
375-600	0,6
600-1000	0,8
1000-1500	1,3
1500-2000	1,8
2000-2500	2,3
2500-5000	2,8

À amostra pesada foram adicionados 10 mL de diclorometano, seguidos de 10 ml de bromato de tetraetilamonio e 8 gotas de violeta de metila.

A solução foi titulada com a solução de ácido perclórico padronizado até ponto de viragem (cor vira de azul para verde, Figura 19) pelo menos por 30 segundos.



**Figura 19. Cambio de cor no ponto de equivalência da titulação.**

O volume de ácido gasto foi usado para calcular a porcentagem em peso de epóxi E, assim:

$$E = \frac{4,3 \times V \times N}{W}$$

N= Normalidade do ácido perclórico padronizado

W= Peso da amostra de resina epóxi usada, gramas.

V= Volume de ácido perclórico usado para titular a solução, (ml).

Deste modo, pode-se calcular o equivalente em peso da resina da seguinte forma:

$$W_{EEW} = \frac{43 \times 100}{E}$$

### 3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A resina foi misturada com DETA na proporção resina/agente de cura de 100 gramas/14 gramas. Os reagentes foram misturados com agitação manual até obter uma mistura homogênea. A massa de resina usada foi de 5-12 mg; os cadinhos de alumínio foram selados com uma prensa e as tampas de cada cadinho foram perfuradas para ajudar na liberação de possíveis vapores ou gases obtidos pelo aquecimento das amostras. A mistura dos reagentes foi feita no momento para cada rodada realizada.

Cada uma das amostras é pesada numa balança digital diretamente nos cadinhos utilizados no equipamento (Figura 20).



**Figura 20. Foto do Calorímetro diferencial de varredura DSC 823e pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.**

Estas amostras são colocadas num compartimento do equipamento que tem outro cadinho vazio, o qual é usado como referência. O sensor deste compartimento é mostrado na Figura 21.



**Figura 21. Sensor do DSC 823e**

Para a realização dos experimentos foram realizadas varreduras desde 20°C até 250°C com três taxas de aquecimento diferentes, 5, 10 e 15°C/min, com um fluxo de gás de purga de 45 mL/min. O gás utilizado foi nitrogênio. Estas varreduras foram realizadas tanto para a resina comercial quanto a resina sintetizada no laboratório.

## **3.4 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO**

### **3.4.1 Obtenção dados experimentais**

Para o estudo da cinética da reação foram determinadas as concentrações do hidróxido de sódio com o tempo, para o qual se seguiu o protocolo descrito a seguir:

a) Já que a reação é mais rápida no início, quando a concentração dos reagentes é mais alta, foi usada uma distribuição do tempo de acordo com a série de Frobenius que para 9 amostras em 60 minutos poderia ser: 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 43 e 60.

**b)** A reação foi feita em um tubo de ensaio acondicionado com um termômetro e um agitador (Figura 22). Este foi imerso em um banho com a temperatura fixada à temperatura de reação. O experimento foi feito para três diferentes temperaturas 60, 70 e 80°C.



**Figura 22. Montagem para analisar a cinética da reação**

**c)** Transcorrido o tempo de reação, o conteúdo do tubo (5 ml) é vertido em um volume de água três vezes maior ao volume da amostra. A água se encontra a uma temperatura de 5°C. De esta maneira, é possível parar a reação instantaneamente por baixa concentração e por baixa temperatura. A amostra é guardada para posteriormente ser titulada.

d) As amostras foram tituladas usando ácido clorídrico 0,1 M padronizado, como indicador foi usada fenolftaleína. Da amostra retirada para análise foi tomada uma alíquota de 1 mL à qual foram adicionados 0,002 mL de fenolftaleína para realizar a titulação. Para conhecer a concentração do hidróxido de sódio é necessário conhecer o volume total de ácido usado até o ponto de equivalência, ou seja, quando a cor vira de rosa para incolor, deste modo se tem:

$$C_{al} = \frac{V_{ac} \times C_{ac}}{V_{al}}$$

Sendo:

$C_{al}$  = Concentração do hidróxido de sódio na alíquota em mol/litro

$V_{al}$  = Volume da alíquota, igual a um mililitro.

$V_{ac}$  = Volume do ácido empregado para a titulação, em mililitros

$C_{ac}$  = Concentração do ácido clorídrico, igual a 0,1 mol/litro

Conhecendo a concentração do hidróxido na alíquota que é igual à concentração na amostra diluída, é possível conhecer a concentração do hidróxido no volume de reação, assim:

$$C_{NaOH} = \frac{V_{diluido} \times C_{al}}{V_{amostra}}$$

Sendo:

$C_{al}$  = Concentração da alíquota em mol/L

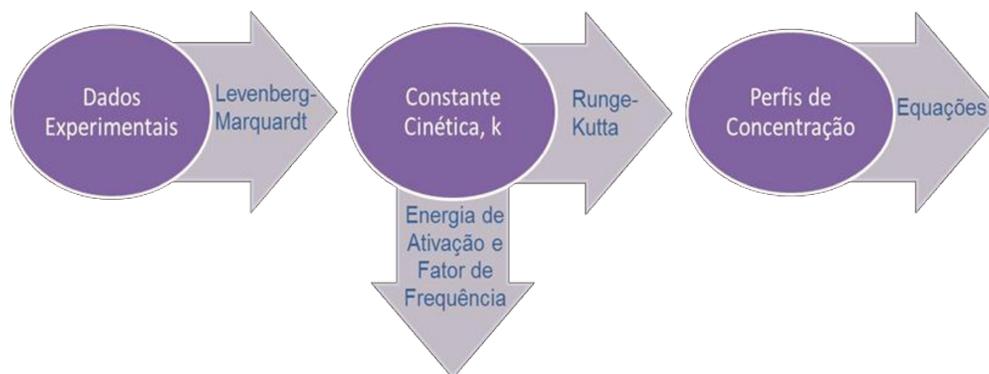
$V_{diluido}$  = Volume da amostra diluída, igual a 20 mL

$V_{amostra}$  = Volume de reação, igual a 5 mL

$C_{NaOH}$  = Concentração do hidróxido de sódio no volume de reação, em mol/L

### 3.4.2 Tratamento dos Dados Experimentais

Uma vez obtidos os dados experimentais, procede-se ao tratamento matemático destes como se descreve na Figura 23.



**Figura 23. Descrição das etapas usadas para estudo da cinética da reação de obtenção da Resina Epóxi**

#### 3.4.2.1 Estimativa das Constantes Cinéticas e Perfis de Concentração

Para a estimativa das constantes cinéticas foi usada uma rotina de Fortran do método de Levenberg-Marquardt. Para isso, foi necessário ingressar as concentrações de hidróxido de sódio com o tempo e as equações do modelo cinético. Após cálculo das constantes cinéticas, estas foram usadas em uma rotina de Runge-Kutta de 4ª ordem para conhecer os perfis de concentração das espécies envolvidas na reação.

#### 3.4.2.2 Calculo da Energia de Ativação e Fator de Frequência

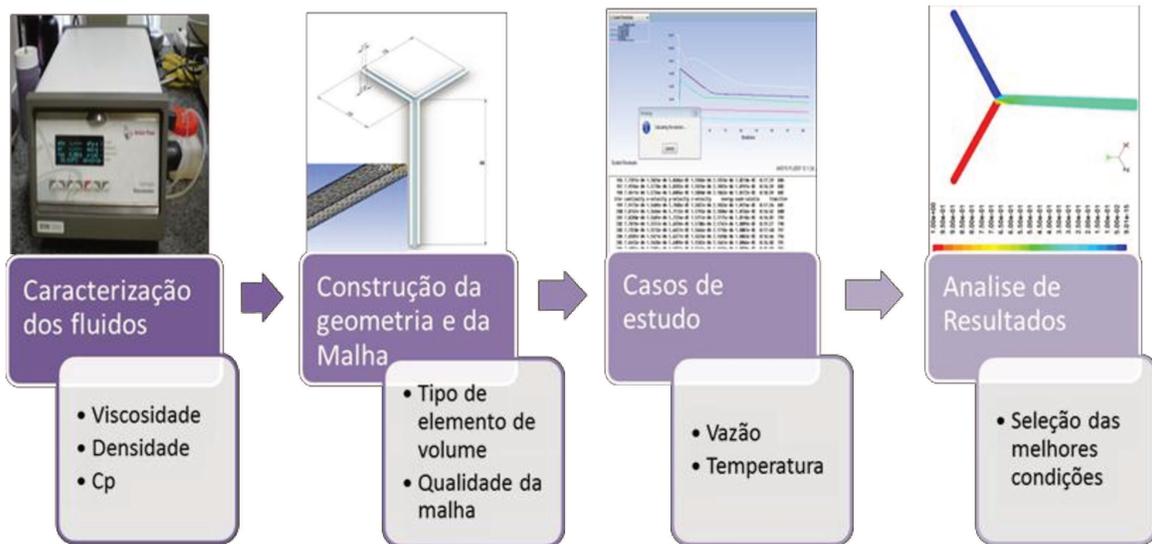
Com as constantes cinéticas obtidas com a rotina de Fortran e usando a equação de Arrhenius após aplicar logaritmo natural:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

pode-se observar que a energia de ativação e o fator de frequência podem-se encontrar do gráfico  $\ln k$  em função de  $1/T$ .

### 3.5 SIMULAÇÕES FLUIDODINÂMICAS COMPUTACIONAIS (CFD)

Na Figura 24 encontram-se as etapas seguidas para as simulações em ANSYS FLUENT



**Figura 24. Etapas seguidas para realizar as simulações em FLUENT.**

### **3.5.1 Caracterização Experimental dos Fluxos de Trabalho do Simulador**

Levando em conta a importância da proporção dos reagentes e o catalisador, é necessário realizar simulações para avaliar a eficiência da mistura no microreator, para realizar isto é necessário subministrar ao simulador as propriedades de transporte de cada um dos fluxos de trabalho (viscosidade e densidade). Já que o microreator foi desenhado com duas entradas, os reagentes foram separados em dois fluxos: Mistura 1-Solução de NaOH 40% p/p e Mistura 2-Solução de epícloridrina, etanol e bisfenol A (nas quantidades estabelecidas anteriormente para a síntese).

Devido a que a viscosidade e a densidade destas misturas não se encontram na base de dados dos compostos do simulador, foi feita a caracterização destas duas misturas fazendo uso de um viscosímetro. Assim dados de viscosidade, densidade e massa molar à temperatura de interesse foram obtidos. O uso destas propriedades se faz necessário para a solução das equações dos balanços de massa e quantidade de movimento a serem desenvolvidas durante a simulação.

### **3.5.2 Construção da geometria e da Malha**

Mediante o uso do software SolidWorks®, é possível desenhar e produzir modelos de microreatores com diferentes geometrias em 3D. É assim como é construída a geometria de interesse a ser testada, a qual é exportada posteriormente para o ANSYS *WorkBench Manager* e assim proceder a construir a malha. Após construir a geometria, procede-se a gerar a malha e avaliar a qualidade desta segundo os parâmetros definidos no capítulo de fundamentos teóricos.

### 3.5.3 Casos de Estudo e Análise de Resultados

Com a geometria e a malha definidos, procede-se a configurar a simulação do caso de estudo. São definidos: o tipo de solver, o modelo, os materiais e as condições de fronteira. Na Tabela 3 apresentam-se os dados de velocidade, viscosidade, densidade e massa molar utilizados nas diferentes corridas.

**Tabela 3. Dados fornecidos ao simulador para os casos de estudo.**

Fluidos alimentados ao microreator	Temperatura [°C]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Viscosidade [kg/m.s]	Massa molar
<b>Mistura 1</b>	25	1,3229	0,01190	23,071
<b>Mistura 2</b>	25	0,9128	0,00113	281,14

Para manter as proporções adequadas dos reagentes para a síntese no microreator, a relação entre as velocidades de alimentação ao microreator da mistura 1 e a mistura 2 foi calculada dando um valor de 0,0705. Sendo realizadas quatro rodadas no total variando a relação das velocidades de entrada dos fluidos como se mostra na Tabela 4:

**Tabela 4. Dados de velocidades fornecidos ao simulador.**

	VELOCIDADE [m/s]			
	Microreator tipo Y		Microreator tipo T	
	1	2	3	4
<b>Rodadas</b>	1	2	3	4
<b>Mistura 1</b>	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Mistura 2</b>	4,25	0,3	4,25	0,3

Finalizados os cálculos, são criados diferentes planos para analisar as variáveis de interesse como: os contornos de pressão no interior do microreator, a fração molar das espécies e linhas de velocidade.

### 3.6 OBTENÇÃO DA RESINA NO MICROREATOR

Para a síntese da resina no microreator foi usado um laser de fibra Yb (Figura 25) que serve como fonte de calor



**Figura 25. Laser de fibra Yb bombeado por diodos, modelo YLR-40 da IPG Photonics, pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.**

Bombas (modelo das bombas) (Figura 26) para impulsionar os fluxos de alimentação ao microreator



**Figura 26. Bomba de Seringa Samtronic 670.**

Para o monitoramento da temperatura foi usado um sensor como o apresentado na Figura 27



**Figura 27. Pirômetro usado para o monitoramento da temperatura dentro do microreator.**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados todos os resultados referentes aos procedimentos descritos no capítulo anterior.

### 4.1 Espectroscopia de Infravermelho

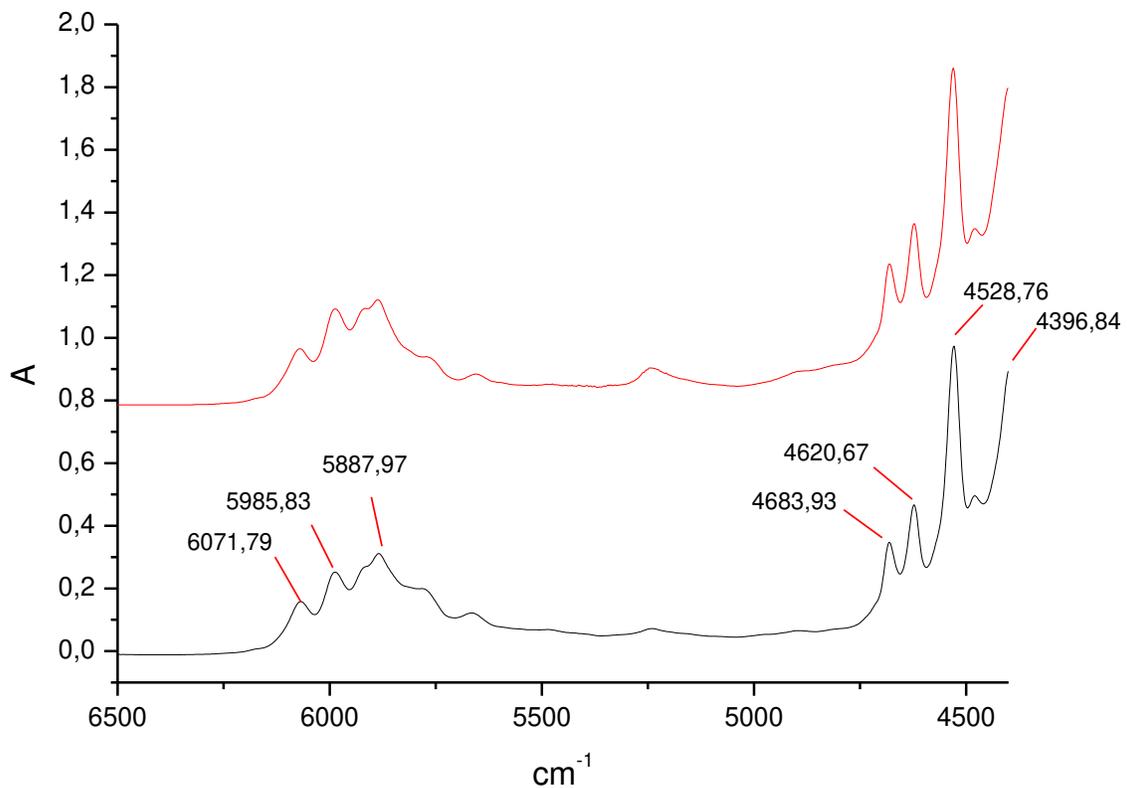
As bandas de absorção de interesse do diglicidil éter de bisfenol A que incluem os grupos, epóxi, metileno e fenilo foram identificadas no espectro da resina comercial e se encontram listados na Tabela 5.

**Tabela 5. Atribuição proposta para as bandas NIR da resina epoxídica [67, 68]**

Numero de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição proposta das bandas
6071	Primeiro sobretom da vibração da deformação axial do grupo terminal metileno (anel oxirano).
5986	Banda de sobretom da deformação axial do grupo fenil C-H
5886	Banda de combinação do grupo C-H aromático
5245	Banda de combinação de grupos CH e $\text{CH}_2$
4680	Banda de combinação da formação axial do grupo C=C aromático conjugado ( $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$ ) com deformação axial do grupo C-H $3050 \text{ cm}^{-1}$
4622	Banda de combinação da deformação axial do grupo C=C aromático conjugado ( $1625 \text{ cm}^{-1}$ ) com deformação axial do grupo C-H ( $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ )
4530	Banda de deformação de $\text{CH}_2$ ( $1460 \text{ cm}^{-1}$ ) conjugado com deformação axial do grupo CH aromático ( $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ ) (anel oxirano)/Banda de combinação do segundo sobretom do estiramento do anel epoxídico a $916 \text{ cm}^{-1}$ com o estiramento de C-H à $2725 \text{ cm}^{-1}$ )
4480	Banda de combinação de grupos $\text{CH}_2$ e CH
4351	Banda de combinação aromática

A designação das bandas coincide com aqueles reportados na literatura [67, 69].

Ao comparar os espectros da resina sintetizada e a comercial (Figura 28) pode se identificar a presença dos grupos característicos do diglicidil éter de bisfenol A na resina obtida no laboratório.



**Figura 28. Espectros FT-NIR (6500 a 4400 cm<sup>-1</sup>) da Resina epoxídica sintetizada (línea vermelha) e a Resina Comercial.**

## 4.2 Conteúdo Epóxi da Resina

Já que as condições nas que foi sintetizada a resina eram propícias para se obter uma resina de baixa massa molar, o conteúdo epóxi esperado se encontra na faixa de 170-375, motivo pelo qual foi pesada uma amostra da resina sintetizada de aproximadamente 0,4 g. Na Tabela 6 se encontram os dados obtidos nos cálculos descritos na metodologia experimental.

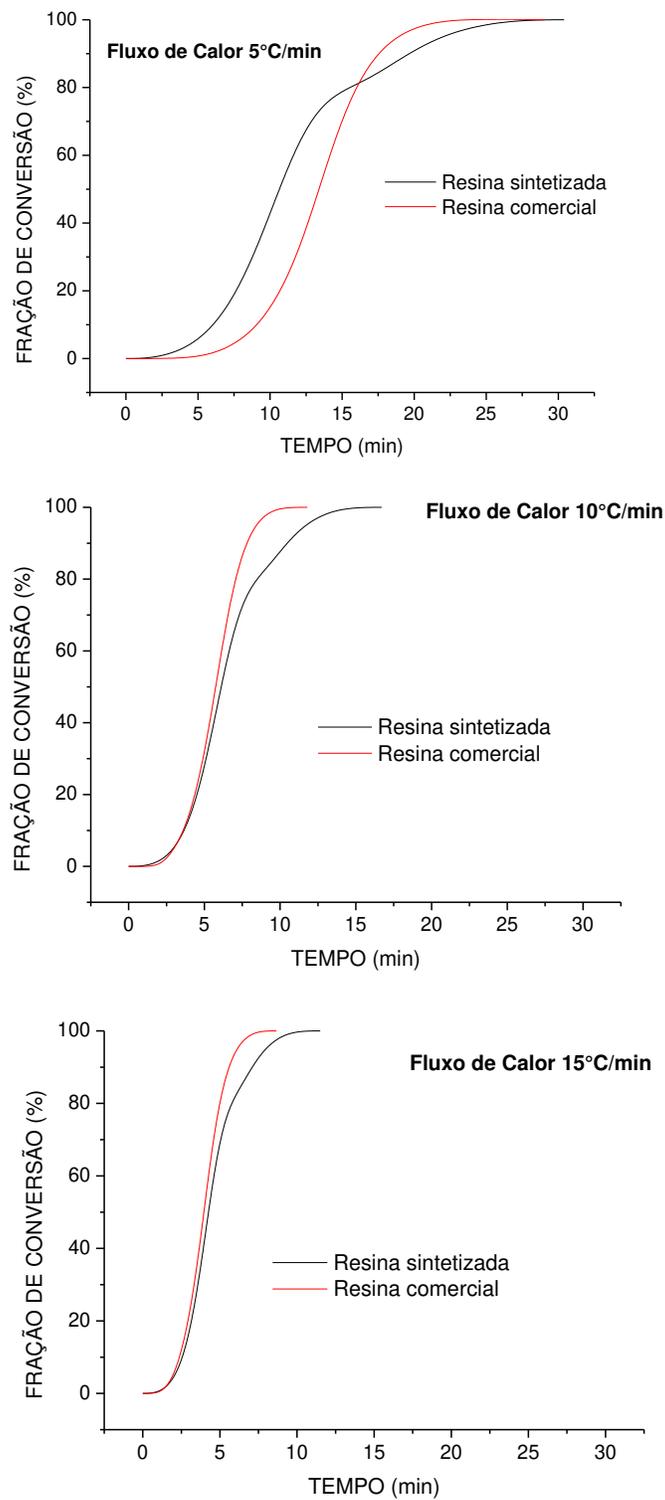
**Tabela 6. Cálculos Conteúdo Epóxi da Resina (concentração do ácido padronizado 0,1431 N)**

	Peso da amostra (gramas)	Porcentagem em peso de epóxi E	Peso Equivalente em epóxi $W_{EEW}$
Resina Comercial	0.4121	21.97	195.7
Resina Sintetizada	0.4172	20.38	210

Para obter propriedades ótimas com resinas epóxi reativas e agentes de cura polifuncionais, a resina deve reagir com o agente de cura em quantidades aproximadamente estequiométricas, motivo pelo qual o conhecimento do conteúdo epóxi da resina é de vital importância já que este é necessário para realizar estes cálculos.

## 4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 29 se pode observar que para as três taxas de aquecimento a resina comercial atingiu a máxima conversão em tempo menor que a resina sintetizada. Também se pode observar que a medida que a taxa de aquecimento aumenta, o tempo para obter a máxima conversão diminui.



**Figura 29. Conversão vs Tempo para diferentes taxas de aquecimento.**

### 4.4 Cinética da Resina Epóxi Líquida

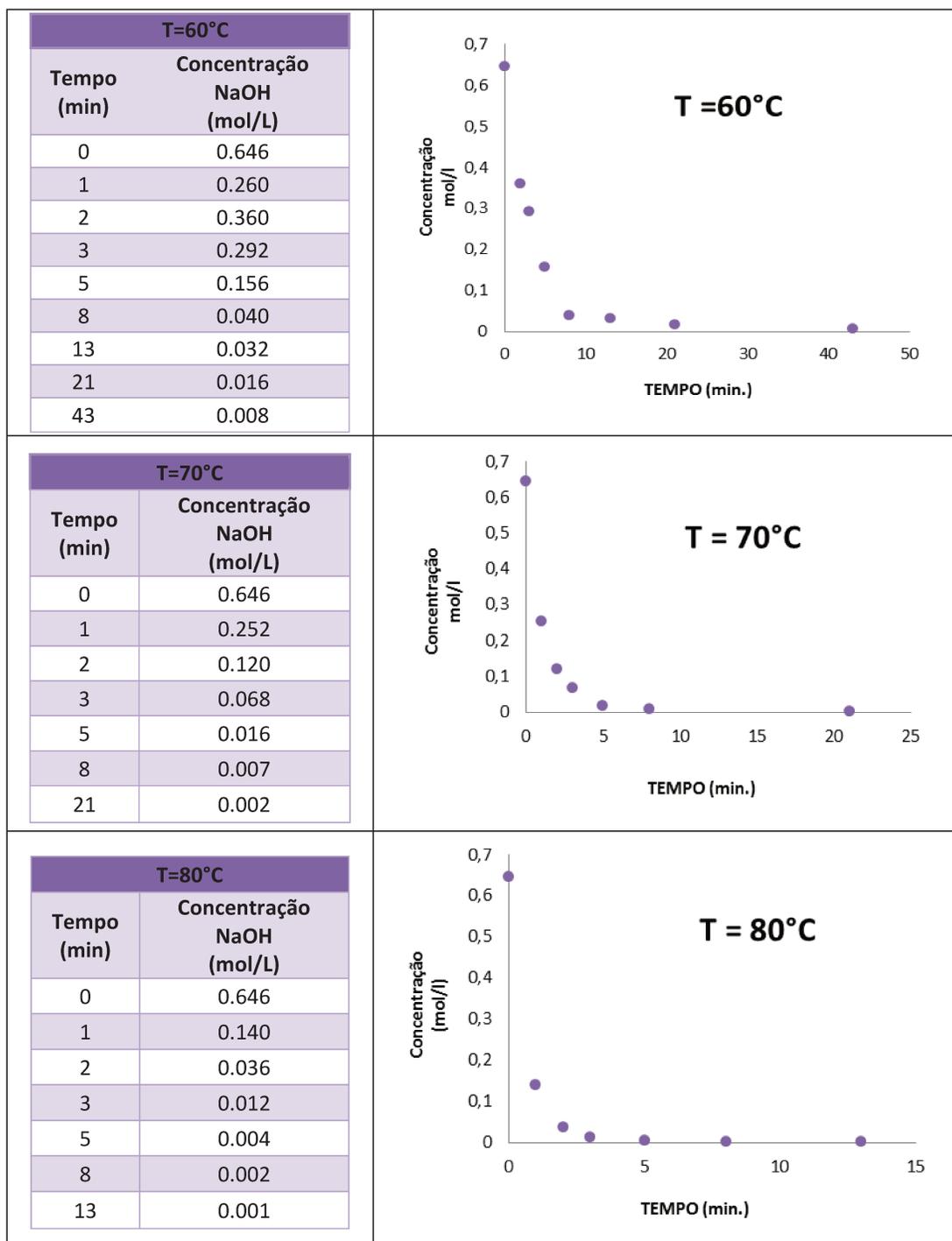


Figura 30. Dados Experimentais obtidos para o NaOH

Uma vez feitos os cálculos descritos na metodologia experimental, obtiveram-se as concentrações do hidróxido de sódio com o tempo (Figura 30). Os experimentos foram realizados para três temperaturas diferentes para poder calcular assim a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

Tendo os dados de concentração do hidróxido de sódio com o tempo e tendo em conta as considerações propostas por Ekinolopyan [16] é possível obter os dados cinéticos necessários para o desenvolvimento do modelo cinético.

Na Figura 30 é possível observar o rápido consumo do hidróxido de sódio, nos primeiros 10 minutos de ter iniciado a reação para uma temperatura de reação de 60°C, sendo este tempo menor ao aumentar a temperatura de reação.

#### 4.4.1 Estimativa das Constantes Cinéticas

Na Figura 31 apresentam-se os dados de concentração de hidróxido de sódio obtidos experimentalmente (dispersão de pontos) e os perfis de concentração do NaOH obtidos com a rotina em FORTRAN.

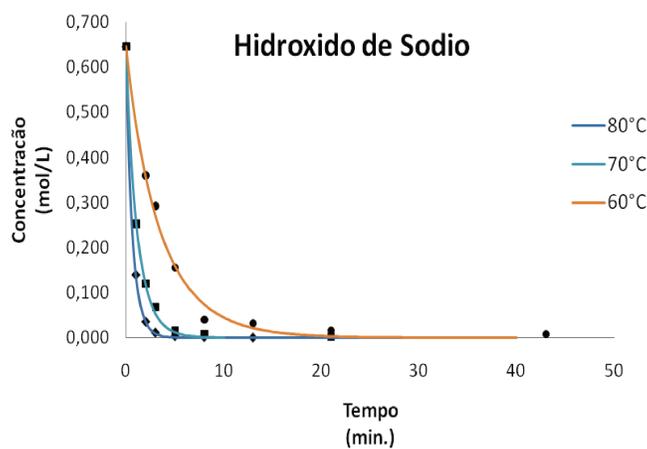


Figura 31. Concentração do hidróxido de sódio com o tempo.

Na Figura 31 se pode observar a boa concordância dos dados obtidos com o modelo escolhido e os dados experimentais para as três temperaturas estudadas.

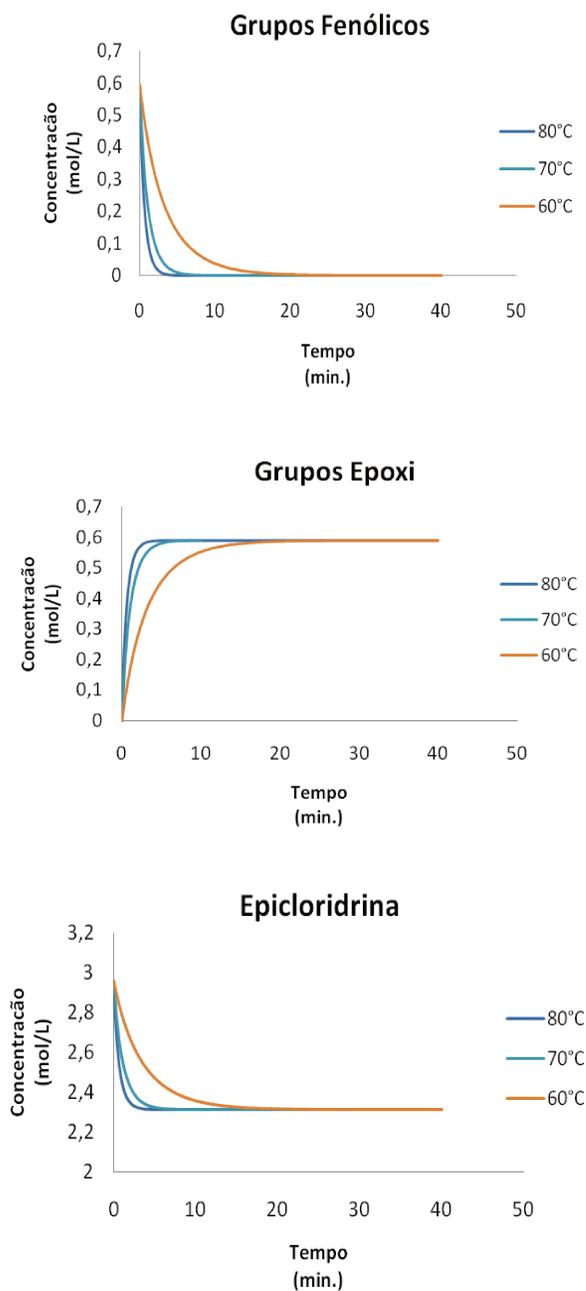


Figura 32. Perfis teóricos de Concentração dos grupos funcionais envolvidos na reação de síntese da resina.

Na Figura 32 se apresentam os perfis obtidos com o modelo escolhido, observando-se um rápido consumo dos reagentes e formação dos grupos epóxi enquanto a temperatura aumenta.

#### 4.4.2 Energia de ativação e Fator de frequência

O gráfico  $\ln k$  vs  $1/T$  foi feito em Excel como se apresenta na Figura 33

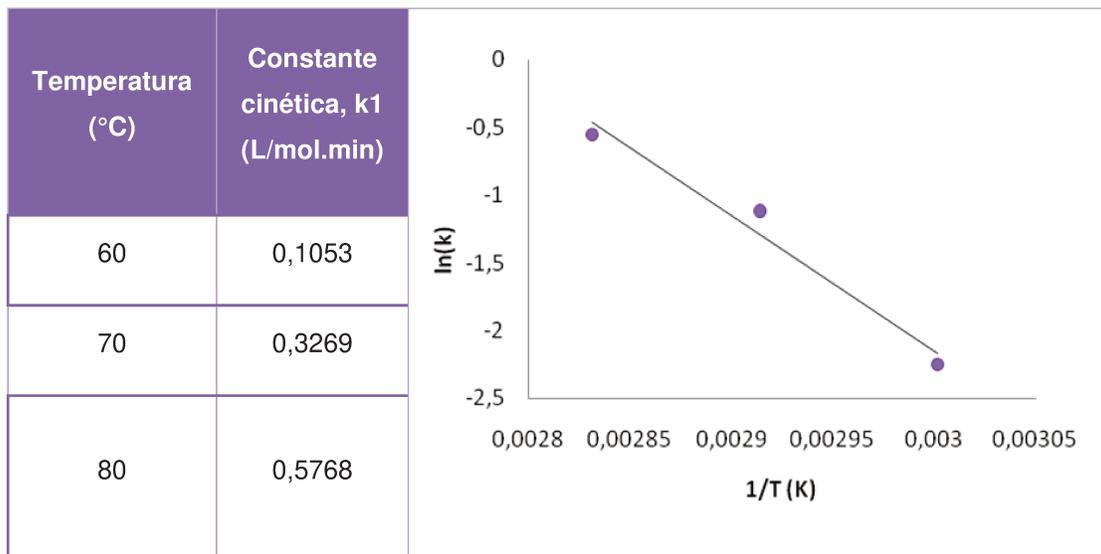


Figura 33. Regressão Linear

A equação que melhor se ajustou aos dados foi a equação de uma linha reta, que tem a seguinte forma:

$$\ln k = \frac{-10034}{T} + 27,951$$

Comparando a equação da linha reta com a equação de Arrhenius na forma apresentada na metodologia pode-se observar que:

$$-\frac{E}{R} = -10034$$

$$\ln A = 27,951$$

sendo  $R = 8,314 \text{ kJ/mol K}$

Isolando a energia de ativação  $E$  e o fator de frequência  $A$ , obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 7

**Tabela 7. Energia de Ativação e Fator de Frequência.**

Energia de Ativação $E$ (kJ/mol)	Fator de Frequência $A$ (s <sup>-1</sup> )
83,42	1,38E12

## 4.5 Fabricação do Microreator

Com objetivo de desenvolver o melhor design para o microreator e acrescentar a familiarização com o equipamento uma série de protótipos tem sido feitos. Durante a elaboração dos protótipos são analisadas as mínimas dimensões alcançáveis sem perder a exatidão das medidas e grau de detalhamento da estrutura interna onde será levada a reação. Algumas das estruturas já elaboradas neste equipamento são apresentadas na Figura 34 e Figura 35 [62].

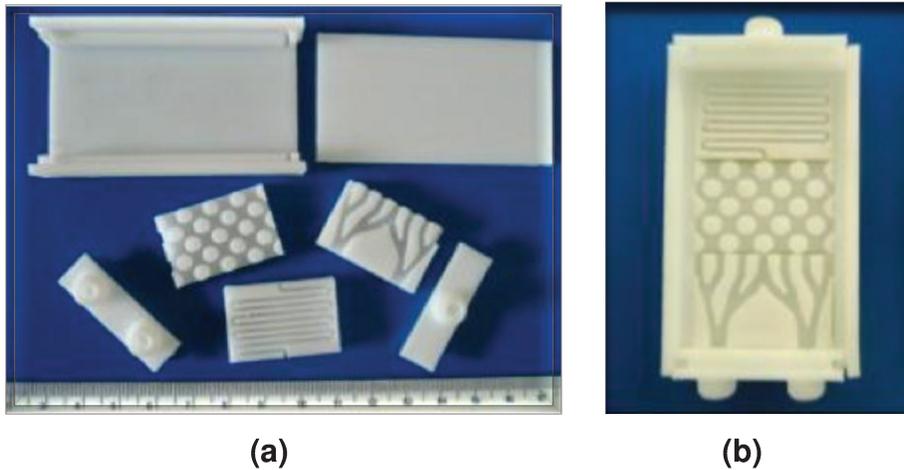


Figura 34. Microreator 1. (a) peças, (b) microreator montado [62]

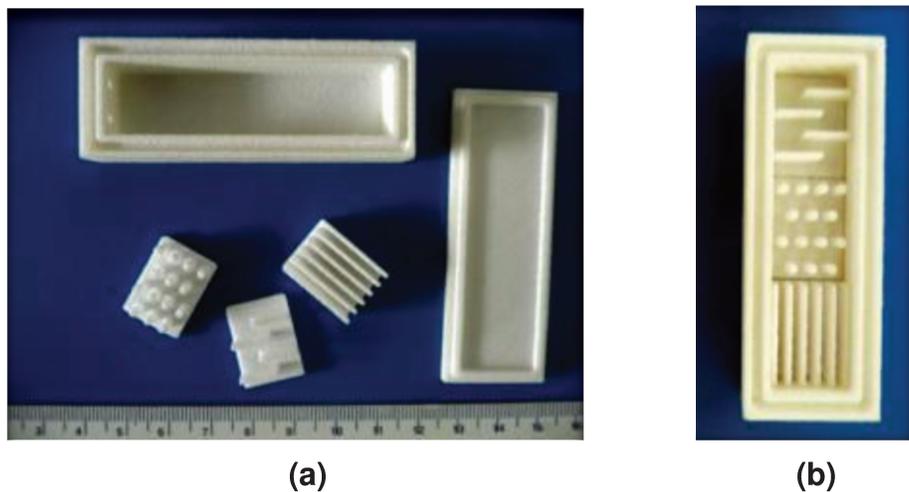


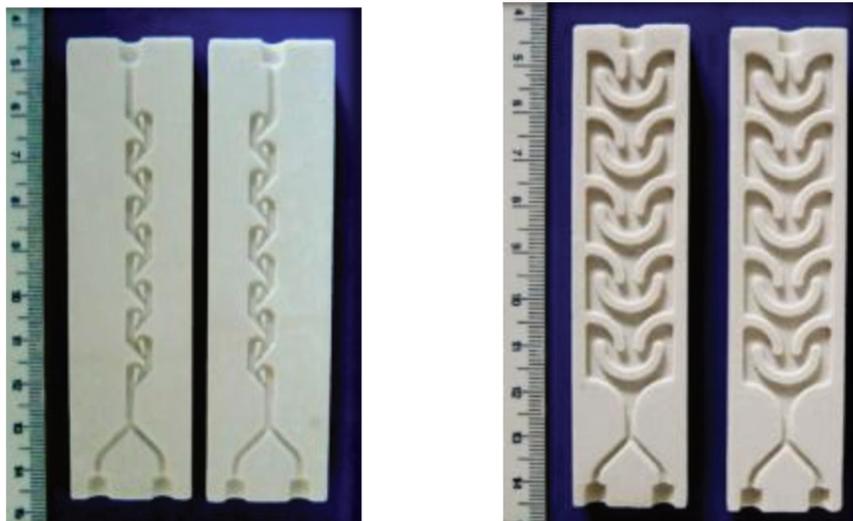
Figura 35. Microreator 2. (a) peças, (b) microreator montado [62].

O equipamento usado para a construção destes dispositivos foi a máquina FDM, instalada no LOPCA (Processo Fapesp, 06/07173-4) (Figura 36), no qual o filamento de resina termoplástica (ABS) é aquecida e extrudada na plataforma a qual é mantida a uma temperatura menor à do material, de forma que a resina termoplástica endureça rapidamente.



**Figura 36. Máquina FDM da Stratasys Inc [62].**

Além disso, outros tipos de materiais foram empregados em busca do melhor material para confecção dos protótipos com diferentes geometrias (Figura 37).



**Figura 37. Protótipos construídos na Z-Corporation [62].**

Estes últimos foram feitos em uma máquina de prototipagem Z-Corporation adquirida também pelo laboratório LOPCA (Figura 38). Diferentemente da máquina FDM, este equipamento usa como material de construção gesso. Segundo os testes feitos pelo grupo de pesquisa este aparelho melhora o tempo de construção das peças com o mesmo detalhamento atingido na FDM com a desvantagem de que o tempo de retirada do produto é maior. Embora, este permite obter maiores possibilidades na busca de um processo otimizado como o objetivo da construção em série dos microreatores em um processo limpo e no menor tempo possível.



**Figura 38. Máquina Z Corporation.**

O estudo preliminar usando a Prototipagem Rápida como método para a fabricação de dispositivos microfluídicos mostrou ser inapropriada para a obtenção de estruturas com dimensões menores a dois mm. Estruturas com dimensões de 1 mm usando máquina FDM apresentaram baixa definição nas características

internas do microdispositivo com inaceitável resistência mecânica devido as altas pressões geradas dentro dos microcanais. Por outro lado, as estruturas feitas na máquina de prototipagem Z-Corporation apesar de apresentar uma melhor definição das características internas, sua resistência mecânica foi ainda inferior aos dispositivos obtidos com a máquina FDM. Além disso, os acabamentos das superfícies se apresentaram rugosos e não uniformes. Os microreatores apresentaram vazamento pelas paredes (para as estruturas obtidas com a máquina FDM) até desmoronamento e arraste do material (no caso das estruturas obtidas com a máquina Z-Corporation) devido às altas pressões geradas dentro.

Todos estes inconvenientes foram devidos ao processo de fabricação utilizado das máquinas. No caso da máquina FDM, o método se baseia na deposição de filamentos de resina termoplástica aquecida e extrudada a partir de uma matriz em forma de ponta que se move num plano X-Y, camada por camada, mediante a movimentação da plataforma no plano Z. Este processo gera pequenos espaços vazios entre cada camada o qual leva ao vazamento do fluido injetado. No caso da máquina Z-Corporation, este equipamento usa como material de construção gesso e o método é baseado na deposição de uma cola especial a partir de uma matriz que se move num plano X-Y, camada por camada, mediante a movimentação da plataforma no plano Z. Com este processo, estruturas pequenas e finas apresentaram uma baixa resistência mecânica o que levou ao desmoronamento e arraste do material.

#### **4.5.1 Fabricação do Microreator em quartzo**

Para a fabricação do microreator foram empregados métodos convencionais de moldagem usados na manufatura do vidro. Alguns tipos de micromisturadores tipicamente usados na literatura para a mistura de líquidos obtidos pelo grupo de pesquisa são apresentados na Figura 39.



Figura 39. Micromisturadores em vidro e quartzo [62].

## 4.6 Simulações em CFD

### 4.6.1 Geometria e Malha

A Figura 40 mostra as geometrias dos microreatores usadas nas simulações

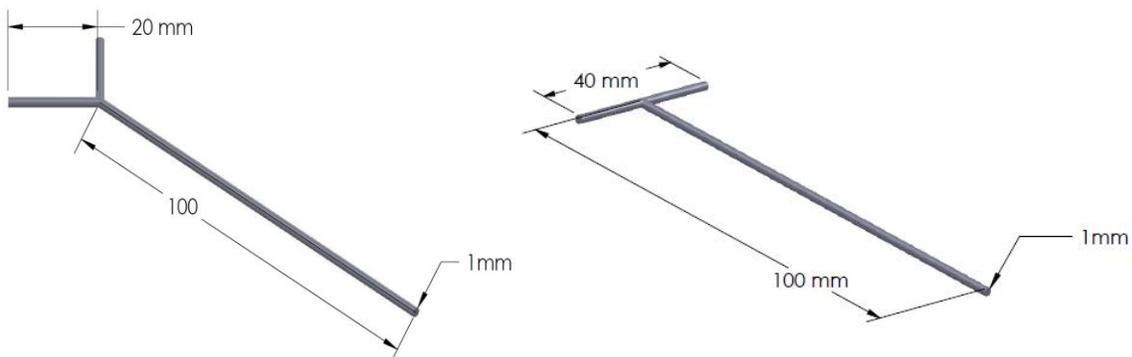
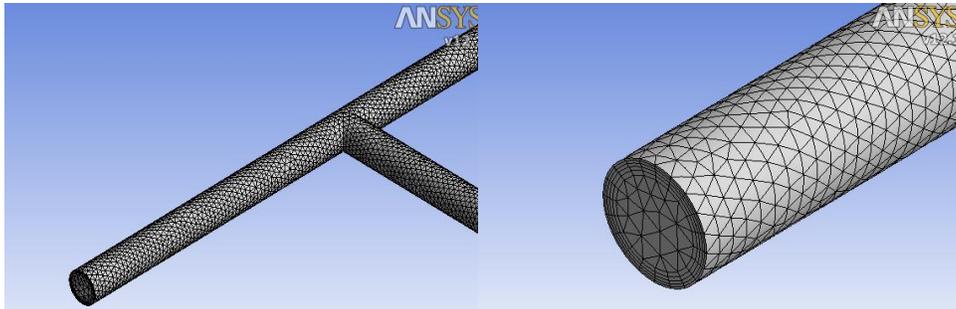


Figura 40. Dimensões dos Microreatores tipo "Y" e "T" usadas nas simulações.

Na Figura 41 apresenta-se a malha criada para o microreator



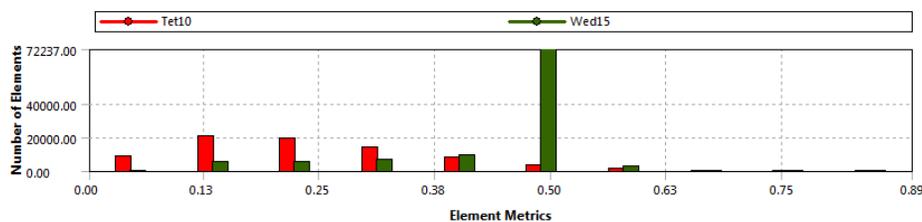
**Figura 41. Detalhe da malha criada para o microreator tipo "T".**

Pode-se observar na Tabela 8 que o índice de skewness tem um valor médio de 0.35, o que quer dizer que a malha gerada esta na faixa de boa qualidade.

**Tabela 8. Características da Malha do microreator tipo "T".**

ESTATÍSTICA	
<b>Nodos</b>	374530
<b>Elementos</b>	176184
<b>Metrica da Malha</b>	Skewness
<b>Min</b>	1,786E-03
<b>Max.</b>	0,8906
<b>Média</b>	0,3555
<b>Desvio Padrão</b>	0,1555

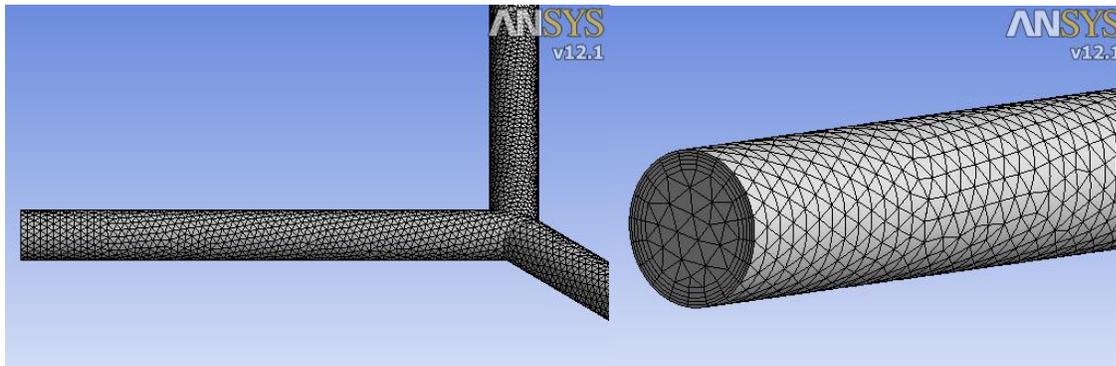
O simulador também apresenta estes resultados em forma gráfica como é mostrado na Figura 42



**Figura 42. Índice de Skewness da Malha do Microreator tipo "T".**

Pode-se observar que apesar de se ter um valor máximo do índice de skewness de 0.85, a quantidade de elementos com este valor é mínima, portanto a qualidade da malha não é alterada.

A Figura 43 apresenta a malha criada para o microreator tipo “Y”



**Figura 43. Detalhe do malhado criado para o microreator tipo “Y”.**

Pode-se observar na Tabela 9 que o índice de skewness tem um valor médio de 0,36, o que quer dizer que a malha gerada está na faixa de boa qualidade.

**Tabela 9. Características da Malha do Reator tipo “Y”.**

ESTATÍSTICA	
<b>Nodos</b>	374629
<b>Elementos</b>	175947
<b>Mesh Metric</b>	Skewness
<b>Min</b>	1,415E-03
<b>Max.</b>	0,8285
<b>Média</b>	0,3618
<b>Desvio Padrão</b>	0,1487

Na Figura 44 pode-se observar que apesar de se ter um valor máximo do índice de skewness de 0,83, a qualidade da malha continua na faixa de “boa qualidade” devido à pouca quantidade de elementos com este valor.

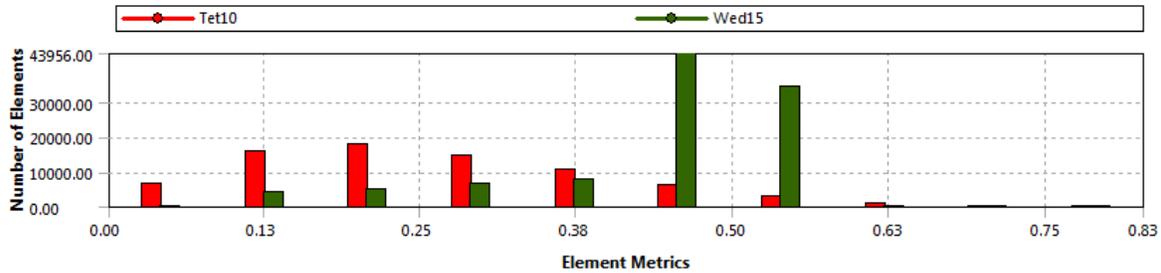


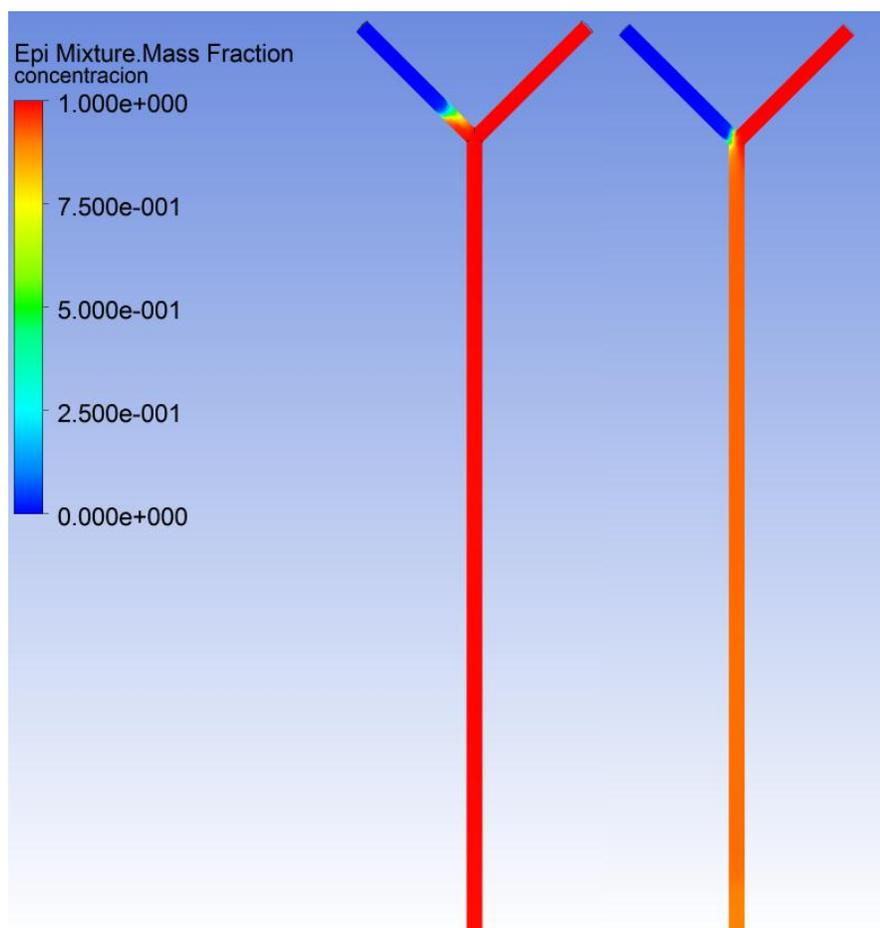
Figura 44. Índice de Skewness da Malha do Microreator tipo "Y".

## 4.6.2 Casos de Estudo

### 4.6.2.1 Reator tipo "Y"

Na Figura 45 é apresentado o contorno de fração mássica da mistura 2 para uma proporção de velocidades de 0,0705 e 1 (velocidades iguais).

Pode-se observar que para a relação de velocidades de 1 o ponto de mistura forma-se no ângulo da Y, enquanto para a relação de 0,0705, o ponto de mistura se esta formando muito antes, no canal de alimentação da mistura 1. Nos dois casos se obtém uma fração mássica constante depois de ponto de mistura.



**Figura 45. Contorno da Fração Mássica da Mistura 2 no microreator tipo “Y” para uma razão de velocidade de 0,0705 (esquerda) e 1 (direita)**

Na Figura 46 encontram-se os contornos de velocidade dentro do microreator para as duas relações de velocidade usadas. Observa-se que para a relação de 0.0705 a velocidade no canal de alimentação da mistura 1 é bem menor comparada com a velocidade da mistura 2. Quando as duas velocidades das misturas são iguais observa-se que depois do ponto de mistura se obtém uma velocidade quase constante no canal de síntese.

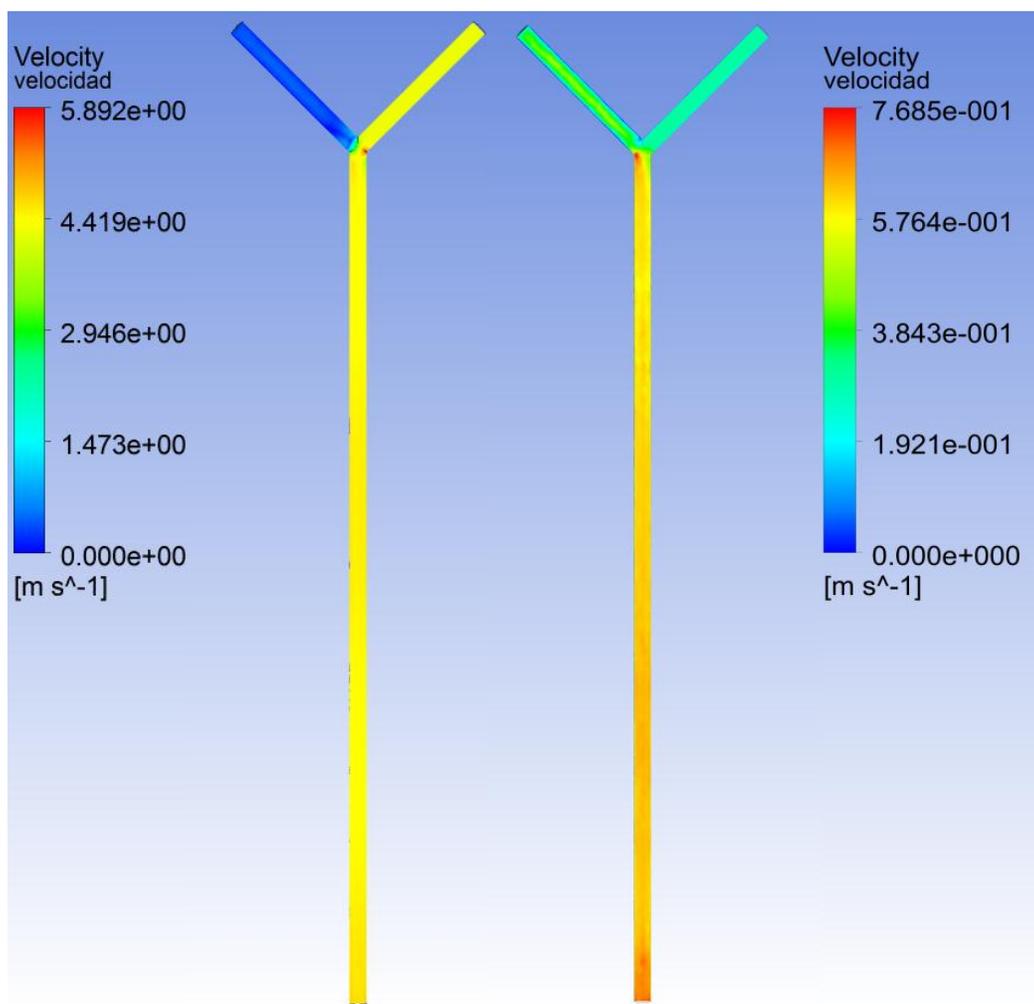


Figura 46. Contorno de velocidade no microreator tipo "Y" para uma razão de velocidade de 0.0705 (esquerda) e 1 (direita).

Analisando os contornos pode-se concluir que para a relação de velocidades de 0.0705 a grande diferença de velocidade entre os dois fluxos de alimentação faz com que a mistura 2 se comporte como um tampão impedindo o escoamento normal da mistura 1 no canal de alimentação. Em consequência, a mistura dos reagentes não vai ser homogênea ao longo do comprimento do canal de síntese.

#### 4.6.2.2 Reator tipo “T”

Na Figura 47 apresentam-se os contornos de fração mássica da mistura2

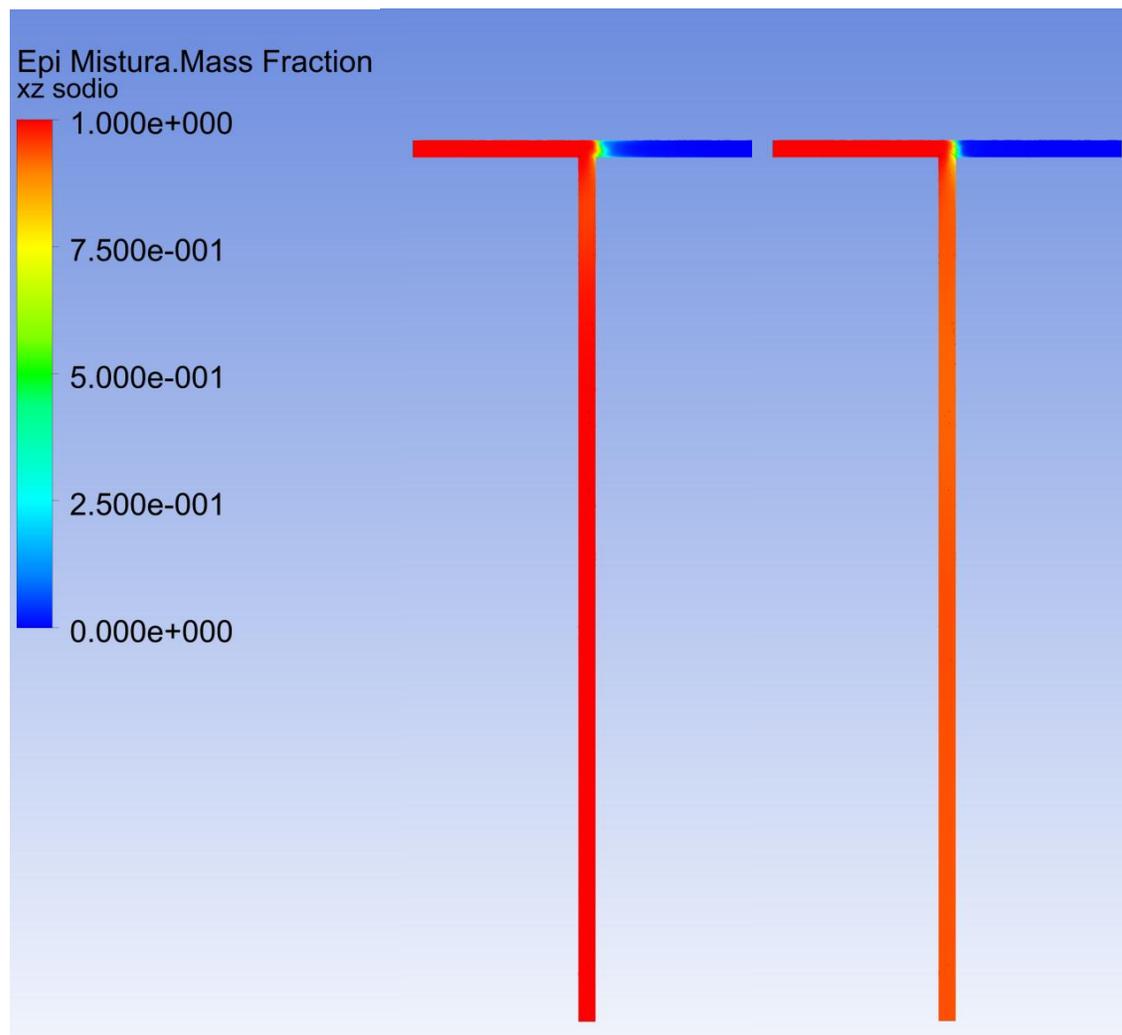


Figura 47. Contorno de fração mássica da mistura2 no microreator tipo “T” para uma razão de velocidade de 0,0705 (esquerda) e 1 (direita)

Observa-se que em os dois casos o ponto de mistura está perto da união dos canais de alimentação com o canal de síntese. Apresenta-se uma fração constante da mistura2 ao longo do canal de síntese.

Na Figura 48 mostram-se os contornos de velocidade dentro do microreator tipo “T”

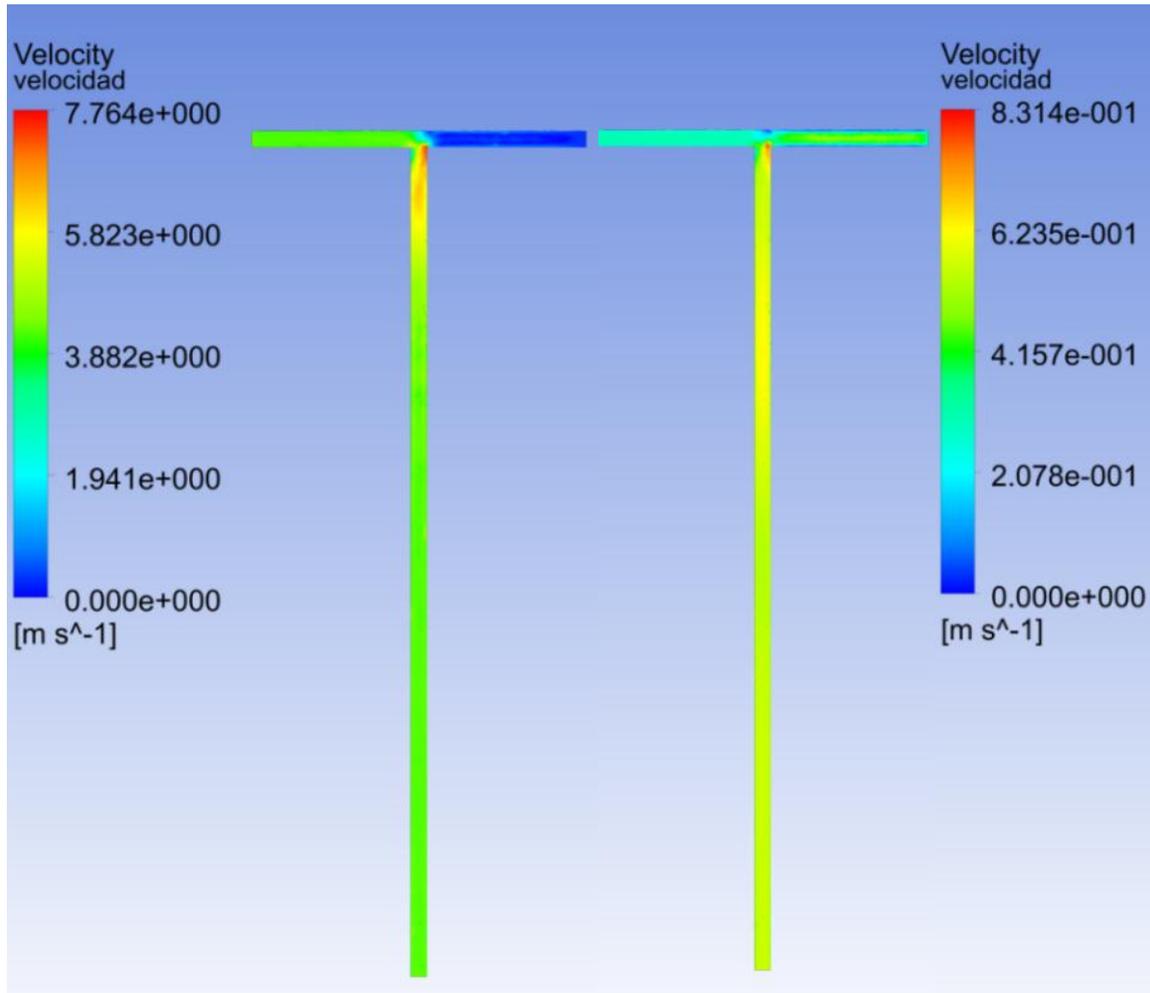


Figura 48. Contorno de velocidade dentro do microreator tipo “T”

Na Figura 48 mostram-se os contornos de velocidade dentro do microreator. Para a relação de 0,0705 a velocidade constante é atingida muito depois que quando foram usadas velocidades iguais nos fluidos de alimentação. Isto se pode dever à menor velocidade apresentada no canal de síntese no primeiro caso.

Analisando os contornos apresentados pode-se concluir que o uso da configuração tipo “T” resulta em uma boa mistura dos reagentes, independente da relação de velocidades usada. O ponto de mistura vai se formar no ponto antes de entrar na zona de síntese.

## 4.7 Síntese da Resina no Microreator

Após alguns minutos de irradiação com o laser de CO<sub>2</sub> (Figura 49), o microreator rompeu-se, impossibilitando seu uso nos seguintes testes.

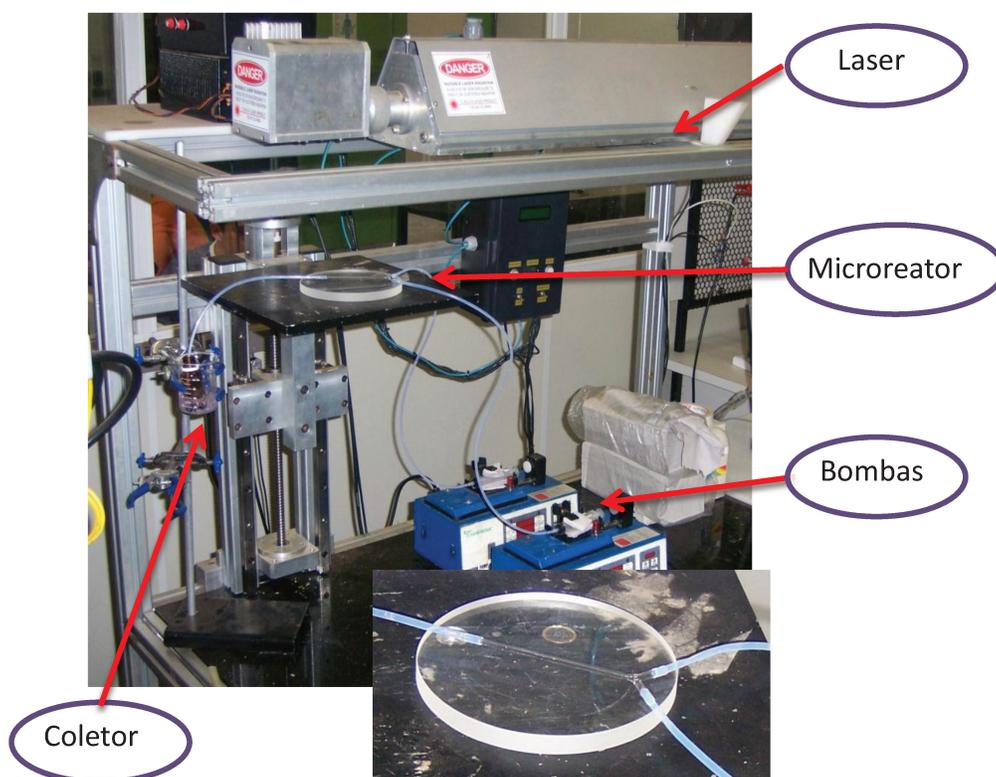
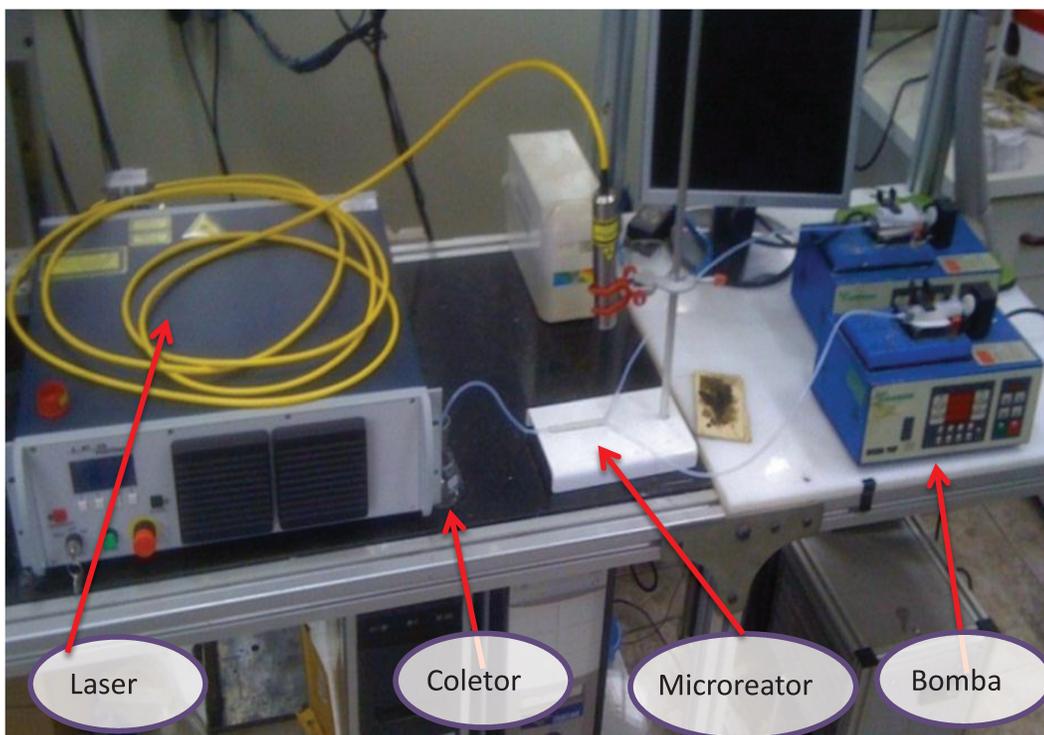


Figura 49. Montagem para a síntese da resina no microreator usando o Laser de CO<sub>2</sub>.

Além disso, o tubo do laser apresentou instabilidade operacional, sendo que a potência não se mantinha contínua durante todo o processo.

No teste com o laser de fibra Yb foi usada a montagem apresentada na

Figura 50. Com o laser de Yterbium operando em um comprimento de onda menor, obteve-se melhor eficiência no processo por não ser absorvido pelo material do microreator, e toda sua energia ser utilizada na reação, além de facilitar o acoplamento no sistema e posicionamento sobre o microreator



**Figura 50. Montagem para síntese da resina no microreator usando o laser de fibra Yb.**

O fluxo pulsado fornecido pelas bombas usadas pode ser a causa do tamponamento apresentado no canal do microreator (Figura 51), é possível que se haja apresentado uma mistura inadequada dos reagentes levando à formação de uma resina sólida.

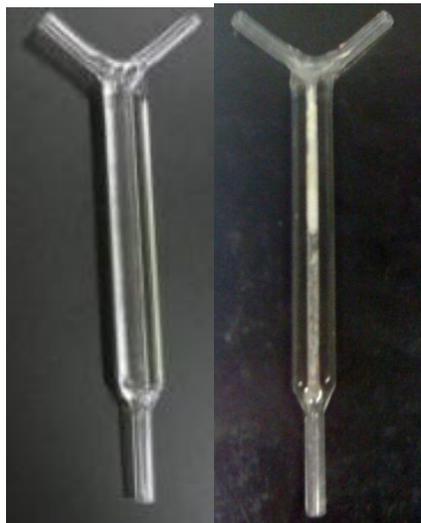
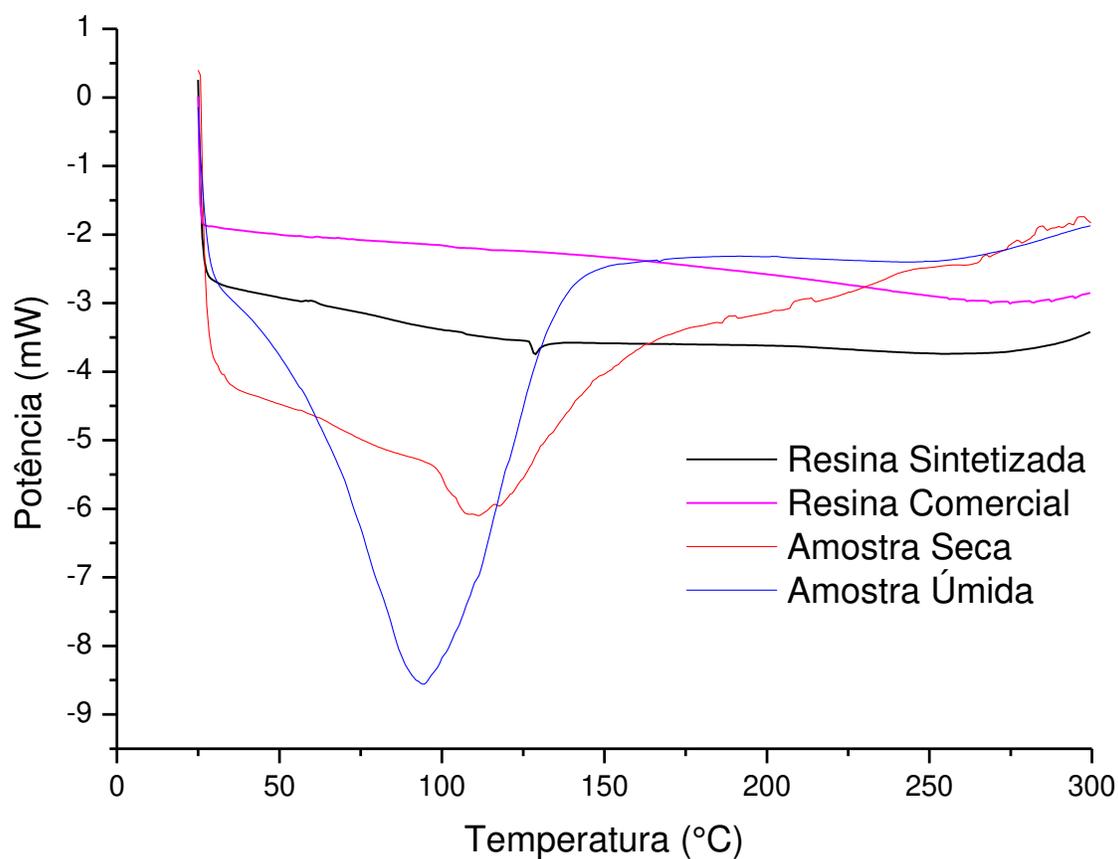


Figura 51. Tamponamento apresentado no canal de síntese do microreator (direita) em comparação com o microreator vazio (esquerda).

#### 4.7.1 Análise no DSC da resina obtida no microreator

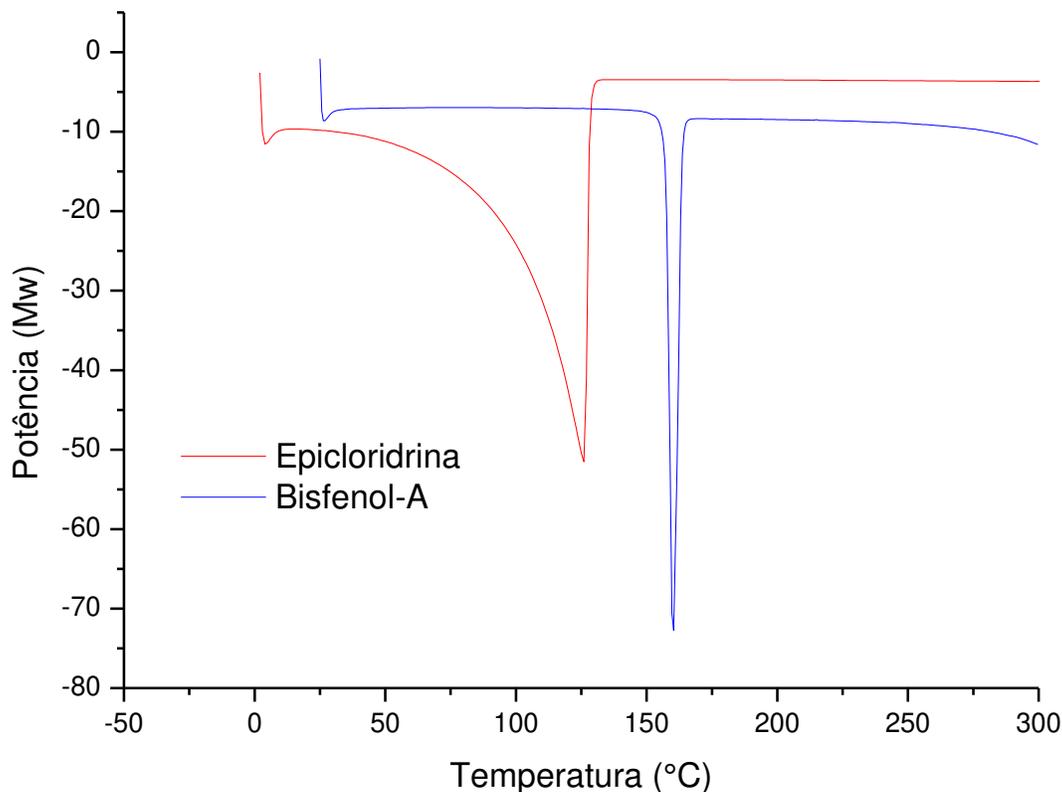
O produto obtido no microreator foi analisado no DSC fazendo uma varredura desde uma temperatura de 25°C até 300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, o fluxo de gás de purga de 45 ml/min. O gás utilizado foi nitrogênio.

Na Figura 52 foram comparados os comportamentos da resina líquida obtida no laboratório e a amostra obtida no microreator. Pode-se observar que para a resina líquida a linha obtida é praticamente constante, tanto para a resina comercial quanto a obtida no laboratório; ou seja, a resina líquida não sofre nenhuma mudança física com a mudança da temperatura.



**Figura 52. Caracterização Térmica da Resina líquida e da amostra obtida no microreator.**

Pode-se observar também que para o produto obtido no microreator se obteve um pico perto dos 100°C; isto demonstra a presença de água na amostra. Como consequência, a amostra foi secada e analisada de novo. A curva obtida para o produto seco não tem uma tendência definida, nem apresenta o mesmo comportamento da resina líquida.



**Figura 53. Caracterização Térmica dos Reagentes.**

Com o intuito de confirmar a presença de algum dos reagentes no produto obtido no microreator, epichloridrina e bisfenol A foram analisados no DSC nas mesmas condições explicadas anteriormente. Como se pode observar na Figura 53, foram obtidas curvas com picos correspondentes às temperaturas de ebulção da epichloridrina (aprox. 125 °C) e temperatura de fusão do bisfenol A (aprox. 162 °C).

Levando em conta este resultado pode-se concluir que houve reação no microreator ao não se obter curvas como as apresentadas na Figura 53, mas também não pode se afirmar que o produto obtido no microreator seja uma resina epóxi já que este não segue a mesma tendência seguida pela resina líquida

## **5. CONCLUSÕES**

### **SÍNTESE EM ESCALA LABORATORIAL**

- Foi sintetizada uma resina líquida com conteúdo epóxi  $W_{EEW} = 210$ .
- Mediante o uso da espectroscopia no infravermelho foi possível comprovar a identidade da resina epóxi sintetizada no laboratório como diglicidil éter de bisfenol A.
- Na reação de cura com DETA obtiveram-se altas conversões em tempos menores para a resina comercial em comparação com a resina sintetizada.
- O modelo cinético de segunda ordem escolhido descreve corretamente a reação de síntese da resina epóxi e as constantes cinéticas foram ajustados para as condições estabelecidas.
- Foram calculados o fator de frequência e Energia de Ativação válidos na faixa de 60 até 80°C.

### **DESIGN DO MICROREATOR**

- Nas condições testadas, o método de Prototipagem Rápida mostrou ser inapropriado para a obtenção de estruturas com dimensões menores a 2 mm, além de apresentar baixa definição nas características internas do microdispositivo com inaceitável resistência mecânica devido as altas pressões geradas dentro dos microcanais.

- Foram fabricadas duas geometrias em quartzo para o microreator, uma tipo T e outra tipo Y. A técnica usada para sua fabricação não permitiu a fabricação de geometrias mais elaboradas.

### **SIMULAÇÕES CFD**

- A grande diferença de velocidade entre os dois fluidos alimentados ao microreator tipo “Y” faz com que a mistura ocorra nos canais de alimentação dos reagentes.
- A configuração em “T” do microreator apresentou uma eficiência de mistura maior do que a configuração em “Y” para as duas relações de velocidade de alimentação testadas.

### **SÍNTESE NO MICROREATOR**

- Foram feitos testes com diferentes tipos de laser, CO<sub>2</sub> a Yterbium, operando na região espectral do infravermelho.
- O laser de CO<sub>2</sub> por operar em um comprimento de onda maior (10,6 micro) do que o laser de fibra (1,06 micro), a absorção pelo material do microreator é maior causando trincas.
- O laser de Yterbium por ser de fibra óptica facilita o acoplamento no sistema e posicionamento sobre o microreator a diferença do Laser de CO<sub>2</sub>. que por ser controlado por sistema óptico de varredura dificulta o posicionamento do feixe laser exatamente sobre o microreator

- Obteve-se melhor controle da potencia do laser pelo equipamento Yterbium, uma vez que o laser de CO<sub>2</sub> é controlado por software externo o que não garante a potência exata.
- As configurações testadas para a síntese da resina não oferecem o grau de mistura adequado fazendo que se apresentem tamponamentos nos canais de síntese.

## **6. SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- 1) Síntese da resina a partir de fontes renováveis
- 2) Provar outros materiais para a fabricação do microreator que permitam o design de geometrias mais elaboradas, porém, com maior eficiência de mistura.
- 3) Simulação em CFD para obter as melhores condições de operação do microreator para as diferentes configurações desenhadas.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Bem., D.F., *Polymer Bulding Materials*. 1989, London: Elsevier Science Publisher LTD.
2. Billmeyer, F.W., *Text Book of Polymer Science*. 3 ed. 1984, New York: John Wiley & Sons, Inc.
3. Odian, G., *Principles of Polymerization*. 3th ed. 1991, New York: John Wiley & Sons, Inc.
4. McGreavy, C., *Polymer Reaction Engineering*. 1 ed. 1994, London: Blackie Academic & Professional.
5. May, C.A., *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. 2 ed. 1988, New York: Marcel Dekker, Inc.
6. Mano, E.B. and L.C. Mendes, *Introdução a Polimeros*. 2 ed. 1999, São Paulo: Edgard Blücher LTDA.
7. Farnham, A.G., L. Schechter, and J. Wynstra, *U.S. Patent 2,943,095*. Jun. 28, 1960, Union Carbide Corporation.
8. Mark, H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Epoxy Resins*. 2004, John Wiley & Sons, Inc.
9. *Product Safety Assessment: Epichlorohydrin*. [cited 2008 Nov. 19]; Available from: <http://www.dow.com/productsafety/finder/epi.htm>.
10. Greiner., E., T. Kaelin., and K. Nakamura. *Chemical Economics Handbook, Epichlorohydrin Abstract*. Dec. 2007; Available from: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/642.3000/>.
11. *Product Safety Assessment, Bisphenol A*. 2007 [cited 2008 Nov. 20]; Available from: [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\\_007d/0901b8038007db24.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00250.pdf&fromPage=GetDoc](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_007d/0901b8038007db24.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00250.pdf&fromPage=GetDoc).
12. Greiner., E., T. Kaelin., and K. Nakamura., *Chemical Economics Handbook, Bisphenol A Abstract*. Nov. 2007.
13. Elias, H.-G., *An Introduction to Polymer Science*. 1 ed. 1997, Weinheim: VCH.
14. Mark, H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Thermosets* 2004, John Wiley & Sons, Inc.
15. Newey., H.A. and E.C. Shokal., *U.S Patent 2,575,558*. Nov. 20,1951, Shell Development Company.
16. Enikolopyan., N.S., et al., *Kinetics of Epoxide Resins Formation from Epichlorohydrin and Bisphenol-A*. *Journal of Polymer Science: Poymer Chemistry Edition*, 1982. **20**: p. 1231-1245.
17. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 2006, Massachusetts.
18. Rabinowitch, E., *Trans. Faraday Soc*, 1937. **33**: p. 1225.
19. Levenspiel, O., *Engenharia de Reações Químicas*. Vol. 1. 1983: Edgard Blucher Ltda.

20. Jungang, G., *Kinetics of Epoxy Resins Formation from Bisphenol-A, Bisphenol-S, and Epichlorohydrin*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **48**: p. 237-241.
21. Secchi, A.R. *Estimação de Parâmetros* 1997 [cited 2010 4 de Junho]; Available from: <http://www.eng.ufrgs.br/cursos/pos/MetNumII/ESTIMA.pdf>.
22. Fernandes, F.A.N., *Programacao Fortran para Engenharia*. 2003.
23. Maffra, F.A. and M. Gattass. *Uma implementação de Levenberg-Marquardt em C*. 2008 [cited 2010 4 de Junho]; Available from: [http://www.tecgraf.puc-rio.br/~mgattass/LM\\_Fabiola/LM\\_Teorica.pdf](http://www.tecgraf.puc-rio.br/~mgattass/LM_Fabiola/LM_Teorica.pdf).
24. Lourakis, M. *A Brief Description of the Levenberg-Marquardt Algorithm Implemented by levmar*. 2005 [cited 2010 04 de Junho]; Available from: <http://www.ics.forth.gr/~lourakis/levmar/levmar.pdf>.
25. Baratto, G. *Solução de Equações diferenciais Ordinarias usando Métodos Numéricos*. 2007 [cited 2010 07 Julho]; Available from: [http://www-usr.inf.ufsm.br/~gbaratto/graduacao/ELC1021/atual/textos/EDO/solucao\\_EDO\\_pelos\\_metodos\\_Euler\\_Runge-Kutta.pdf](http://www-usr.inf.ufsm.br/~gbaratto/graduacao/ELC1021/atual/textos/EDO/solucao_EDO_pelos_metodos_Euler_Runge-Kutta.pdf).
26. Brydson., J.A., *Plastics Materials*. 7 ed. 1999, Oxford: Butterworth-Heinemann.
27. Stuart, B., *Polymer Analysis*. 2003: John Willey & Sons, LTD.
28. *Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins. D1652-04*, A.S.F.T.A. MATERIALS, Editor. 2004: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.
29. Arias, E.L.M., *Cinetica de Cura del Sistema Diglicidil Eter de Bisfenol A y Dietilenotriamina: Estudio Comparativo de Diferentes Analisis Cineticos y Efecto de la Adición de Nanopartículas de Sílica en la Cinética de Cura.*, in *Facultad de Ingenieria Química*. 2007, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.
30. Greiner., E., T. Kaelin., and K. Nakamura. *Chemical Economics Handbook, Epoxy Resins Abstract*. Nov. 2007; Available from: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/580.0600/>.
31. Ku, P.L., *Epoxy Resins: Their Manufacture and Applications*. Advances in Polymer technology, 1988. **8**(1): p. 81-91.
32. Mihashi, H. and Y. Kaneko, *Intelligent Concrete with Self-healing Capability*. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2000. **25**(2): p. 557-560.
33. Wilms, D., J. Klos, and H. Frey, *Microstructured Reactors for Polymer Synthesis: A Renaissance of Continuous Flow Processes for Tailor-Made Macromolecules?* . Macromolecular Chemistry and Physics, 2008. **209**: p. 343-356.
34. Jensen, K.F., *Microreaction engineering- is small better?* Chemical Engineering Science, 2001. **56**: p. 293-303.
35. Ehrfeld, W., V. Hessel, and H. Löwe, *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. First ed. 2000, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.

36. Löwe, H. and V. Hessel, *8th International Conference on Chemical & Process Engineering*. Ischia, Italy 2007.
37. Wörz, O., et al., *Microreactors- A New Efficient Tool for Reactor Development*. Chemical Engineering & Technology, 2001. **24**: p. 138-143.
38. Hessel, V., S. Hardt, and H. Löwe, *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
39. Hessel, V., et al. *Gas/liquid microreactors for direct fluorination of aromatic compounds using elemental fluorine*. in *Microreaction Technology: 3rd International Conference on Microreaction Technology*. 2000. Berlin: Springer-Verlag.
40. Iwasaki, T. and J.-i. Yoshida, *Free Radical Polymerization in Microreactors. Significant Improvement in Molecular Weight Distribution Control*. *Macromolecules*, 2005. **38**: p. 1159-1163.
41. Beers, K.L., et al., *A New Synthetic Method for Controlled Polymerization Using a Microfluidic System*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(32): p. 9880-9881.
42. Yoshida, J.-i., et al., *Cation Pool-Initiated Controlled/Living Polymerization Using Microsystems*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(45): p. 14702.
43. Iwasaki, T., A. Nagaki, and J.-i. Yoshida, *Microsystem controlled cationic polymerization of vinyl ethers initiated by CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H*. *Chemical Communications*, 2007: p. 1263-1265.
44. Wurm, F., et al., *Carbanions on Tap – Living Anionic Polymerization in a Microstructured Reactor*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008. **209**(11): p. 1106-1114.
45. Honda, T., et al., *Controllable polymerization of N-carboxy anhydrides in a microreaction system*. *Lab on a Chip*, 2005. **5**: p. 812-818.
46. Yamaguchi, Y., et al., *Rapid Micromixing Based on Multilayer Laminar Flows*. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2004. **37**: p. 1265-1270.
47. Honda, T., et al., *Development of a Microreactor for Amino Acid Polymerization*. *Chemical Engineering & Technology*, 2005. **30**(3): p. 300-304.
48. Liu, S. and C.-h. Chang, *High Rate Convergent Synthesis and Deposition of Polyamide Dendrimers using a Continuous-Flow Microreactor*. *Chemical Engineering & Technology*, 2007. **30**(3): p. 334-340.
49. Wilms, D., et al., *Synthesis of Hyperbranched Polyglycerol in a Continuous Flow Microreactor*. *Chemical Engineering & Technology*, 2007. **30**(11): p. 1519-1524.
50. Hessel, V., et al., *Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants*. 2005, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
51. Löwe, H., et al. *Micromixing technology*. in *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology 2000*. Atlanta: AIChE Topical Conf. Proc.

52. Liang, Y., et al., *Investigation of a Novel Microreactor for Enhancing Mixing and Conversion*. Chemical Engineering Communications, 2008. **195**(7): p. 745-757.
53. Kockmann, N., M. Engler, and D. Haller, *Fluid Dynamics and Transfer Processes in Bended Microchannels*. Heat Transfer Engineering, 2005. **26**(3): p. 71-78.
54. Aubin, J., M. Ferrando, and V. Jiricny, *Current methods for characterising mixing and flow in microchannels*. Chemical Engineering Science, 2010. **65**: p. 2065-2093.
55. Kockmann, N., ed. *Advanced Micro and Nanosystems* Micro Process Engineering Vol. 5. 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
56. Nakasone Y, Yoshimoto S, and S.T. A, *Engineering Analysis with ANSYS Software*. 2006: Elsevier.
57. Madenci, E. and I. Guven, *The finite element method and applications in engineering using ANSYS*. 2006, New York: Springer.
58. Brandner, J.J., et al., *Microfabrication in Metals and Polymers*, in *Micro Process Engineering: Advanced Micro and Nanosystems*. 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
59. Mills, P.L., D.J. Quiram, and J.F. Ryley, *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions- A perspective on recent developments and emerging technologies*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**.
60. Knitter, R. and T.R. Dietrich, *Microfabrication in Ceramics and Glass*, in *Micro Process Engineering: Advanced Micro and Nanosystems*. 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
61. Knitter, R., et al., *Microfabrication of ceramic microreactor*. Microsystems Technologies 7, 2001: p. 85-91.
62. Martinez, E.L., *Desenvolvimento e Avaliação de Microreatores: Aplicação para Produção de Biodiesel*. 2010, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP): Campinas.
63. Dubey, A.K. and V. Yadava, *Laser beam machining—A review* International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2007. **48**(609-628).
64. Majumdar, J.D. and I. Manna, *Laser processing of materials*. Sadhana, 2003. **28**: p. 495-562.
65. Paschotta, R. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. [cited 2010 16 Setembro]; Available from: [www.rp-photonics.com/fiber\\_lasers.html](http://www.rp-photonics.com/fiber_lasers.html).
66. Griffin, L.H., Pasadena, and J.H. Long, *US Patent 2,848,435*. Aug. 19, 1958, Shell Development Company.
67. Poisson, N., G. Lachenal, and H. Sautereau, *Near- and mid- infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system*. Vibrational Spectroscopy, 1996. **12**: p. 237-247.
68. Musto, P., et al., *The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy*. Polymer, 2000. **41**.

69. Romão, B.M.V., et al., *Aplicação de FT-MIR e FT-NIR ao Estudo de Reação de Cura de Sistemas Epoxídicos*. Polimeros: Ciencia e Tecnologia, 2004. **14**(3): p. 142-149.