

## DOS PRIMEIROS AOS SEGUNDOS DOZE PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

Adélio A. S. C. Machado

Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, R. Campo Alegre, 687, Porto 4169-007, Portugal

## A influência da escala na dissipação de calor em reatores

A dissipação de calor depende fortemente da escala, pelo que as situações laboratorial e industrial podem ser completamente diferentes – este é um aspeto frequentemente ignorado no ensino da química académica, pelo que vai ser abordado brevemente a seguir.<sup>12</sup>

A quantidade de calor produzida numa reação química por unidade de tempo,  $Q_R$  (kJ/s), é dada por

$$Q_R = \Delta H \nu V$$

em que  $\Delta H$  é o calor de reação (expresso, por exemplo, em kJ/mol de avanço),  $\nu$  (mol/s dm<sup>3</sup>) a velocidade da reação e  $V$  (dm<sup>3</sup>) o volume do balão ou reator, ou, mais precisamente, do meio de reação. A expressão mostra que o calor libertado pela reação é proporcional ao volume, isto é, ao cubo da dimensão linear,  $Q_R \propto L^3$  (o sinal  $\propto$  designa proporcionalidade direta).

Por sua vez, a quantidade de calor transferida para o exterior através da parede do recipiente por unidade de tempo,  $Q_T$  (kJ/s ou kW), é

$$Q_T = U A \Delta T$$

em que  $U$  (kJ/dm<sup>2</sup> °C) é o coeficiente de transferência de calor,  $A$  (dm<sup>2</sup>) a área da superfície da “parede” através da qual ocorre a transferência e  $\Delta T$  (°C) a diferença de temperatura entre o meio de reação (onde é gerado o calor) e o meio de arrefecimento exterior à parede de transferência (para onde o calor é transferido). O calor transferido é proporcional à área de transferência, isto é, ao quadrado da dimensão linear,  $Q_T \propto L^2$ .

Admitindo que as outras variáveis se mantêm, quando se aumenta a escala do reator, a razão  $Q_T/Q_R$  diminui rapidamente, linearmente com o inverso da dimensão linear (passe o pleonasma!), já que  $(Q_T/Q_R) \propto (A/V) \propto (1/L)$ . Por exemplo, considerando balões de vidro esféricos, para um balão vulgar de volume  $V = 1$  L, o raio é  $R = 0,62$  dm e a razão área/volume é  $A/V = 4,8$  dm<sup>2</sup>/L. Para um balão com  $V = 100$  L,  $R = 2,88$  dm e  $A/V = 1,01$  dm<sup>2</sup>/L (balões deste nível de

dimensão são vulgarmente usados como reatores de carga na química industrial de produtos finos, embora sejam muitas vezes feitos de aço inoxidável, cujo coeficiente de transferência  $U$  é superior ao do vidro, proporcionando melhor transferência de calor). Para um reator industrial de grande capacidade, com  $V = 10.000$  L,  $R = 13,3$  dm e  $A/V = 0,233$  dm<sup>2</sup>/L (este caso é irrealista porque os reatores industriais com este nível de capacidade não são esféricos). Estes valores mostram como a razão área/volume diminui rapidamente com o aumento de dimensão linear – cerca de 20 vezes quando se passa do balão laboratorial de 1 L para o reator industrial de 10.000 L. Como o calor gerado depende do volume, mas a capacidade de transferir calor para o exterior depende da área, o aumento de dimensão dificulta a transferência de calor – e favorece o aquecimento, o que pode afetar as métricas de massa da reação (conversões, seletividades, etc., em suma, a produtividade).

Antes de concluir, faz-se notar, que na situação oposta à anterior em que se tem de aquecer um reator, o aumento de escala, ao diminuir a razão  $A/V$ , embora esta imponha limitações ao fornecimento de calor, restringe as perdas de calor do reator aquecido para o exterior – neste caso, o aumento de escala aporta um *bónus*, ao passo que na dissipação de calor implica um *castigo*. Este caso mostra como a Química, já de si complexa, pode ficar ainda mais complexa quando as operações físicas têm importância – algo que os químicos académicos esquecem frequentemente.

O Quadro 1S amplia o Quadro 1 do artigo, com o mesmo título, incluindo as relações que foram classificadas como fracas (identificadas aqui por ◀f▶) e foram representadas na Figura 4 por linhas finas. Para comodidade do leitor, foram repetidas neste quadro, embora de forma simplificada, as relações fortes (◀F▶) listadas no Quadro 1 do artigo. Como se refere neste, a classificação entre fortes e fracas é algo subjetiva, já que presumivelmente dependerá da formação e campo de atividade em química do agente classificador; também não se garante que a lista seja exaustiva.

## Quadro 1S. Relações entre os primeiros e os segundos 12 princípios da QV

1. PREVENÇÃO DE RESÍDUOS ◀▶...
... ◀F▶ 13. Identificação e quantificação de coprodutos A prevenção de coprodutos das reações de síntese... exige atenção à sua formação, nomeadamente para permitir prever, à partida do escalamento, a quantidade destes resíduos, inevitáveis porque estequiométricos, e procurar a sua minimização por alteração da via de síntese
... ◀f▶ 19. Visualização das reações sob a perspetiva dos engenheiros químicos A prevenção de resíduos... merece também atenção no escalamento, sendo por isso importante visualizar a realização das reações do processo na perspetiva do engenheiro químico
... ◀F▶ 20. Consideração da globalidade do processo industrial A prevenção de resíduos... passa por considerar o processo industrial em globo para definir a via de síntese (reações requeridas, condições de realização, etc.) adequada à sua minimização
... ◀f▶ 23. Identificar incompatibilidades entre segurança e minimização de resíduos A prevenção de resíduos... pode ser limitada pelas incompatibilidades entre segurança e resíduos quando se passa da escala laboratorial para a industrial
... ◀F▶ 24. Monitorização, registo e minimização do resíduos A minimização dos resíduos no processo industrial... é facilitada pela aquisição de conhecimento sobre eles no laboratório e seu registo, com esforço simultâneo para conseguir a respetiva minimização

## Quadro 1S. continuação

<p>2. ECONOMIA ATÔMICA ◀▶ ...</p> <p>... ◀F▶ 13. Identificação e quantificação de coprodutos A maximização da economia atômica... exige a minimização da perda de átomos, o que passa por dar atenção aos coprodutos</p> <p>... ◀F▶ 14. Obtenção de seletividades, produtividades, etc. A maximização da economia atômica... passa por obter valores de variadas métricas informativas sobre o destino dos átomos aportados pelos reagentes</p> <p>... ◀F▶ 15. Estabelecimento de balanços materiais (BM) completos A avaliação da precisão (e confiança no valor) da economia atômica... é proporcionada por BM completos realizados a partir dos caudais e composições das entradas e saídas</p> <p>... ◀f▶ 16. Determinação das perdas de catalisadores e solventes A maximização da utilização dos átomos... passa pela minimização das perdas de catalisadores e de solventes</p> <p>... ◀f▶ 19. Visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos A maximização da economia atômica... tem também de ser considerada no escalamento, sendo por isso importante visualizar a realização das reações no processo na perspectiva do engenheiro químico</p> <p>... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A maximização da economia atômica... é um fator importante para a sustentabilidade global do processo</p>
<p>3. SÍNTESES MENOS PERIGOSAS ◀▶ ...</p> <p>... ◀F▶ 20. Consideração da globalidade do processo industrial A obtenção de benignidade... passa por considerar o processo industrial em globo para procurar uma via de síntese adequada para concretizar a minimização da perigosidade</p> <p>... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A utilização de reações e substâncias intrinsecamente mais seguras... é importante para proporcionar a sustentabilidade global do processo</p> <p>... ◀f▶ 23. Identificar incompatibilidades entre segurança e minimização de resíduos O uso de reações menos perigosas... diminui as incompatibilidades entre segurança e resíduos quando se passa da escala laboratorial para a industrial</p>
<p>4. PLANIFICAÇÃO MOLECULAR DE PRODUTOS MAIS SEGUROS ◀▶ ...</p> <p>... ◀f▶ 17. Investigação da energética básica do processo O êxito da planificação molecular de produtos mais seguros... deve ser comprovada pelo estudo da energética das reações da via de síntese</p> <p>... ◀f▶ 20. Consideração da globalidade do processo industrial A planificação molecular de produtos mais seguros... tem implicações quanto à globalidade do processo industrial, já que permite a sua simplificação</p> <p>... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A planificação molecular de produtos mais seguros... facilita a sustentabilidade global do processo</p>
<p>5. SOLVENTES E SUBSTÂNCIAS AUXILIARES MAIS SEGURAS ◀▶ ...</p> <p>... ◀F▶ 20. Consideração da globalidade do processo industrial A minimização do uso dos solventes e substâncias auxiliares e maximização da respetiva segurança... passam por escrutinar o processo industrial em globo</p> <p>... ◀f▶ 23. Identificar incompatibilidades entre segurança e minimização de resíduos O uso de solventes, etc., mais seguros... diminui as incompatibilidades entre segurança e resíduos quando se passa da escala laboratorial para a industrial</p> <p>... ◀f▶ 24. Monitorização, registo e minimização do resíduos A minimização do uso dos solventes e substâncias auxiliares (e maximização da segurança)... é facilitada pela aquisição de conhecimento sobre eles no laboratório e seu registo, com esforço simultâneo para a conseguir</p>
<p>6. PLANIFICAÇÃO PARA A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA ◀▶ ...</p> <p>... ◀F▶ 17. Investigação da energética básica do processo A obtenção de eficiência energética... exige o conhecimento da energética básica (entalpia) das reações para permitir a planificação do processo com vista à recuperação de calor e minimização do dispêndio de energia</p> <p>... ◀f▶ 18. Consideração das limitações de transferência de calor A obtenção de eficiência energética... exige que se ultrapassem eficazmente as limitações na transferência de calor</p> <p>... ◀f▶ 19. Visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos A obtenção de eficiência energética... passa por dar atenção à energia no escalamento, sendo importante discutir as operações de transferência de calor com os engenheiros químicos</p> <p>... ◀F▶ 20. Consideração da globalidade do processo industrial A maximização da eficiência energética... passa por considerar o processo industrial em globo para explorar oportunidades de minimizar o dispêndio e maximizar a recuperação de calor</p> <p>... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A maximização da eficiência energética... é um fator importante para a sustentabilidade global do processo</p> <p>... ◀f▶ 22. Quantificação e minimização do uso de “utilidades” A maximização da eficiência energética... é facilitada pelo conhecimento quantitativo sobre o consumo de energia com as “utilidades” que puder ser obtido no laboratório e seu registo</p>

**Quadro 1S.** continuação

7. USO DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS ◀▶ ...
... ◀f▶ 19. Visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos A exequibilidade de usar matérias-primas renováveis...tem de ser comprovada no escalamento, sendo por isso importante discutir as alternativas com os engenheiros químicos
... ◀f▶ 20. Consideração da globalidade do processo industrial A escolha de matérias-primas renováveis... passa por considerar o processo industrial em globo para explorar oportunidades de este ser montado com reagentes de origem renovável
... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A utilização de matérias-primas renováveis... é um fator importante para a sustentabilidade global do processo
8. REDUÇÃO DAS DERIVATIZAÇÕES
... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A redução das derivatizações...simplifica o processo, contribuindo para a sua sustentabilidade
9. PREFERÊNCIA POR REAÇÕES CATALÍTICAS ◀▶ ...
... ◀F▶ 14. Obtenção de seletividades, produtividades, etc A avaliação da eficiência de reações catalíticas...tem de ser comprovada por valores da seletividades e métricas de produtividade
... ◀F▶ 16. Determinação das perdas de catalisadores e solventes A performance de reações catalíticas...tem de ser comprovada pela determinação das perdas de catalisadores
... ◀f▶ 19. Visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos A utilização de reações catalíticas...implica requisitos adequados no <i>design</i> dos reatores, devendo ser objeto de discussão com os engenheiros químicos
10. PLANIFICAÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO ◀▶ ...
... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A planificação para a degradação dos coprodutos...pode facilitar a sustentabilidade global do processo
11. ANÁLISE PARA A PREVENÇÃO DA POLUIÇÃO EM TEMPO REAL ◀▶ ...
... ◀F▶ 19. Visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos A análise para a prevenção da poluição em tempo real...está envolvida no controlo do processo industrial, uma das tarefas da responsabilidade dos engenheiros químicos
... ◀f▶ 21. Desenvolvimento de medidas para a sustentabilidade do processo A análise para a prevenção da poluição em tempo real... permite um melhor controlo do processo e deve ser conjugada com o estabelecimento de medidas da respetiva sustentabilidade
... ◀F▶ 24. Monitorização, registo e minimização dos resíduos A análise para a prevenção da poluição em tempo real... pode ser facilitada pela aquisição de conhecimento e seu registo, no laboratório, sobre os poluentes e resíduos
12. MAIS SEGURANÇA INERENTE QUANTO A ACIDENTES ◀▶ ...
... ◀F▶ 17. Investigação da energética básica do processo A obtenção de segurança inerente ...exige o conhecimento da energética básica das reações da via de síntese para permitir a prevenção de acidentes decorrentes da libertação de calor
... ◀f▶ 19. Visualização das reações sob a perspectiva dos engenheiros químicos A obtenção de segurança inerente... é conseguida ao longo do desenvolvimento do processo, sendo importante usar a postura dos engenheiros químicos quanto a segurança
... ◀F▶ 23. Identificar incompatibilidades entre segurança e minimização de resíduos A obtenção de segurança inerente... pode significar a necessidade de operar fora das condições ótimas e exigir sacrifícios quanto à minimização de resíduos