

EXPLOSÕES (parte 2)

A.Starkie e P.E.Pascon

Diversos, e as vezes inusitados, são os fatores que podem levar ao descontrole de uma reação química, e com isso a uma seqüência indesejável: sobre-pressurização do reator, explosão e/ou ruptura de partes componentes, perda de contenção, emissão de materiais tóxicos ou inflamáveis, fogo ou explosões subsequentes, destruição das instalações ao redor, e até a destruição de instalações inteiras. A tecnologia de um determinado processo deveria ser suficientemente abrangente e abordar estes fatores, de forma que a planta seja concebida e operada em bases seguras.

Introdução

As alterações de estrutura química que ocorrem com as matérias-primas durante a reação de fabricação de um produto normalmente envolvem a evolução ou absorção de calor, caracterizando o que tradicionalmente conhecemos por processos exotérmicos ou endotérmicos.

Os processos exotérmicos, particularmente, são uma grande preocupação na indústria de processos. Se o calor gerado em tais processos não puder ser liberado de forma eficaz e permanecer na massa reacional, poderá representar um perigo para a operação, elevando a temperatura da massa reacional e conseqüentemente a taxa de reação. Se o vaso não estiver corretamente projetado ou protegido, esta reação acelerada resultará numa sobrepressurização do equipamento, com possível perda de contenção e liberação tóxica devido à ebulição violenta e/ou geração rápida de gás. Além disso, caso a reação saia de controle, as temperaturas elevadas atingidas poderiam também iniciar reações secundárias, competidoras, tais como decomposições térmicas, as quais aumentariam ainda mais o perigo.

Para a especificação de um processo seguro é necessário conduzirmos uma avaliação prévia dos perigos desta reação química, o que muitas vezes requer testes experimentais.

O objetivo de qualquer estudo e análise de perigos é determinar os limites seguros das condições de trabalho e definir uma base para operação segura. Para que isto seja alcançado, é necessário entender como o processo pode se desviar por um período de tempo, resultando numa reação descontrolada. O desvio mais óbvio é que o resfriamento disponível na planta seja insuficiente. Entretanto, há outros

desvios de processo que podem resultar numa reação fora de controle. Um deles é a falta de compreensão da cinética do processo desejado. Caso a reação desejada seja conduzida numa temperatura muito baixa, existe então a possibilidade de um acúmulo de matérias-primas não reagidas como resultado da conversão de um processo "semi-batch" para uma reação "en-masse" e seus perigos intrínsecos. Um resumo dos diferentes tipos de desvios de processo causando reações descontroladas para reatores tipo batelada é mostrada na figura (1).

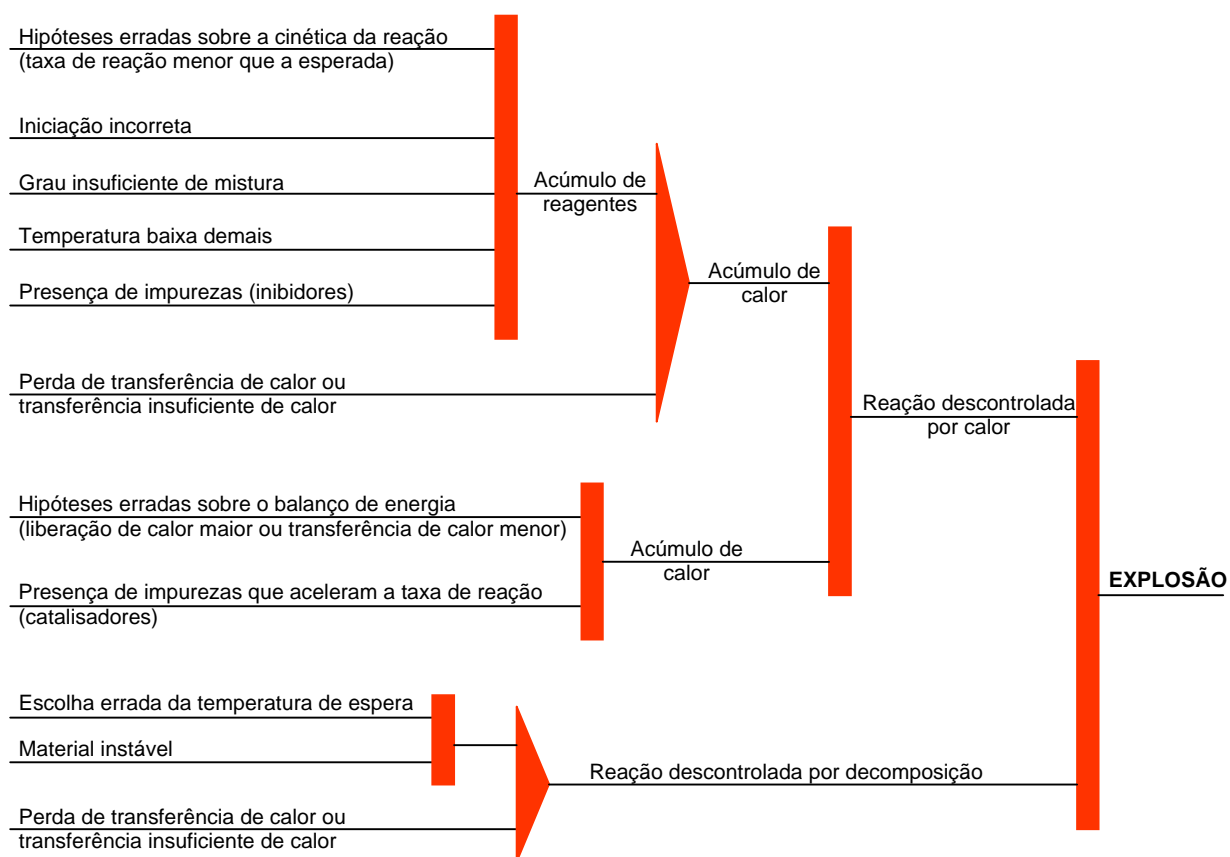
Procedimento de avaliação

O procedimento de avaliação visa principalmente definir as bases para uma operação segura. Isto é, um protocolo de operação que garante que o processo está suficientemente entendido e que as condições que podem permitir uma reação fora de controle nunca sejam alcançadas.

Entretanto, muito embora esta seja a opção mais desejável ela nem sempre é possível e a abordagem mais comum é minimizar a possibilidade de uma reação fora de controle, e paralelamente projetar e incorporar certas medidas de proteção para o caso dela vir a ocorrer, garantindo que a reação vai se dar com o mínimo de conseqüências.

Tal abordagem normalmente envolverá a provisão de controle de processos para minimizar a probabilidade de uma reação fora de controle e a incorporação de uma medida de segurança secundária, tais como resfriamento de impacto ou "venting".

Fig. (1) - Árvore de falha mostrando as possíveis contribuições para uma reação descontrolada



Logicamente, o caso envolve um extensivo programa de teste objetivando estabelecer os dados com os quais tal projeto e decisões de operação poderão ser feitas.

Avaliação inicial de laboratório

Durante o estágio experimental do desenvolvimento de um processo é necessário assegurar que os trabalhos possam ser conduzidos numa escala pequena e sem risco para os funcionários. Uma seleção inicial deveria ser conduzida para avaliar o risco resultante de uma possível deflagração ou detonação. Técnicas de gabinete, tais como calcular o balanço de oxigênio, caso a molécula contenha um grupo oxidante, ou usar software especializado tais como CHETAH, baseado no método de Benson para contribuição de grupos reativos, possibilitarão uma predição inicial. Se tal investigação sugerir que existe a possibilidade dos fenômenos de detonação ou deflagração estarem presentes, então testes formais explosividade serão necessários.

Além das atividades de desenvolvimento em escala

de laboratório propriamente ditas, poderá ser conveniente conduzir um estudo mais detalhado dos perigos de reatividade associados com o processo desejado. Isto pode ser chamado caracterização da reação e fornecerá dados referentes não apenas aos perigos de instabilidade, mas também dados de calor de reação e taxa de liberação de calor. Quanto mais cedo tais testes forem conduzidos mais seguro estará sendo este desenvolvimento. Poderíamos eventualmente verificar, por exemplo, que um certo estágio de processo é tão perigoso que pode não ser uma boa idéia levar seu “scale-up” adiante, exigindo então um re-projeto da rota sintética proposta. É muito melhor introduzir esta mudança enquanto o processo ainda está no laboratório, do que por ocasião da planta já construída.

Inicialmente os testes podem ser feitos em pequena escala proporcionando uma seleção térmica rápida das matérias primas, intermediários de reação, produtos finais e fluxos de resíduos para identificar qualquer potencial para instabilidade térmica e para geração de gás. O tipo de teste empregado dependerá do fluxo do processo sendo investigado; entretanto, dentro das devidas restrições de

segurança, quanto maior for a escala de teste mais confiável será o resultado. Tais testes incluirão calorimetria por escaneamento diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA) ou o teste em tubo Carius com 10 g. O tipo de dado e o tipo de amostra testada estão sumarizados na tabela (1).

Entretanto estes testes seletivos, dado o ambiente nos quais eles são conduzidos, podem não ser

suficientemente sensíveis para extrapolar os dados para a operação em escala industrial e consequentemente fornecerão apenas uma indicação preliminar de qualquer perigo. Por ocasião do “scale-up”, a definição de uma base de segurança irá requerer estudos mais profundo empregando métodos de teste que reproduzirão diretamente o ambiente de manufatura.

Tab. (1) - Uso de testes seletivos na avaliação dos perigos de reações químicas

tipo de amostra	dado gerado
a- matérias-primas; b- intermediários de reação, ou seja, materiais dos diferentes estágios da rota de fabricação; c- produtos finais; d- fluxos de resíduos; e- resíduos de destilação; f- amostras sintéticas simuladas; g- possíveis desvios de processo, tais como carga incorreta de reagentes.	Uma indicação preliminar de: 1- possibilidade de decomposição térmica; 2- quantidade e taxa de calor liberado; 3- evolução de gás; 4- efeito de estocagem prolongada em elevadas temperaturas, ou seja, possibilidade de auto-catálise; 5- possibilidade de deflagração.

Caracterização da reação

Para um processo químico exotérmico a taxa de evolução de calor aumenta exponencialmente em relação a temperatura da massa reacional, como estabelecido pela teoria cinética de Arrhenius; entretanto a capacidade de resfriamento de uma planta química aumenta apenas linearmente em relação a temperatura.

Para definirmos a base de segurança de forma abrangente torna-se necessário alcançar um entendimento do processo desejado. Tal caracterização requer a geração de dados relativos aos diferentes estágios do processo, principalmente relacionados ao calor da reação e a taxa de liberação de calor. Tais dados normalmente serão fornecidos por um calorímetro de fluxo isotérmico tal como o “Mettler RC1”. A tabela (2) fornece uma lista dos dados normalmente necessários.

Baseado nos dados gerados por este programa experimental, o protocolo de uma operação segura pode ser definido. Estes fatores possibilitarão a minimização de inventários de produtos perigosos, a especificação dos meios de aquecimento que garantirão que temperaturas perigosas não serão

atingidas, especificação das vazões para adição das matérias-primas envolvidas em etapas altamente exotérmicas e a especificação de solventes de reação com baixa taxa de ebulição para minimizar a chance de atingirmos temperaturas elevadas.

Tab. (2) -Dados para caracterização do processo

dados térmicos necessários
a- calor de reação; b- taxa de produção de calor; c- capacidade calorífica da massa reacional nos diversos estágios de processo; d- taxa de geração de gás; e- propriedades de transferência de calor da massa reacional; f- cinética da reação; g- fatores que afetam as condições de operação ótimas, como pH, concentração de catalisadores, temperatura da reação, etc...; h- efeitos de desvios básicos de processo, tais como carga errada

Caracterização de uma reação fora de controle

A caracterização descrita acima fornece apenas informações que minimizam a possibilidade de uma explosão e conseqüente perda de contenção. Como parte da estratégia de avaliação também é necessário uma caracterização do processo indesejável ou descontrole térmico. Isto será necessariamente conduzindo empregando técnicas experimentais que simulam a inércia térmica e as características de perda de calor encontradas na escala de produção.

Esta parte da avaliação experimental poderá ser conduzida usando calorímetros adiabáticos tais como o calorímetro adiabático DEWAR ou calorímetro de taxa acelerada, e deve ser capaz de simular não apenas as características térmicas da planta de processos proposta, mas também os desvios de processo que podem iniciar o descontrole - o que conhecemos por cenário do pior caso.

A identificação do cenário de pior caso normalmente será conduzida como parte da avaliação de segurança de processos. Tais situações podem decorrer, por exemplo, de uma perda de resfriamento devido falha de energia numa etapa crítica ou perda de controle na taxa de adição devido a uma falha de válvula. Todos eles contribuirão como fatores causais descritos na figura (1).

O caminho de uma reação em descontrole envolverá tanto a perda de controle da reação desejada propriamente dita como os efeitos resultantes de qualquer reação de decomposição secundária, que se iniciam em temperaturas elevadas. A simulação direta de tais situações, usando técnicas calorimétricas adiabáticas, bem como a simulação da cinética do cenário de pior caso são requisitos na caracterização da reação fora de controle, e conseqüentemente na definição correta das bases de segurança.

Conclusão

A implementação de um procedimento de avaliação para especificar corretamente uma base de segurança para uma operação lucrativa e segura de

um processo químico é uma tarefa complexa, envolvendo a interação de número de variáveis diferentes que podem ser específicas do processo ou relacionadas com as características da planta. Para que isso seja alcançado com sucesso, devemos estar baseados em evidências experimentais. A implementação do programa experimental, particularmente em relação à técnica experimental correta, deve ser conduzido na época correta durante um programa de desenvolvimento.

Desde que os testes certos sejam conduzidos na ocasião certa será possível alcançar o resultado mais desejável de um programa de P & D - um processo de manufatura intrinsecamente seguro.

Autores:

A. Starkie é o chefe do laboratório de avaliação de reações químicas da Chilworth Technology, empresa baseada em Southampton - U.K. Suas áreas de especialização incluem o desenvolvimento de programas experimentais para identificação e avaliação de perigos em reações químicas, e em particular no projeto de sistemas de alívio usando as técnicas do DIERS.

P. E. Pascon, Eng. Químico, faz parte da equipe profissional da **Processos - Soluções de Engenharia**, empresa especializada nas disciplinas de segurança de processos, prevenção de perdas e proteção ambiental (www.processos.eng.br / processos@processos.eng.br)

Referências :

- 1- Chemical Reaction Hazards : A Guide to Safety
J. Barton and R. Rogers
2nd edition – IChemE – Rugby – U.K. – 1997
- 2- Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards
P. Urben and L. Bretherick
6th edition – AIChE – New York– U.S.A.–1999
- 3- Chemical Risk Analysis : A Practical Handbook
B. Martel
1st edition - Penton Press - Paris - France - 2000